

Elektrokemijska sinteza nanokompozita grafen/vodljivi polimer i njegova primjena u superkondenzatorima

Ljubek, Gabrijela

Doctoral thesis / Disertacija

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:944417>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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





University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Gabrijela Ljubek

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF GRAPHENE /
CONDUCTING POLYMER NANOCOMPOSITE AND
ITS APPLICATION IN SUPERCAPACITORS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2021.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Gabrijela Ljubek

**ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA NANOKOMPOZITA
GRAFEN / VODLJIVI POLIMER I NJEGOVA
PRIMJENA U SUPERKONDENZATORIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Prof. dr. sc. Palma Orlović-Leko

Zagreb, 2021.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Gabrijela Ljubek

**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF GRAPHENE /
CONDUCTING POLYMER NANOCOMPOSITE AND
ITS APPLICATION IN SUPERCAPACITORS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Assoc. Prof. Marijana Kraljić Roković, Ph. D.
Prof. Palma Orlović-Leko, Ph. D.

Zagreb, 2021.

Bibliografski podaci:

| | |
|--------------------------------|---|
| UDK: | 544.65:621.319.4:620.3(043.3) |
| Znanstveno područje: | tehničke znanosti |
| Znanstveno polje: | temeljne tehničke znanosti |
| Znanstvena grana: | materijali |
| Institucija: | Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju |
| Voditeljice rada: | izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu prof. dr. sc. Palma Orlović-Leko, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu |
| Broj stranica: | 198 |
| Broj slika: | 136 |
| Broj tablica: | 13 |
| Broj literaturnih referencija: | 228 |
| Datum obrane: | 29. listopada 2021. |
| Sastav povjerenstva za obranu: | 1. Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2. Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 3. Dr. sc. Željka Petrović, viša znanstvena suradnica, Institut Ruđer Bošković, Zagreb |

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;
Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 27. travnja 2017. te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu 11. srpnja 2017.

Zahvala

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković što me je uvela u svijet elektrokemije, strpljivo učila i stručno savjetovala. Hvala joj što je vjerovala u mene i bila podrška u svim životnim izazovima. Zahvaljujem mentorici Palmi Orlović-Leko na poticaju, stručnim i mudrim savjetima te razgovorima koji su me uvijek poticali na razmišljanje.

Zahvaljujem članovima Povjerenstva prof. dr. sc. Zoranu Mandiću, prof. dr. sc. Zlati Hrnjak – Murgić i dr. sc. Željki Petrović na korisnim prijedlozima i raspravama.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić, dr. sc. Zani Hajdari Gretić i Dajani Mikić, mag. appl. chem. na SEM snimkama. Hvala prof. dr. sc. Tajani Begović s Prirodoslovno – matematičkog fakulteta na DLS snimkama i znanstvenicima s Instituta za fiziku dr. sc. Davoru Čapeti i dr. sc. Ivi Šrut Rakić na AFM i RAMAN mjerenjima.

Zahvaljujem svim kolegama Zavoda za elektrokemiju na prijateljstvu, podršci i ugodnoj atmosferi tijekom rada, posebno Suzani, Ekatarini, Dajani, Jozefini, Denisu i Renati.

Zahvaljujem djelatnicama Zavoda za kemiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta na velikodušnoj podršci, prof. dr. sc. Frankici Kapor te kolegicama dr. sc. Gordani Bilić i Marini Samardžiji, mag. ing. cheming.

Posebno zahvaljujem obitelji koja mi je bila velika potpora tijekom izrade ovog doktorskog rada. Hvala mom Petru i Ivanu na svakom osmijehu i lijepoj riječi. Hvala Neni što je uvijek i bez pitanja bila tu za mene, stvarala mi vrijeme kada ga nisam imala. Hvala Kseniji na stalnom bodrenju i ohrabivanju. Hvala mojoj Sunac obitelji, teti Tajani i strića Mići, što ste prihvatili moju djecu u svoj dom i čuvali ih.

Veliko hvala suprugu Tomislavu na neizmjerne ljubavi, svim riječima podrške i strpljenju te mojoj djeci Pavelu i Viktoriji na puno zagrljaja, osmjeha i poljubaca.

Za kraj, najveće hvala mami i tati na bezuvjetnoj ljubavi i beskrajnoj podršci. Mama, hvala ti što si snažno vjerovala u mene! Zauvijek si u mojim mislima i srcu ♥.

Zahvaljujem se Hrvatskoj zakladi za znanost na financijskoj potpori provedenim istraživanjima u sklopu projekta IP-2013-11-8825 „Elektrokemijski superkondenzator visoke snage i velikog sadržaja energije za primjenu u električnim vozilima“ .

Sažetak

Cilj ovog rada bio je prirediti otopinu grafenova oksida (GO) pogodnu za sintezu kompozita vodljivi polimer/GO, provesti sintezu vodljivog polimera te primijeniti dobiveni materijal u superkondenzatoru. Proces elektrokemijskog raslojavanja prirodnog grafita proveden je primjenom anodne i katodne polarizacije grafitne elektrode tijekom više ciklusa. Pri tome su kao osnovni elektrolit upotrijebljene površinski aktivne tvari (PAT) natrijev dodecilbenzensulfonat i natrijev dodecilsulfat. Utvrđeno je da je izmjenična anodna i katodna polarizacija učinkovitija od jednokratne polarizacije. Proces je detaljno istražen i optimiziran praćenjem strujnih tranzijenata i promjene boje otopine te primjenom metode cikličke voltametrije (CV). Pokazano je kako elektrokemijsko raslojavanje ovisi o vrsti radne elektrode, PAT i primijenjenom naponu čije vrijednosti su bile manje od onih primijenjenih u dosadašnjim istraživanjima (2,5 V – 3,2 V). Strukturne i morfološke karakteristike tretirane elektrode i produkta dobivenog u otopini PAT određene su primjenom ultraljubičaste i vidljive spektrofotometrije (UV/Vis spektrofotometrije), Ramanove (RAMAN) spektroskopije, infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i mikroskopijom atomskih sila (AFM). Na temelju izračunane potrošnje energije (0,038 – 0,084 kWh g⁻¹) navedeni postupak raslojavanja svrstan je u niskoenergetski proces. Sinteza poli(3,4-etilendioksitiofena) i polipirola provedena je iz modelnog elektrolita koji je sadržavao komercijalni GO i micelarnu otopinu natrijeva dodecilbenzensulfonata, natrijeva dodecilsulfata ili poli(natrij 4-stirensulfonata). Određeni su optimalni uvjeti sinteze vodljivih polimera i dokazana je ugradnja GO u njihovu strukturu. Radna elektroda sa slojem PEDOT/GO negativno je polarizirana pri -1,4 V u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl. Ovim postupkom GO je preveden u vodljivi oblik odnosno reducirani grafenov oksid (rGO). Poboljšana pseudokapacitivna svojstva ukazala su na uspješno provedenu elektrokemijsku redukciju GO u sloju vodljivog polimera. Sintetizirani vodljivi polimeri ispitani su metodama CV, elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), UV/Vis spektrofotometrije, te SEM metodom. Odabrani kompozitni slojevi primijenjeni su kao elektrodni materijali u superkondenzatorima. Stabilnost superkondenzatora ispitana je punjenjem/praznjenjem superkondenzatora pri konstantnoj vrijednosti struje tijekom 1000 ciklusa, na temelju čega su određeni specifični kapacitet, energija i snaga.

Ključne riječi: elektrokemijsko raslojavanje, grafenov oksid, poli(3,4-etilendioksitiofen), polipirrol, prirodni grafit, površinski aktivne tvari, superkondenzator

Abstract

The aim of this thesis was to prepare graphene oxide (GO)-containing solution which is suitable for the synthesis of a conducting polymer/GO composite, to carry out conducting polymer synthesis and to apply obtained material in supercapacitor. The electrochemical exfoliation of natural graphite was accomplished by anodic and cathodic polarization of natural graphite electrode in sodium dodecylsulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate aqueous solution. The multistep change of polarity was more effective compared to single anodic and cathodic polarization. By using cyclic voltammetry (CV) and monitoring the current transients and the colour of the resultant solutions, it was shown that the exfoliation process depends on the type of working electrode, surfactants and applied voltage value. The applied voltages (2.5 V – 3.2 V) were much lower than the values used in previous publications. Structural and morphological characteristics of the obtained materials were determined by ultraviolet-visible (UV/Vis) spectrophotometry, Raman (RAMAN) spectroscopy, Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The energy consumption of the process described in this thesis ranges from 0.038 kWh g⁻¹ to 0.084 kWh g⁻¹ and therefore this process is considered to be low energy and cost-effective.

Different poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and polypyrrole layers were prepared by electrochemical polymerization from an electrolyte which contained commercial GO and sodium dodecylsulfate, sodium dodecylbenzene sulfonate or poly(4-styrene sulfonate) micellar solution. Optimal synthesis conditions were determined and the incorporation of GO in the polymer layer was proven. Obtained layers were characterized by means of CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), UV/Vis spectroscopy and SEM. PEDOT/GO layer was polarised at the potential of -1.4 V in 0.1 mol dm⁻³ KCl solution in order to reduce GO within the polymer layer. The polarization at negative potentials resulted in improved pseudocapacitive properties of the PEDOT layer, which proves the successful electrochemical reduction of GO. The best nanocomposite materials were used to assemble symmetric supercapacitors. The stability of supercapacitors was determined by their charging/discharging at constant current during 1000 cycles, and the specific capacitance, energy and power were calculated.

Keywords: electrochemical exfoliation, graphene oxide, natural graphite, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polypyrrole, supercapacitors, surfactants

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. LITERATURNI PREGLED | 3 |
| 2.1. Općenito o kondenzatorima | 3 |
| 2.2. Superkondenzatori | 7 |
| 2.2.1. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori..... | 10 |
| 2.2.2. Pseudokondenzatori..... | 12 |
| 2.2.3. Hibridni superkondenzatori..... | 13 |
| 2.3. Grafen | 13 |
| 2.3.1. Elektrokemijsko raslojavanje grafita..... | 14 |
| 2.3.2. Problematika aglomeracije grafena, grafenov oksid i njegova redukcija.. | 16 |
| 2.3.3. Grafenski materijali za primjenu u superkondenzatorima..... | 18 |
| 2.4. Vodljivi polimeri | 19 |
| 2.4.1. Sinteza vodljivih polimera..... | 24 |
| 2.4.2. Vodljivi polimeri kao elektrodni materijali..... | 25 |
| 2.4.3. Kompoziti vodljivih polimera i grafenskih materijala..... | 27 |
| 2.5. Elektrokemijske metode u karakterizaciji elektrodnih materijala | 28 |
| 2.5.1. Kronoamperometrija..... | 28 |
| 2.5.2. Kronopotencijometrija..... | 30 |
| 2.5.3. Ciklička voltometrija..... | 31 |
| 2.5.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 33 |
| 2.5.5. Metoda galvanostatskog punjenja/praznjenja superkondenzatora..... | 37 |
| 2.6. Spektroskopske metode u karakterizaciji grafena i vodljivih polimera | 39 |
| 2.6.1. Ramanova spektroskopija..... | 39 |
| 2.6.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 39 |
| 2.6.3. Ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija..... | 40 |
| 2.6.4. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti..... | 41 |
| 2.7. Mikroskopske metode u karakterizaciji grafena i vodljivih polimera | 41 |
| 2.7.1. Pretražna elektronska mikroskopija..... | 41 |
| 2.7.2. Mikroskopija atomskih sila..... | 42 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 43 |
| 3.1. Kemikalije | 43 |
| 3.2. Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.1. Priprema elektroda..... | 44 |
| 3.2.2. Elektrokemijsko raslojavanje..... | 45 |
| 3.3. Elektrokemijska sinteza vodljivih polimera i nanokompozita..... | 47 |
| 3.3.1. Priprema elektroda..... | 47 |
| 3.3.2. Elektrokemijska sinteza..... | 47 |
| 3.3.3. Elektrokemijska redukcija GO..... | 48 |
| 3.4. Priprava superkondenzatora..... | 49 |
| 3.5. Aparatura..... | 50 |
| 3.5.1. Elektrokemijska mjerenja..... | 50 |
| 3.5.2. Spektroskopska mjerenja..... | 52 |
| 3.5.3. Mikroskopska mjerenja..... | 53 |
| 4. REZULTATI..... | 54 |
| 4.1. Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita..... | 54 |
| 4.1.1. Elektrokemijske metode karakterizacije..... | 54 |
| 4.1.2. Rezultati promjene boje otopine nakon raslojavanja..... | 65 |
| 4.1.3. Spektroskopske metode karakterizacije..... | 67 |
| 4.1.4. Mikroskopske metode karakterizacije..... | 70 |
| 4.2. Elektrokemijska sinteza i karakterizacija PEDOT slojeva..... | 73 |
| 4.2.1. Metoda CV..... | 73 |
| 4.2.2. Metoda CP..... | 76 |
| 4.2.3. Metoda CA..... | 78 |
| 4.2.4. Sinteza PEDOT slojeva uz GO..... | 80 |
| 4.2.5. Spektroskopska i mikroskopska karakterizacija PEDOT slojeva..... | 85 |
| 4.3. Elektrokemijska sinteza PEDOT slojeva iz otopine PSS i njihova karakterizacija..... | 86 |
| 4.3.1. Sinteza PEDOT slojeva iz otopine PSS uz dodatak GO..... | 90 |
| 4.3.2. Spektroskopska i mikroskopska karakterizacija PEDOT slojeva iz otopine PSS..... | 92 |
| 4.4. Elektrokemijska sinteza i karakterizacija PPy slojeva..... | 93 |
| 4.5. Elektrokemijska redukcija GO u sloju vodljivog polimera..... | 96 |
| 4.6. Primjena PEDOT i PPy slojeva u superkondenzatorima..... | 99 |
| 4.6.1. Sinteza i ispitivanje elektroda s PEDOT slojevima..... | 100 |
| 4.6.2. Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora s PEDOT slojevima..... | 107 |

| | |
|--|------------|
| 4.6.3. Sinteza i ispitivanje elektroda s PPy slojevima..... | 116 |
| 4.6.4. Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora s PPy slojevima..... | 118 |
| 5. RASPRAVA..... | 124 |
| 5.1. Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita..... | 124 |
| 5.2. Elektrokemijska sinteza i karakterizacija PEDOT i PPy slojeva..... | 136 |
| 5.2.1. PEDOT slojevi..... | 137 |
| 5.2.2. PEDOT slojevi uz dodatak GO..... | 144 |
| 5.2.3. PEDOT slojevi iz otopine PSS..... | 147 |
| 5.2.4. PEDOT slojevi iz otopine PSS uz dodatak GO..... | 149 |
| 5.2.5. Dodatna ispitivanja PEDOT slojeva..... | 150 |
| 5.2.6. PPy slojevi..... | 152 |
| 5.3. Elektrokemijska redukcija GO u sloju vodljivog polimera..... | 153 |
| 5.4. Primjena PEDOT i PPy slojeva u superkondenzatorima..... | 157 |
| 5.4.1. PEDOT superkondenzatori..... | 158 |
| 5.4.2. PPy superkondenzatori..... | 165 |
| 6. ZAKLJUČCI..... | 170 |
| 7. LITERATURA..... | 173 |
| 8. POPIS SIMBOLA I KRATICA..... | 192 |
| Životopis..... | 195 |

1. UVOD

Razvoj tehnologija koje omogućavaju upotrebu obnovljivih izvora energije danas ima bitnu ulogu u rješavanju klimatskih i ekoloških problema nastalih kao posljedica pretjerane potrošnje fosilnih goriva. Ove tehnologije imaju manji okolišni otisak od konvencionalne proizvodnje, doprinose smanjenju emisije stakleničkih plinova te ovisnosti o tržištima nafte i plina. U proteklih 15 godina zakonodavstvo Europske unije (EU) u području promicanja obnovljivih izvora energije znatno se razvilo i trenutno su postavljeni ciljevi za 2030. g. u kojima bi najmanje 32 % potrošnje energije u EU dolazilo iz obnovljivih izvora [1]. Potrebno je naglasiti da će bitnu ulogu za razvoj nisko ugljičnog energetskeg sustava imati spremnici energije. Oni osiguravaju veću fleksibilnost sustava i pružaju rezervu potrebnu zbog nestabilnosti obnovljivih izvora [2]. Jedan od mogućih načina pohrane električne energije je pomoću elektrokemijskih spremnika kao što su litij ionske baterije i superkondenzatori. Litij ionske baterije karakterizira velika gustoća energije, ali ograničena gustoća snage, broj ciklusa punjenja/praznjenja i količina raspoloživog litija. S druge strane, superkondenzatori mogu uskladištiti manje gustoće energije od baterija, ali su pogodni kada se zahtijevaju kratki i snažni strujni impulsi. Unaprjeđenje i razvoj superkondenzatora danas je usmjereno prema istraživanju novih elektrodnih materijala i izboru elektrolita s ciljem postizanja najboljih karakteristika uređaja. U komercijalnim superkondenzatorima najčešće se upotrebljava aktivni ugljik, no sve više se istražuju pseudokapacitivni materijali poput vodljivih polimera i oksida prijelaznih metala. Elektrokemijski odziv aktivnog ugljika i pseudokapacitivnih materijala je isti, ali princip skladištenja energije je potpuno drugačiji. Naime, kod ugljika tijekom skladištenja energije dolazi do formiranja elektrokemijskog dvosloja, dok se kod pseudokapacitivnih materijala odvijaju faradejske reakcije. Posebnost pseudokapacitivnih materijala je u tome što mogu uskladištiti veće količine energije u odnosu na aktivni ugljik. Nadalje, danas su od osobitog interesa kompoziti vodljivih polimera i grafena te njegovih derivata, jer dolazi do sinergije različitih materijala i postizanja boljih svojstava od pojedinačnih komponenti. Prisustvo grafena u strukturi vodljivog polimera može poboljšati njegova pseudokapacitivna i mehanička svojstva te osigurati bolju stabilnost kompozitnog materijala, što je nužno za postizanje velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja superkondenzatora. Pored grafena, u strukturu vodljivog polimera može biti ugrađen i grafenov oksid (GO). Njega karakterizira veliki broj kisikovih funkcijskih skupina, zbog čega je GO hidrofilan i jednostavno ga je ugraditi u strukturu vodljivog polimera. Međutim, GO posjeduje sp^3 defekte i pokazuje lošu električnu provodnost, što znači da ga je

potrebno reducirati. Na taj se način uklanjaju kisikove funkcijske skupine, povećava broj sp^2 hibridizirani ugljikovih atoma i poboljšava električna provodnost materijala.

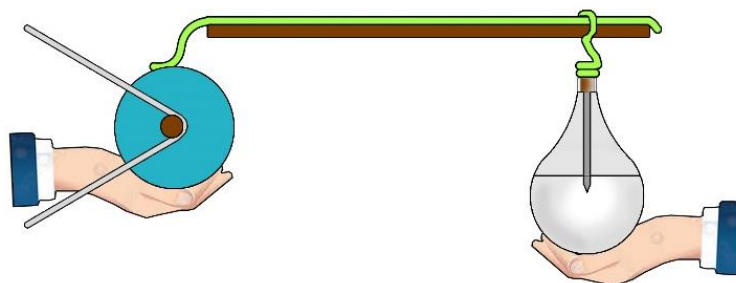
U ovom radu provedeno je raslojavanje prirodnog grafita u otopini površinski aktivnih tvari (PAT) kako bi se dobila suspenzija grafena pogodna za sintezu kompozita vodljivi polimer/grafen. Raslojavanje je provedeno polarizacijom elektrode u području anodnih i katodnih potencijala metodom kronoamperometrije. Pri tome je određen utjecaj vrste i koncentracije PAT, pH vrijednosti otopine i potencijala elektrode na raslojavanje grafita. Priređene otopine ispitane su kombinacijom spektroskopskih i mikroskopskih metoda kako bi se odredila struktura i koncentracija dobivenog produkta te dimenzije grafenskih listova. Metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti određene su dimenzije grafenskih listova i njihova distribucija pri različitim uvjetima raslojavanja. U drugom dijelu istraživanja otopina s grafenskom strukturom i PAT upotrijebljena je pri elektrokemijskoj sintezi poli(3,4-etilendioksitiofena) i polipirola. Na taj način grafen je ugrađen u strukturu vodljivih polimera. Pored toga, vodljivi polimeri su sintetizirani iz otopine PAT bez prisustva grafenske strukture, kako bi se dobio detaljan uvid utjecaja grafena na sintezu i svojstva dobivenih materijala. Priređeni slojevi ispitani su metodom cikličke voltometrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, UV/Vis spektrofotometrijom i pretražnim elektronskim mikroskopom. Cilj pripreve navedenih vodljivih polimera, sa i bez grafena, bio je pronaći materijale najboljih kapacitivnih svojstava koji bi se mogli upotrijebiti u superkondenzatorima.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Općenito o kondenzatorima

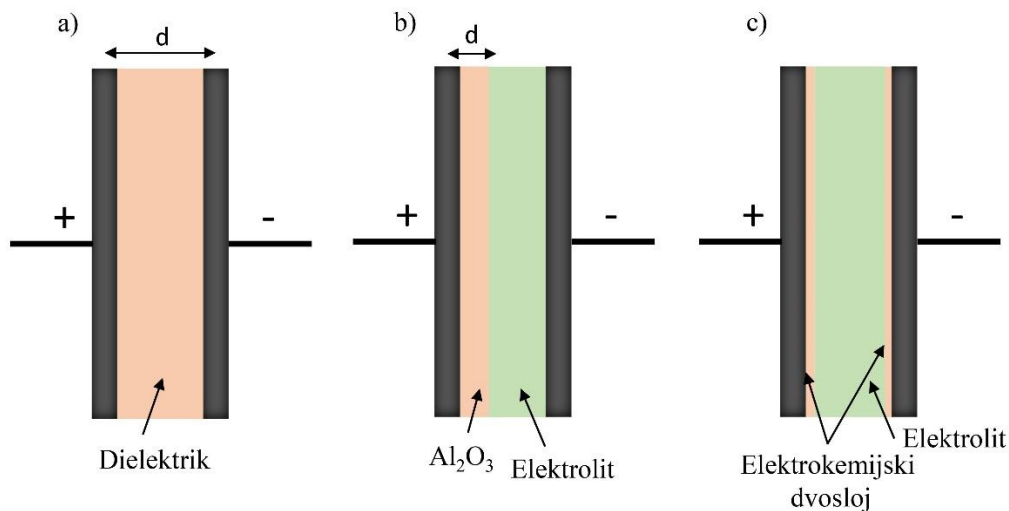
Električnu energiju moguće je pohraniti u kondenzatoru koji se sastoji od dvije paralelno postavljene metalne ploče (elektrode) odvojene dielektrikom (izolatorom). Na vodljive elektrode se dovodi napon, uslijed čega se na jednoj elektrodi skuplja pozitivni, a na drugoj negativni električni naboj. Pri ovom procesu ne dolazi do promjena u strukturi elektrodnog materijala, što omogućuje veliku brzinu procesa i velik broj ciklusa punjenja/praznjenja kondenzatora [3].

Razvoj kondenzatora počinje 1745. godine, kada je Ewald Georg von Kleist iz Njemačke pokušao pohraniti elektricitet u boci djelomično napunjenoj alkoholom. Von Kleist se vodio idejom kako je moguće provesti elektricitet od elektrostatičkog stroja do staklene boce i u njoj ga pohraniti. Žicom je povezao elektrostatički stroj koji je stvarao elektricitet pomoću danas dobro poznatog triboelektričnog efekta do metalnog šiljka uronjenog u alkohol (slika 2.1.). Nakon što bi „napunio” bocu i dodirnuo metalni šiljak, uočio bi iskru. Pri tome nije mogao objasniti zašto je bocu pri punjenju potrebno držati u ruci. Pieter von Musschenbroek sa Sveučilišta Leiden iz Nizozemske je početkom 1746. godine došao do istih eksperimentalnih rezultata koristeći se vodom umjesto alkoholom. Danas znamo kako je leidenska boca bila prvi opisani kondenzator s alkoholom, odnosno vodom, kao jednom elektrodom, dok je druga, uzemljena elektroda bila ruka u kojoj se držala boca. Staklo je imalo ulogu električnog izolatora, a izvor napona bio je elektrostatički stroj. Kasnije je Benjamin Franklin dokazao da se električni naboj skladišti na staklenoj površini, a ne u vodi, kako se pretpostavljalo u početku. Daljnje izvedbe leidenske boce imale su tanak sloj srebra ili kositra s vanjske i unutarnje strane, čime je konstruiran kondenzator s dvjema međusobno odvojenim elektrodama [4, 5].



Slika 2.1. Shematski prikaz punjenja leidenske boce iz elektrostatičkoga stroja.

Kondenzatori se prema načinu izrade i primjene dijele na *elektrostatske*, *elektrolitske* i *elektrokemijske kondenzatore* (*superkondenzatore*). Klasični elektrostatski uređaji sastoje se od dvije paralelne metalne ploče istih površina koje su postavljene na određenu udaljenost. Prostor između ploča ispunjen je zrakom ili dielektričnim medijem. Elektrolitski kondenzatori najčešće su izrađeni od dvije aluminijske folije, a jedna je prekrivena tankim slojem oksida koji služi kao dielektrik [6]. Razvojem superkondenzatora, otvorena je mogućnost primjene elektrodnih materijala s vrlo velikom specifičnom površinom, čime se znatno smanjila udaljenost između iona i površine elektroda [6, 7]. Na slici 2.2. shematski su prikazani superkondenzatori s dvjema elektrodama odvojenima elektrolitom.



Slika 2.2. Shematski prikaz a) elektrostatskog, b) elektrolitskog i c) elektrokemijskog kondenzatora (superkondenzatora).

Glavne karakteristike kondenzatora su: specifični kapacitet C_s ($F g^{-1}$), specifična energija W_s ($Wh g^{-1}$) i specifična snaga P_s ($W g^{-1}$). Kapacitet C (F), je sposobnost kondenzatora da skladišti naboj i on je konstantan u određenom području napona. Kapacitet se može upotrijebiti za izračun uskladištenog naboja prema jednadžbi:

$$\Delta Q = C \cdot \Delta U \quad (2.1.)$$

gdje je ΔQ (C) količina naboja uskladištena kad se primijeni određena naponska pobuda ΔU (V).

Kod pločastog kondenzatora koji se sastoji od dviju paralelnih vodljivih ploča istih dimenzija odvojenih vakuumom na udaljenosti d , kapacitet je proporcionalan površini ploča, a obrnuto proporcionalan njihovoj udaljenosti [3]:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.2.)$$

gdje je C (F) kapacitet kondenzatora, ε_0 (F m⁻¹) dielektrična konstanta vakuuma, A (m²) aktivna površina elektrode, d (m) udaljenost između elektroda.

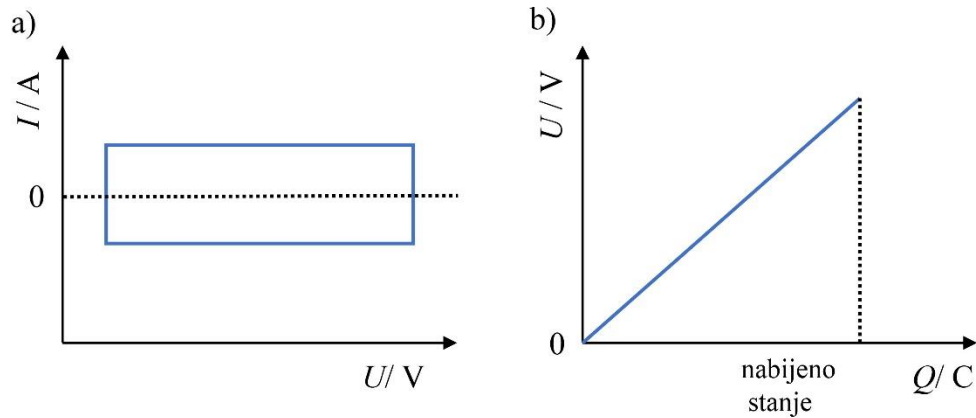
Kada je prostor između elektroda ispunjen dielektričnim medijem, kapacitet kondenzatora izravno je razmjernan dielektričnoj konstanti ε , i aktivnoj površini elektroda, a obrnuto proporcionalan udaljenosti između elektroda:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d}. \quad (2.3.)$$

Iz jednadžbe 2.3. slijedi kako je uz zadani dielektrik kapacitet veći što je veća aktivna površina elektroda, a udaljenost između njih manja.

Komercijalni elektrostatski kondenzatori postižu kapacitete u rasponu od 5 pF do 100 μ F, ovisno o vrsti dielektrika, dok komercijalni kondenzatori s aluminijevim oksidom, zbog mikrometarskog oksidnog sloja, postižu nešto veće kapacitete (od 1 μ F do 47 mF). U slučaju superkondenzatora, na svakoj od elektroda formira se elektrokemijski dvosloj unutar kojeg dolazi do razdvajanja naboja, odnosno superkondenzator se sastoji od dva serijski spojena kondenzatora. Pri formiranju elektrokemijskog dvosloja vrijednost d odnosi se na debljinu dvosloja koja je nanometarskih dimenzija, što prema jednadžbi 2.3. znatno povećava vrijednost kapaciteta, do nekoliko tisuća farada. Upotreba elektrodnih materijala s poroznom strukturom povećava aktivnu površinu elektrode i dodatno pridonosi povećanju kapaciteta [6, 7].

Kako je navedeno, kapacitet kondenzatora je u određenom području napona konstantan, odnosno naboj se mijenja linearno s promjenom napona tj. tijekom punjenja raste, a tijekom pražnjenja pada, dok je struja konstantna u određenom području napona (slika 2.3.).



Slika 2.3. Ovisnost a) struje o naponu i b) napona o naboju kod superkondenzatora.

Uskladištena količina energije W (Wh), može se dobiti integriranjem površine ispod pravca na slici 2.3b:

$$W = \int U dQ . \quad (2.4.)$$

Uzevši u obzir jednadžbe 2.1. i 2.4., proizlazi:

$$W = \frac{1}{2} CU^2 . \quad (2.5.)$$

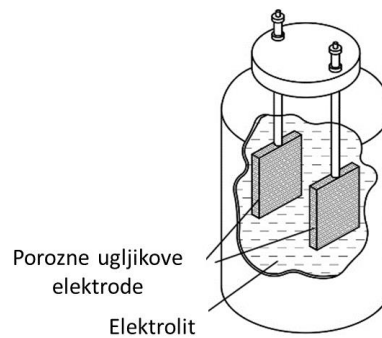
Maksimalna snaga P_m (W), superkondenzatora računa se prema sljedećoj relaciji:

$$P_m = \frac{U^2}{4R} \quad (2.6.)$$

gdje je R ekvivalentni serijski otpor uređaja (Ω).

2.2. Superkondenzatori

Superkondenzatori su elektrokemijski pretvornici i spremnici energije. Prvi patent za superkondenzator datira iz 1957. godine, kada je Becker dizajnirao kondenzator od poroznih ugljikovih elektroda i sumporne kiseline kao elektrolit (slika 2.4.) Dobiven je kapacitet od 6 F pri 1,5 V [8].

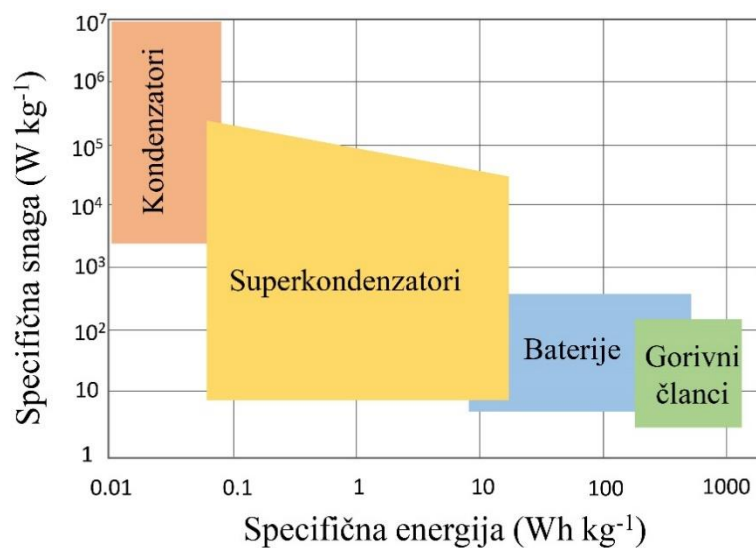


Slika 2.4. Elektrolitski kondenzator (*General Electric Company, New York*) [8].

Sedamdesetih godina prošlog stoljeća započinje značajan razvoj i komercijalna primjena superkondenzatora, ponajprije za vojne potrebe, a kasnije za hibridna električna vozila [9]. Danas se superkondenzatori dodatno upotrebljavaju za pokretanje autobusa, tramvaja, dizalica i turbina na vjetar. U odnosu na baterije, superkondenzatori imaju dulji vijek trajanja tj. mogu ostvariti višestruko veći broj ciklusa punjenja i pražnjenja ($> 100\ 000$). U baterijama se energija pohranjuje kao rezultat kemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama i ograničene su na ~ 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Nakon toga dolazi do ireverzibilnih promjena u strukturi materijala od kojeg su načinjene elektrode. Kod superkondenzatora ne dolazi do kemijskih niti faznih promjena aktivnog materijala, a elektrode ne sadrže teške metale poput nikla i olova, zbog čega su ovi uređaji ekološki prihvatljiviji u odnosu na ostale elektrokemijske izvore električne energije [10].

Slika 2.5. prikazuje Ragoneov dijagram tj. usporedbu različitih uređaja za pohranu električne energije u odnosu na specifičnu snagu (W kg^{-1}) i specifičnu energiju (Wh kg^{-1}). Iz dijagrama je vidljivo kako baterije imaju veliku specifičnu energiju (oko 250 Wh kg^{-1}), ali i nisku specifičnu snagu (ispod $1\ 000 \text{ W kg}^{-1}$). Za razliku od baterija, superkondenzatore karakterizira visoka specifična snaga (oko 10^7 W kg^{-1}) i niska specifična energija (ispod $0,06 \text{ Wh kg}^{-1}$). Superkondenzatori se u Ragoneovom dijagramu nalaze između klasičnih kondenzatora

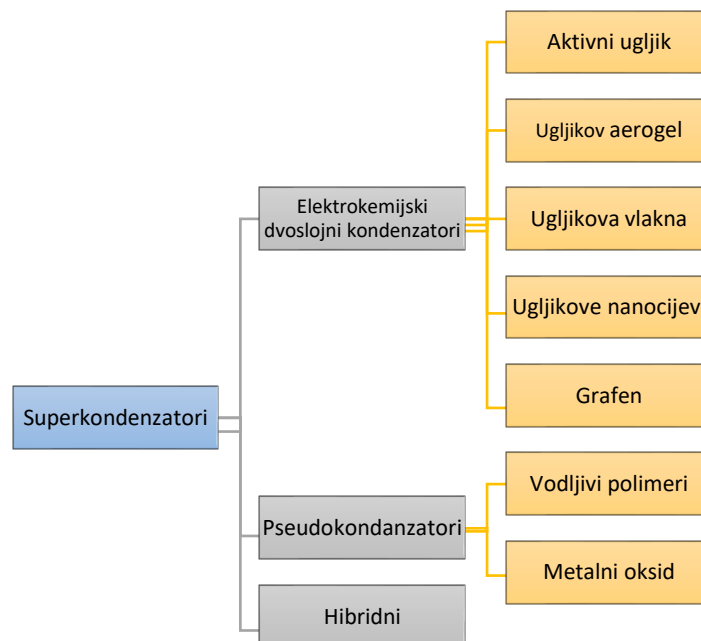
(elektrostatskih i elektrolitskih), te baterija i gorivnih članaka. U odnosu na klasične kondenzatore, superkondenzatori mogu pohraniti veću količinu energije i imaju mnogo veću snagu od baterija. Pohrana manje količine energije je najveće ograničenje superkondenzatora za širu primjenu u odnosu na baterije. Razlog tome je činjenica što kod superkondenzatora samo ona površina elektrodnog materijala koja je u kontaktu s elektrolitom sudjeluje u reakciji, dok je kod baterija u reakciju uključen cijeli elektrodni materijal. Ovaj nedostatak superkondenzatora pokušava se riješiti razvojem hibridnih uređaja s jednom elektrodom sličnom elektrodom koje se upotrebljavaju u baterijama, a drugom karakterističnom za superkondenzatore [11–14].



Slika 2.5. Ragoneov dijagram.

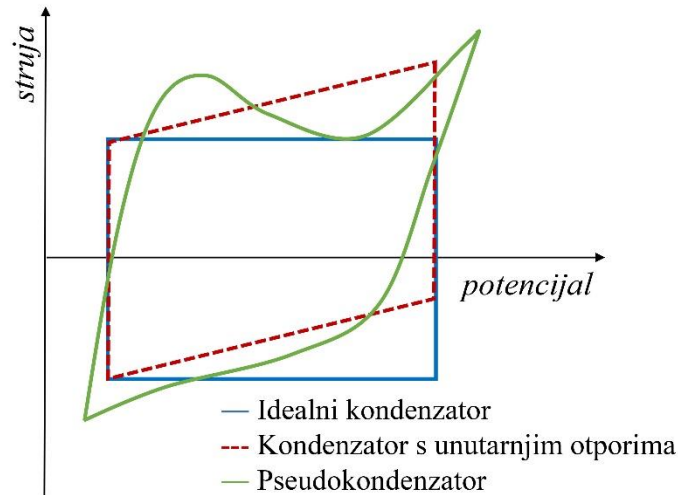
Superkondenzatori se sastoje od dviju elektroda, elektrolita i separatora. Elektrode su najčešće sastavljene od strujnog kolektora s aktivnim materijalom. Ako su obje elektrode načinjene od istog materijala, govorimo o *simetričnim superkondenzatorima*. U slučaju kad su elektrode načinjene od različitih materijala riječ je o *asimetričnim* ili *hibridnim superkondenzatorima*. Odabir elektrolita od iznimne je važnosti za širu primjenu superkondenzatora. Radni napon superkondenzatora određen je termodinamičkom stabilnošću elektrolita zbog toga što pri većim naponima dolazi do njegovog raspadanja, a specifična snaga i specifična energija ovise o radnom naponu (jednadžbe 2.5. i 2.6.). Kao elektrolit upotrebljavaju se vodeni, organski ili polimerni elektroliti, a u novije vrijeme ionske tekućine. Organski elektroliti mogu doseći radne napone od 3 V i više. Time postižu veću gustoću energije u odnosu na onu koju je moguće postići s vodenim elektrolitima, koji su ograničeni na 1,23 V. Ako se zahtijeva velika gustoća

snage, organski elektroliti nisu dobar izbor zbog slabije električne provodnosti, 20 mS cm^{-1} , u odnosu na provodnost vodenih elektrolita, 1 S cm^{-1} . Također, praktična upotreba organskih elektrolita nailazi na izvedbene, ekonomske, sigurnosne i ekološke probleme [15]. Organski elektroliti se sastoje od smjese otapala, kao što je acetonitril ili propilen karbonat i odgovarajuće soli. Elektroliti na bazi propilen karbonata pokazuju mnogo manju električnu provodnost u odnosu na elektrolite s acetonitrilom, što rezultira manjom izlaznom snagom [16]. Od vodenih elektrolita najčešće se upotrebljavaju sumporna kiselina i kalijev hidroksid. Međutim, u novije vrijeme sve se više istražuju ionske tekućine kao mogući elektroliti u superkondenzatorima. Ionske tekućine su niskotemperaturne taline soli, a sastoje se od velikog organskog kationa i organskog ili anorganskog aniona [17]; nisu korozivne, mogu se upotrebljavati pri vrlo visokim i niskim temperaturama, a napon ćelije može biti do 6 V [18]. U superkondenzatoru su elektrode odvojene separatorom koji osigurava prolazak iona, ali sprječava gibanje elektrona, čime se ostvaruje električna izolacija između elektroda. Odabir separatora ovisi o odabranom elektrolitu. Tako se polimerni ili celulozni separatori upotrebljavaju u slučaju organskih elektrolita, a kod vodenih elektrolita keramički ili separatori sa staklenim vlaknima [7]. S obzirom na mehanizam pohrane naboja i upotrijebljeni elektrodni materijal, superkondenzatori se dijele na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore, pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore. Na slici 2.6. shematski je prikazana podjela superkondenzatora i elektrodnih materijala.



Slika 2.6. Podjela superkondenzatora prema mehanizmu skladištenja naboja i popis najčešće upotrebljavanih materijala.

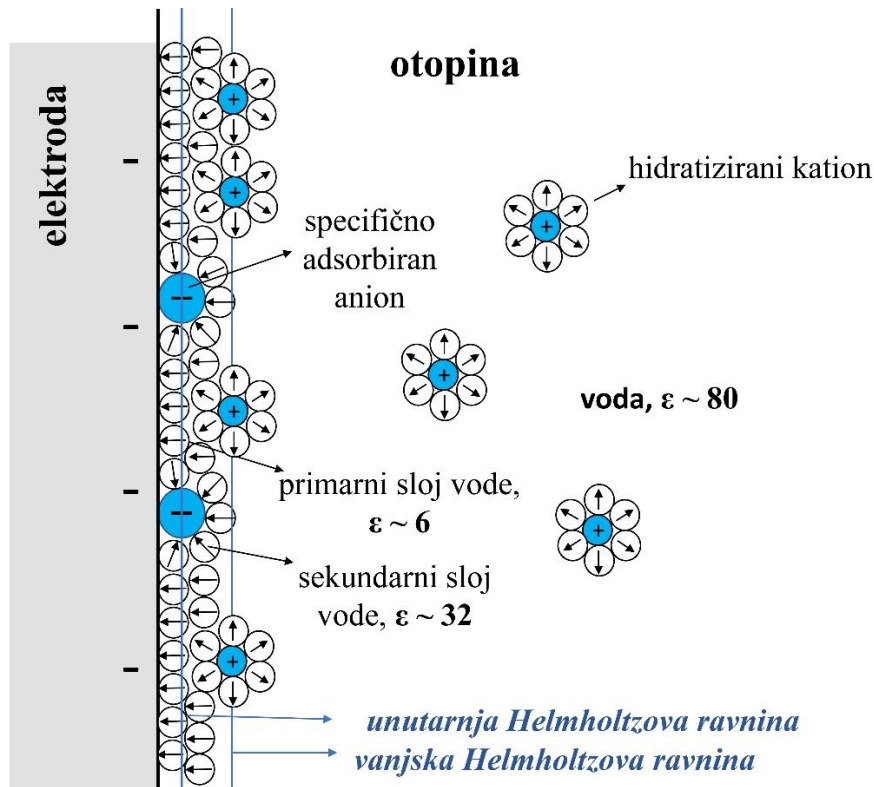
Kod elektrodnih materijala koji pohranjuju energiju formiranjem elektrokemijskog dvosloja struja ne ovisi o potencijalu. Idealni materijal za elektrokemijske dvoslojne kondenzatore ima pravokutni oblik krivulje u cikličkom voltamogramu. Pseudokapacitivni materijali pokazuju odstupanje od pravokutnog oblika uz pojavu reverzibilnih redoks vrhova, koji se odnose na faradejske reakcije. U ovom slučaju naboj akumuliran u kondenzatoru ovisi o elektrodnom potencijalu. Na slici 2.7. prikazani su ciklički voltamogrami različitih superkondenzatora.



Slika 2.7. Prikaz cikličkih voltamograma za različite superkondenzatore.

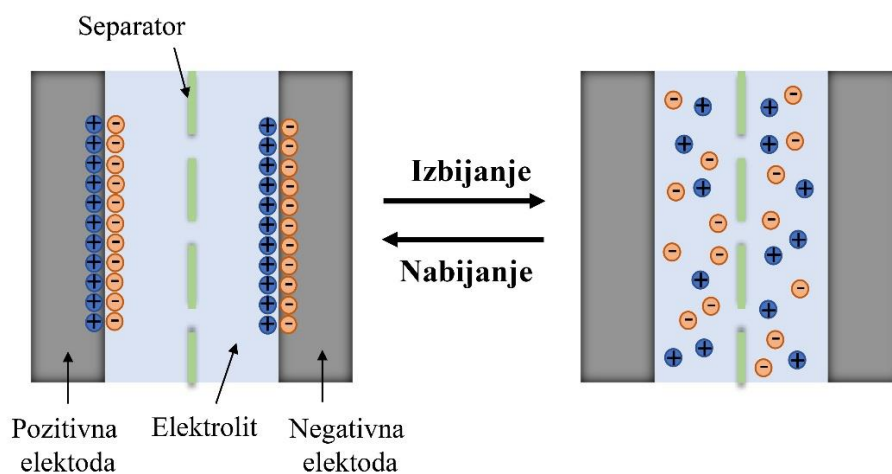
2.2.1. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori dobili su naziv prema elektrokemijskom dvosloju koji se stvara na granici faza elektroda/elektrolit. Spajanjem elektrode na vanjski izvor napona dolazi do nakupljanja naboja na njenoj površini. Ovaj naboj potječe od viška ili manjka elektrona u vodljivoj vrpici metala. Zbog elektrostatskog privlačenja, protuioni se iz otopine elektrolita nakupljaju uz površinu metalne elektrode i stvara se elektrokemijski dvosloj, shematski prikazan na slici 2.8. [5, 19]. Na površini elektrode nalazi se kompaktni sloj formiran od orijentiranih molekula otapala (vode) i specifično adsorbiranih iona (najčešće aniona), tzv. *unutarnji Helmholtzov sloj*. Zatim slijedi tzv. *vanjski Helmholtzov sloj*, koji čine hidratizirani ioni, a iza njega se nalazi difuzni sloj [20–22]. Jakost električnog polja i naboj elektrodne površine određuje orijentaciju dipola molekule vode, zbog čega je dielektrična konstanta vode najmanja u primarnom sloju [23].



Slika 2.8. Shematski prikaz elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit.

Tijekom pražnjenja superkondenzatora dolazi do izbivanja nakupljenog naboja na granici faza elektroda/elektrolit (slika 2.9.). Takva elektrostatska pohrana naboja omogućuje velike brzine procesa punjenja/pražnjenja koji se može odvijati stotinama tisuća puta bez značajnih promjena količine naboja s primijenjenim potencijalom.



Slika 2.9. Shematski prikaz distribucije naboja za napunjeni (lijevo) i prazni (desno) superkondenzator.

U elektrokemijskim dvoslojnim kondenzatorima upotrebljavaju se materijali na bazi ugljika kao što su aktivni ugljik, ugljikov aerogel, ugljikove nanocijevi, ugljikova nanovlakna i u novije vrijeme grafen i njegovi derivati. S ciljem postizanja velikih kapaciteta istraživanja su usmjerena prema kontroli specifične površine i veličine pora ugljikovih materijala, te povećanju električne provodnosti. Ovi superkondenzatori postižu snagu od 5 do 100 kW kg⁻¹, a mogu uskladištiti energiju od 1 do 5 Wh kg⁻¹ [24, 25].

2.2.2. Pseudokondenzatori

U pseudokapacitivnim materijalima se unutar širokog područja potencijala odvijaju brze i reverzibilne redoks reakcije, čiji je elektrokemijski odziv sličan onome koji se dobiva kod nabijanja/izbijanja elektrokemijskog dvosloja. Ovo podrazumijeva linearnu ovisnost naboja o naponu, što inače nije karakteristika faradejskih reakcija. Ponašanje pseudokapacitivnih materijala posljedica je njihovih specifičnih svojstava odnosno termodinamike reakcija koje se u njima odvijaju [10]. Najznačajniji predstavnici pseudokapacitivnih materijala su vodljivi polimeri (polianilin, polipirol i poli(3,4-etilendioksitiofen)) te oksidi prijelaznih metala (SnO₂, RuO₂, MnO₂ i V₂O₅) [26, 27]. Pseudokondenzatore karakteriziraju veći specifični kapaciteti od onih postignutih kod elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora, međutim specifična snaga i stabilnost su smanjene. S obzirom na navedeno, postoji veliki izazov u dizajniranju novih materijala za pseudokondenzatore koji bi trebali posjedovati značajniju stabilnost i veću gustoću snage. Osim toga, kontinuirano se teži povećanju količine uskladištene energije. To se može postići kombinacijom različitih materijala, pri čemu se povećava napon odnosno raspon potencijala u kojem je određeni materijal aktivan. Šire područje aktivnosti osigurava veću količinu naboja, a time i veću energiju. Na primjer, uporabom MnO₂ postižu se naponi od 0,6 V do 1 V [28], odnosno elektrokemijska aktivnost svake elektrode ograničava se na 0,3 do 0,5 V. Jedan od načina boljeg iskorištavanja materijala je primjena elektroda od različitih materijala. Kombinacijom MnO₂ kao pozitivne elektrode i poli(3,4-etilendioksitiofena) kao negativne elektrode mogu se postići naponi od 1,8 V, dakle svaki je materijal aktivan unutar područja potencijala od 0,9 V. U slučaju superkondenzatora s obje elektrode od MnO₂ određena je specifična energija od 2 do 4 Wh kg⁻¹, dok je u slučaju superkondenzatora s različitim elektrodama zabilježena specifična energija od 13 Wh kg⁻¹ [28].

2.2.3. Hibridni superkondenzatori

Hibridni superkondenzatori predstavljaju kombinaciju elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora i pseudokondenzatora. To su asimetrični superkondenzatori kod kojih je jedna elektroda napravljena od materijala s kapacitivnim ponašanjem, a druga od pseudokapacitivnog materijala. Kao što je već spomenuto, kod asimetričnih pseudokapacitivnih kondenzatora se kombinacijom različitih materijala pokušava povećati količina uskladištene energije, tako da se poveća potencijalno područje aktivnosti materijala. Kod kombinacije negativne elektrode od aktivnog ugljika i pozitivne elektrode od pseudokapacitivnog materijala, osim što je povećano potencijalno područje, javljaju se i dodatni efekti. Naime, pseudokapacitivni materijal najčešće ima veći kapacitet, te vrijedi $(C+) \gg (C-)$. U tom slučaju prema izrazu za superkondenzator:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_-} + \frac{1}{C_+} \quad (2.7.)$$

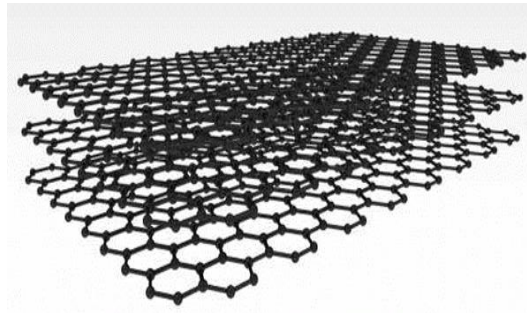
proizlazi da je $C \approx C_-$. Kod elektrokemijskih dvoslojnih superkondenzatora, gdje su obje elektrode od ugljika $C+ = C-$, prema izrazu 2.7., proizlazi $C = C-/2$. Može se zaključiti kako će kombinacija dviju različitih elektroda dovesti do porasta ukupnog kapaciteta.

Iako se kod hibridnih superkondenzatora očekuje povećanje gustoće energije, tek prelaskom na nevodene elektrolite učinjen je značajan pomak u povećanju gustoće energije zahvaljujući postignutim većim radnim naponima [29]. Prvi takav hibridni uređaj bio je kombinacija aktivnog ugljika i $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ u acetonitrilu [30].

2.3. Grafen

Pri konstrukciji superkondenzatora posebna pažnja se usmjerava na odabir pogodnog elektrodnog materijala o kojem ovisi količina pohranjenog električnog naboja, ali i brzina skladištenja, što znači da vrsta materijala definira specifične vrijednosti energije i snage. Do sad su u komercijalno dostupnim uređajima elektrode uglavnom bile pripravljene od materijala na bazi aktivnog ugljika, a danas se intenzivno istražuju i drugi ugljikovi materijali poput grafena. Grafen odlikuju odlična mehanička, električna i toplinska svojstva, te dobra kemijska stabilnost i velika teoretska specifična površina, što pridonosi povećanju ukupnog kapaciteta materijala [31]. Zbog navedenih svojstava, grafen je primjenjiv, ne samo u superkondenzatorima, nego i u baterijama, kompozitnim materijalima, gorivim i solarnim ćelijama, te raznim senzorima [31–33]. Grafen je monosloj sp^2 -hibridiziranih ugljikovih atoma

povezanih u heksagonsku strukturu. On je osnovna gradivna jedinica u grafitu, gdje su grafenski listovi paralelno povezani slabim van der Waalsovima silama u slojevitu strukturu (slika 2.10.). Grafen su prvi put izolirali A. Geim i K. Novoselov 2004. godine [34], te za isto otkriće 2010. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku.



Slika 2.10. Kristalna struktura grafita koju čine paralelno povezani listovi grafena.

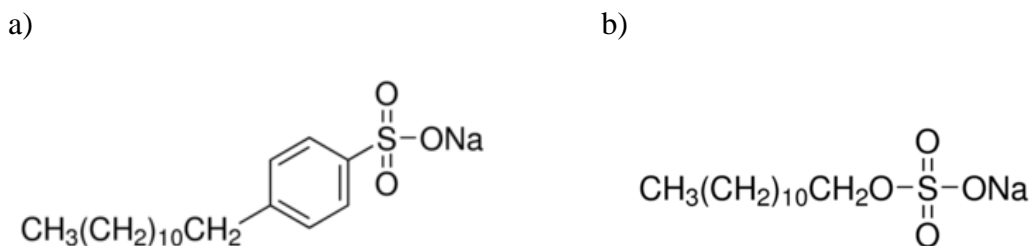
Do sad su razvijene različite metode sinteze grafena, poput mehaničkog raslojavanja grafita, epitaksijalnog rasta na SiC, sinteza grafena iz prekursora u plinovitom stanju na Ni ili Cu, mehanokemijska oksidacija grafita, te kemijska sinteza iz otopine uz grafit kao prekursor [35, 36]. Navedene metode imaju brojne nedostatke, kao što su visoka cijena i kompleksnost procesa, te upotreba jakih oksidirajućih sredstava, što rezultira produktom s velikim udjelom strukturnih defekata koji se ne mogu u potpunosti ukloniti. Postupak elektrokemijskog raslojavanja grafita je jednostavan, jeftin i ekološki prihvatljiv ako se koriste vodene otopine elektrolita, te je dobra alternativa prethodno navedenim metodama dobivanja grafena. Dodatno, elektrokemijsko raslojavanje grafita se provodi pri atmosferskim uvjetima i otvara mogućnost kontrole debljine dobivenih listova, kao i stupnja oksidacije ugljika odabirom odgovarajućeg elektrodnog potencijala [31, 37].

2.3.1. Elektrokemijsko raslojavanje grafita

Elektrokemijsko raslojavanje grafita uključuje primjenu anodne ili katodne polarizacije, što uzrokuje interkalaciju iona iz elektrolita u strukturu grafitne elektrode. Taj se proces temelji na već dobro poznatim grafitnim interkaliranim spojevima istraživanim u području baterija. Usporedni procesi koji se odvijaju s interkalacijom su razvijanje kisika ili vodika, a kod pozitivnih potencijala može doći i do oksidacije ugljika, što dovodi do strukturne ekspanzije matrice grafita i njegovog raslojavanja [31, 37]. Anodnu interkalaciju, u odnosu na katodnu

[38], odlikuje bolja učinkovitost procesa, no glavni nedostatak je nastajanje ireverzibilnih sp^3 -defekata koji se ne mogu jednostavno niti u potpunosti ukloniti. Proces anodne interkalacije grafitne elektrode uz primjenu vodenih otopina elektrolita dobro je istražen i opisan u literaturi [39–41]. Parvez i sur. [39] pokazali su raslojavanje grafita u vodenoj otopini sumporne kiseline primjenom visokih vrijednosti napona (10 V). Nakon izolacije produkt je dodatno dispergirao u N,N- dimetilformamidu s ciljem potpunog raslojavanja grafita. Dobiven je grafen dimenzija listova 5-10 μm , s malim udjelom kisika (7,5 %), omjerom C/O = 12,3 i odličnim električnim svojstvima. Isti su autori u kasnijem radu 2014. godine [40] nastavili s elektrokemijskim raslojavanjem grafita u vodenim otopinama različitih anorganskih soli, uključujući $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NH_4Cl , NaNO_3 i NaClO_4 . Utvrdili su da sulfatni ioni u odnosu na druge ione bolje raslojavaju grafit. Ako se želi izbjeći dodatna oksidacija grafita, potrebno je primijeniti katodnu polarizaciju, gdje interkalacijom protona i razvijanjem vodika dolazi do strukturne ekspanzije elektrode. Međutim, potpuno raslojavanje grafita je teško postići bez procesa oksidacije ili jakih kiselina [38].

Elektrokemijsko raslojavanje grafita u vodenim otopinama elektrolita najčešće se provodi u dva koraka. U prvom koraku, primjenom malih vrijednosti potencijala, dolazi do interkalacije iona, nakon čega je potrebno povećati potencijal kako bi došlo do raslojavanja grafita [37, 42, 43]. Međutim, primjenom vodenih otopina površinski aktivnih tvari (PAT), poput natrijeva dodecilbenzensulfonata (eng. *sodium dodecyl benzenesulfonate*, SDBS) i natrijeva dodecilsulfata (eng. *sodium dodecyl sulfate*, SDS), cetiltrimetil amonijeva bromida (CTAB) ili natrijeva kolata (NaC) [32, 44], moguće je izbjeći primjenu velikih vrijednosti potencijala kao i naknadne tretmane raslojavanja grafita. PAT su amfipatske prirode i u molekularnoj strukturi sadrže hidrofilnu (polarna skupina koja pridonosi otapanju u vodi) i hidrofobnu skupinu (ugljikovodični lanac koji može sadržavati aromatski prsten i sl.) (slika 2.11.). Hidrofilni dio može biti pozitivno nabijen, negativno nabijen ili neutralan. Disocijacija polarnog dijela omogućuje uključivanje PAT u nabijanje elektrokemijskog dvosloja, a hidrofobni lanac njihovu adsorpciju na površinu grafenskih listova. Na taj se način sprječava aglomeracija grafena u grafitnu strukturu, što osigurava dobivanje stabilne koloidne suspenzije PAT i grafenske strukture [32, 45, 46]. Potrebna su daljnja istraživanja primjene PAT kao elektrolita u elektrokemijskoj sintezi grafena kako bi se utvrdili uvjeti kod kojih nastaje monoslojni produkt s malim brojem defekata, odnosno visoke električne provodnosti.



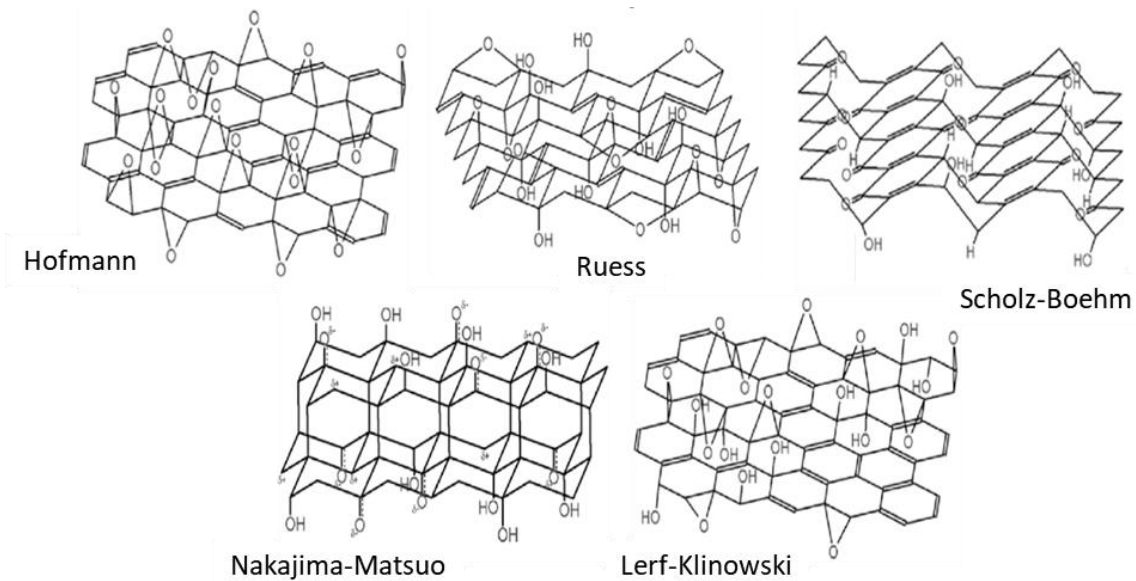
Slika 2.11. Kemijska struktura a) SDBS i b) SDS.

Metoda elektrokemijskog raslojavanja grafita uspješno je provedena upotrebom različitih elektroda, kao što su visoko orijentirani pirolitički grafit (eng. *highly orientated pyrolytic graphite*, HOPG) [47, 48], grafitne folije [38, 49, 50], grafitni štapići [40, 41, 46, 51, 52] i prirodne grafitne ljuskice (eng. *natural graphite flakes*, NGF) [40, 41, 48, 53]. U odnosu na sintetski grafit, NGF [54, 55] imaju veći stupanj kristalnosti, što ih čini pogodnijim prekursorom za dobivanje grafena [45]. Međutim, iako NGF imaju bolja strukturalna svojstva i jeftiniji su prekursor, objavljeno je samo nekoliko radova o njihovu elektrokemijskom raslojavanju u HClO_4 , H_2SO_4 ili otopinama sulfatnih soli. Veći naglasak je na raslojavanju sintetskih grafitnih štapova, grafitnih folija ili HOPG.

2.3.2. Problematika aglomeracije grafena, grafenov oksid i njegova redukcija

Teoretska vrijednost specifične površine grafena je $2620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [56], a teoretski specifični kapacitet oko 550 F g^{-1} [57] kada je sva površina iskorištena pri nabijanju dvosloja. Dobivanje tih vrijednosti u praksi se pokazalo problematičnim jer grafenski listovi teže aglomeraciji i povezivanju u grafitnu strukturu. Razlog aglomeracije su jake $\pi - \pi$ veze između grafenskih listova, što u konačnici dovodi do smanjenja specifične površine dostupne za akumulaciju iona iz elektrolita. Rješavanje tog problema, osim upotrebom PAT, moguće je sintezom materijala manjeg stupnja aglomeracije, kao što je grafenov oksid (GO). GO je oksidirani oblik grafena koji zbog velikog broja kisikovih funkcijskih skupina posjeduje sp^3 -defekte i pokazuje lošiju električnu provodnost od grafena. No, upravo prisustvo kisikovih funkcijskih skupina sprječava aglomeraciju i omogućuje dobru topljivost GO u vodi i organskim otapalima [58]. Struktura GO ovisi o metodi sinteze i stupnju oksidacije, a još uvijek nije u potpunosti objašnjena. Prihvaćen je model Lerf-Klinowskog [59–61] koji karakterizira nestehiometrijski atomski

sastav uz amorfni karakter, gdje je bazalna površina GO prekrivena hidroksilnim i epoksidnim (1,2 esterskim) funkcijskim skupinama, dok se na rubovima uglavnom nalaze karbonilne i karboksilne skupine (slika 2.12.).



Slika 2.12. Shematski prikazi grafenova oksida (GO) koji uključuju Hofmann, Ruess, Scholz–Boehm, Nakajima–Matsuo i Lerf–Klinowski model [62].

GO se najčešće dobiva oksidacijom grafita, pri čemu nastaje grafitov oksid. Primjenom jakih oksidansa, u strukturu grafita uvode se funkcijske skupine koje čine materijal hidrofilnim i šire udaljenost među slojevima. Primjenom ultrazvuka grafitov oksid se raslojava u vodi na monoslojni ili višeslojni GO. Ako se GO želi primijeniti kao elektrodni materijal, potrebno je provesti njegovu redukciju do reduciranog grafenova oksida (rGO). U dosadašnjim istraživanjima pokazano je kako redukcijom dolazi do uklanjanja kisikovih funkcijskih skupina, povećanja broja sp^2 -hibridiziranih ugljikovih atoma, što u konačnici povećava električnu provodnost materijala [63]. Kemijska redukcija se provodi reagensima kao što su hidrazin, natrij bor tetrahidrid i askorbinska kiselina [64–66]. Alternativa kemijskoj redukciji su ekološki prihvatljivije metode poput hidrotermalne, solvotermalne, mikrovalne, elektrokemijske metode i redukcija ozračivanjem UV ili γ zračenjem. U procesu redukcije nemoguće je u potpunosti ukloniti kisikove funkcijske skupine, stoga se preostale skupine nastoje iskoristiti u svrhu poboljšanja kapaciteta materijala. Redoks reakcija kinon/hidrokinon smatra se najznačajnijom za doprinos pseudokapacitivnosti ugljika [67].

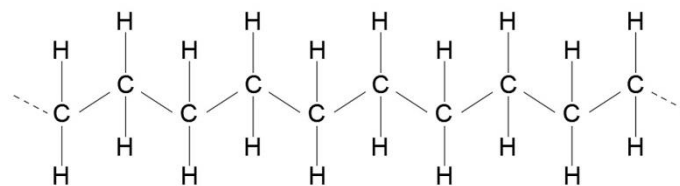
2.3.3. Grafenski materijali za primjenu u superkondenzatorima

Kao elektrodni materijal za elektrokemijske superkondenzatore grafen su prvi upotrijebili Vivekchand i sur. [68]. Termalnim raslojavanjem grafitova oksida pri temperaturi od 1050 °C dobili su grafenski materijal specifične površine od 925 m² g⁻¹. Izmjereni su specifični kapaciteti od 117 F g⁻¹ u vodenom elektrolitu i 75 F g⁻¹ u ionskoj tekućini. Istraživanja Wanga i sur. [69] pokazala su kako je redukcijom GO moguće dobiti grafenski materijal primjenjiv u superkondenzatorima. Redukciju su proveli plinovitim hidrazinom pri sobnoj temperaturi u trajanju od 72 sata, te na taj način smanjili stupanj aglomeracije grafenskih listova i dobili specifični kapacitet od 205 F g⁻¹ u vodenom elektrolitu. Postignuta specifična snaga sastavljenog superkondenzatora iznosila je 10 kW kg⁻¹, a specifična energija 28,5 Wh kg⁻¹. Nakon 1200 ciklusa punjenja i pražnjenja zadržano je 90 % početnog kapaciteta. Daljnja znanstvena istraživanja išla su u smjeru dodatnog optimiranja procesa redukcije GO. Feng i sur. [70] predložili su redukciju GO upotrebom Na-NH₃ (tj. elementarnog natrija otopljenog u tekućem amonijaku) kao reducensa. U odnosu na postupak s hidrazinom, ovo je ekološki prihvatljiviji, jednostavniji i brži postupak koji se odvija pri niskim temperaturama. GO film se uranja u Na-NH₃ otopinu, gdje je već nakon 1 min vidljiva promjena u boji filma, iz smeđe u crnu, što ukazuje na uspješno provedenu redukciju i dobivanje rGO. Udio kisikovih funkcijskih skupina nakon redukcije iznosio je 5,6 %. Tako dobivene rGO filmove upotrebljavali su izravno kao elektrode u superkondenzatorima. Dobiven je specifični kapacitet od 263 F g⁻¹. Novi smjer u istraživanju grafenskih materijala za superkondenzatore dali su znanstvenici koji su interkalirali neke druge materijale u grafensku mrežu kao što su PAT [71], ugljikovo crnilo [72, 73], ugljikove nanocijevi [74, 75], metalne nanočestice poput platine [76] ili vlakna Fe₂O₃ [77]. Na taj način postignuta je otvorenija struktura grafena i lakša difuzija iona iz elektrolita, što je rezultiralo znatnim poboljšanjem elektrokemijskih svojstava. Zhang i sur. [71] proučavali su utjecaj različitih PAT na stabilnost GO i rGO. Ovu vrstu spojeva interkalirali su u GO tako što su pomiješali 100 ml otopine GO s 100 ml otopine PAT. Smjesu su držali na miješalici 3 dana pri sobnoj temperaturi, a dobiveni produkt je filtriran i dodatno reduciran hidrazinom. Pri gustoći struje od 1 A g⁻¹ u 2 mol dm⁻³ H₂SO₄ dobili su vrijednost specifičnog kapaciteta od 194 F g⁻¹, a u ionskoj tekućini 144 F g⁻¹. Velike vrijednosti specifičnog kapaciteta posljedica su povećanog kvašenja površine elektrode u elektrolitu i većeg razmaka među grafenskim listovima.

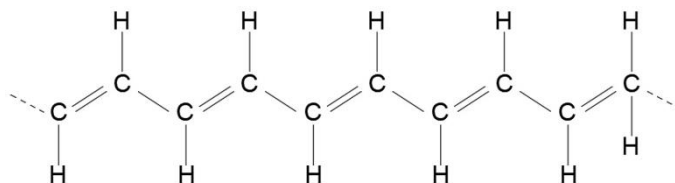
2.4. Vodljivi polimeri

Vodljivi polimeri su materijali koji kombiniraju električna svojstva poluvodiča i metala s prednostima konvencionalnih polimera kao što su jednostavna i jeftina sinteza, te mogućnost modifikacije svojstava primjenom raznih kemikalija i sintetskih puteva. Za njihovo otkriće i razvoj Hideki Shirakawa, Alan. J. Heeger i Alan G. McDiarmid dobili su 2000. godine Nobelovu nagradu iz područja kemije. Priprema poliacetilena i otkriće da nakon njegovog izlaganja parama broma, joda ili klora dolazi do velikog povećanja u električnoj provodnosti, označilo je početak razdoblja intenzivnog istraživanja te grupe spojeva [78]. Atomi ugljika u zasićenim polimerima, kao što je polietilen, daju sve valentne elektrone u jednostruke, σ -veze (slika 2.13a). Zbog toga je veća širina zabranjene zone između valentne i vodljive vrpce, a materijal pokazuje izolatorska svojstva. Drugim riječima, polietilen ne posjeduje slobodne elektrone koji bi se mogli usmjerenom kretati pod utjecajem električnog polja. Poliacetilen ima konjugiranu strukturu (slika 2.13b) u kojoj se naizmjenično ponavljaju jednostruke i dvostruke veze (σ i π -veze) između atoma ugljika.

a)



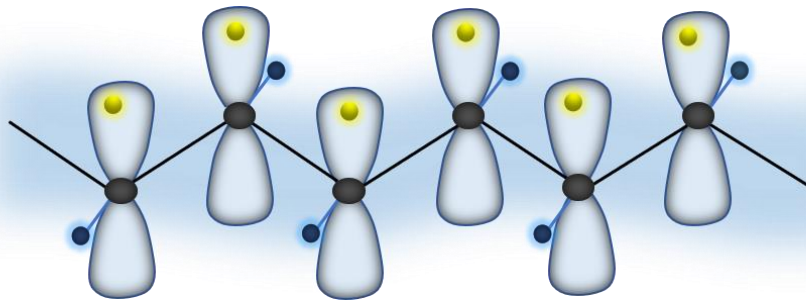
b)



Slika 2.13. Kemijske strukture a) polietilena i b) *trans*-poliacetilena.

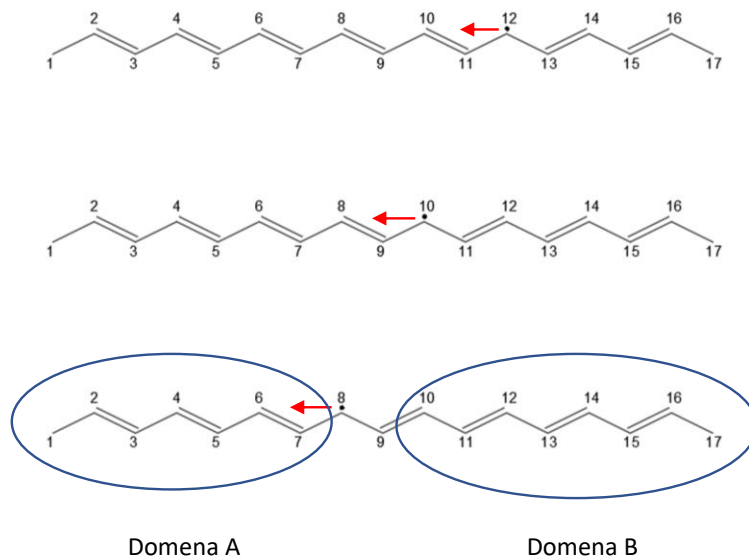
Atomi ugljika u poliacetilenu posjeduju tri hibridne sp^2 orbitale u kojima je smješten po jedan elektron, dok je četvrti elektron smješten u p orbitali okomitoj na ravninu koju čine tri hibridne orbitale. Elektroni smješteni u hibridnim orbitalama čine tri σ -veze, dvije sa susjednim C

atomima i jednu s atomom vodika. Elektron iz p orbitale čini π -vezu sa susjednim atomom ugljika (slika 2.14.). Dakle, kod poliacetilna se očekuje delokalizacija π elektrona duž lanca polimera, što bi trebalo osigurati dobru provodnost sličnu provodnosti metala. Zbog Peierlsove elektron-foton nestabilnosti, koja se javlja kod jednodimenzionalnih sustava [79, 80] dolazi do formiranja popunjene valentne i prazne vodljive vrpce odvojene zabranjenom zonom, zbog čega poliacetilen posjeduje poluvodička svojstva. Peierlsova nestabilnost je strukturna distorzija valnog vektora k , i za posljedicu ima lokalizaciju jednostrukih i dvostrukih veza u lancu polimera, odnosno poliacetilen ima dimeriziranu strukturu $(-\text{CH}=\text{CH}-)_x$.



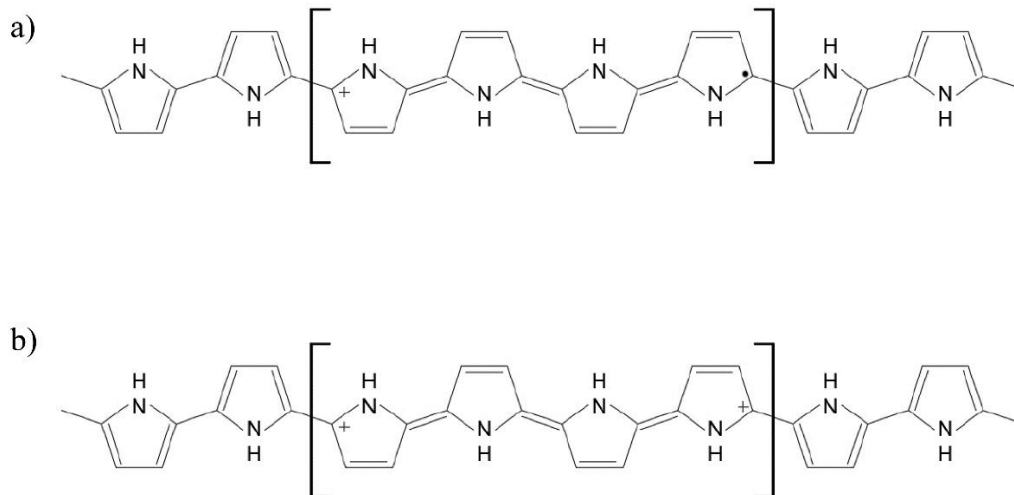
Slika 2.14. p orbitale i π elektroni u poliacetilenu.

Lanac vodljivog polimera mora sadržavati defekte kako bi imao dobru električnu provodnost. Tijekom same sinteze u lancu trans-poliacetilena formira se određeni broj defekata koji se nazivaju *solitoni*. Na slici 2.15. uočava se kako defekt prisutan na polimernom lancu razdvaja dvije domene (domena A i domena B) s različitom alternacijom jednostruke i dvostruke veze. Za taj defekt karakteristično je da nije lokaliziran, nego se proteže preko nekoliko ugljikovih atoma. Formiranje solitona i kretanje dvostruke veze moguće je zbog toga što su domene A i B energetske ekvivalentne. Osim neutralnih solitona, procesom oksidacije ili redukcije moguće je dobiti pozitivne, odnosno negativne solitone. Neutralni soliton nema naboj, ali ima spin, dok pozitivni i negativni solitoni imaju naboj, ali nemaju spin. Oksidacijom ili redukcijom polimera raste broj solitona, a time i električna provodnost.



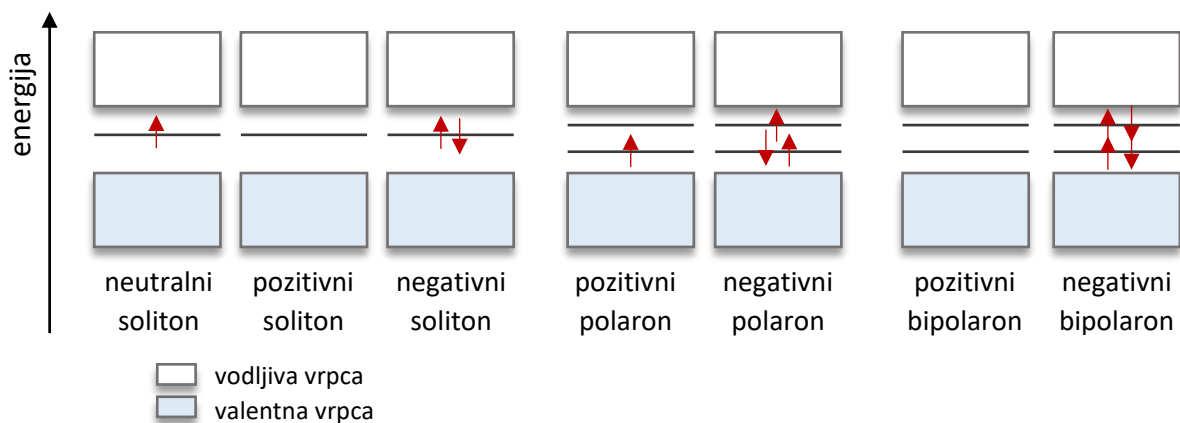
Slika 2.15. Kemijske strukture trans-poliacetilena i prikaz migracije solitona duž lanca polimera pri čemu dolazi do širenja domene B.

Vodljivi polimeri, kao što su polianilin, politiofen, polipirol, ne posjeduju energetske ekvivalentne domene i kod njih ne dolazi do formiranja solitona. Izmjena jednostruke i dvostruke veze u tom slučaju dovodi do izmjene benzoidne i kinoidne strukture. Kinoidna struktura ima veću energiju od benzoidne, stoga se elektroni kreću tako da se smanji udio kinoidne strukture. Kako bi se stabilizirao konjugacijski defekt, nužno je postojanje duplog defekta, što sprječava rekombinaciju elektrona. Takav defekt naziva se *polaron* i prikazan je na slici 2.16a. Pri nastajanju polarona vodljiva vrpca ostaje prazna, valentna vrpca popunjena, a polaroni formiraju nove vrpce unutar zabranjene zone. Ako ne nastane dovoljan broj polarona neće biti visoke električne provodnosti. U slučaju postojanja dva pozitivna ili dva negativna naboja, nastali defekt naziva se *bipolaron* (slika 2.16b).



Slika 2.16. Kemijske strukture polipirola koje prikazuju formiranje a) polarona i b) bipolarona pri oksidaciji polimera.

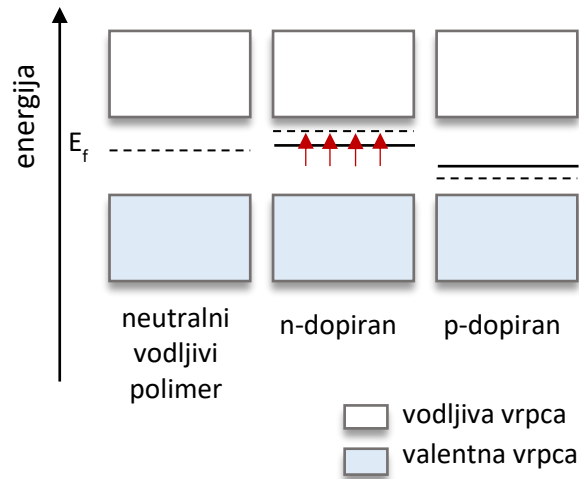
Bipolaroni su mobilni i mogu se širiti duž lanca vodljivog polimera, stoga pri dovoljnoj koncentraciji predstavljaju nositelje naboja. Bipolaronski nivoi su ili potpuno prazni ili potpuno zauzeti i nemaju spin (slika 2.17.).



Slika 2.17. Energetski dijagram nositelja naboja.

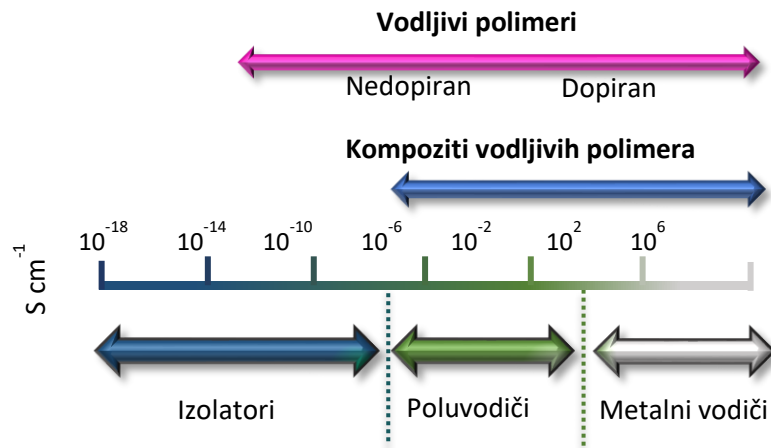
U svom osnovnom stanju većina vodljivih polimera nema defekte i nisu električni provodni, a za postizanje visoke metalne vodljivost potrebno je provesti dopiranje. U kontekstu vodljivih polimera dopiranje se odnosi na reakcije oksidacije i redukcije, a moguće ih je provesti kemijskim ili elektrokemijskim putem. U procesu oksidacije (*p-dopiranje*) uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru. Naboj je

strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u najstabilniji oblik. Naboj se može donirati u vodljivu vrpca i procesom redukcije (*n-dopiranje*) vodljivog polimera (slika 2.18.). Neutraliziranje nastalih pozitivnih, odnosno negativnih naboja, postiže se ugradnjom iona nazvanih dopantima ili protuionima, koji se mogu ugraditi tijekom sinteze ili naknadno.



Slika 2.18. Energijski dijagram neutralnog, reduciranog (n-dopiranog) i oksidiranog (p-dopiranog) vodljivog polimera. Dopiranje dovodi do formiranja dodatnih energetske stanja u zabranjenoj energetske zoni što uzrokuje porast električne provodnosti.

Električna provodnost nedopiranog polimera kreće se od 10^{-6} do 10^{-10} S cm^{-1} , odnosno u području između poluvodiča i izolatora (slika 2.19.). Vodljivost takvog polimera moguće je povećati procesom dopiranja za 10 redova veličine. Pokazano je kako dopiranjem poliacetilena jodom njegova električna provodnost raste preko 10^4 S cm^{-1} , što je usporedivo s električnom provodnošću olova pri sobnoj temperaturi, $4,8 \times 10^4$ S cm^{-1} [81, 82]. Električna provodnost kod vodljivih polimera raste s porastom uređenosti lanaca, te se navedena električna provodnost odnosi na uzorak poliacetilena s idealno orijentiranim lancima. Unatoč dobroj električnoj provodnosti, poliacetilen nije pronašao komercijalnu primjenu zbog lake oksidacije kisikom iz zraka i osjetljivosti na vlagu. Ostali vodljivi polimeri imaju nešto nižu provodnost, međutim dovoljnu za niz primjena, zbog čega su se počeli intenzivno proučavati početkom devedesetih godina prošlog stoljeća.



Slika 2.19. Prikaz električne provodnosti vodljivih polimera i drugih materijala.

2.4.1. Sinteza vodljivih polimera

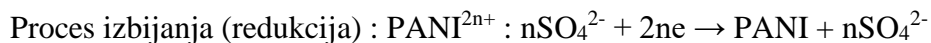
Vodljive polimere moguće je dobiti kemijskim ili elektrokemijskim putem. U pravilu, obje su metode jeftine i jednostavne, a njihov odabir znatno utječe na morfologiju i kapacitivna svojstva dobivenog materijala [83]. Sinteza podrazumijeva prisustvo protuiona i oksidaciju monomera pri čemu nastaje radikal kation koji djeluje kao inicijator u procesu polimerizacije. Kemijska sinteza se provodi pri temperaturi od 0 °C do 80 °C u reaktoru, gdje se otopini monomera dodaje oksidacijsko sredstvo, npr. FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 ili H_2O_2 . Na taj je način moguće dobiti velike količine praškastog vodljivog polimera. U odnosu na kemijsku, elektrokemijska sinteza je pogodnija jer se dobivena elektroda može direktno ispitati elektrokemijskim metodama i upotrijebiti kao aktivni elektrodni materijal [84]. Osim toga, jednostavna je kontrola količine istaloženog polimera odnosno debljine sloja aktivnog materijala. Elektrokemijska sinteza se provodi polarizacijom elektrode pri čemu dolazi do oksidacije monomernih jedinica i nastajanja radikal kationa uz površinu elektrode. Nastali radikal kation stabilizira se rezonancijom, a što je veći broj rezonantnih struktura to će potencijal oksidacije biti manji. Smatra se kako se proces polimerizacije nastavlja reakcijom dvaju radikal kationa, pri čemu nastaje dimer-di-kation, čijom deprotonacijom nastaje dimer. Prisutni nukleofilni protuion napada proton i lako dolazi do deprotonacije zbog uklanjanja pozitivnog naboja. Nastali dimer se dalje oksidira i dolazi do propagacije lanca [85]. Kada se u konačnici dosegne kritična duljina, polimer se taloži na elektrodi.

Tijekom provođenja procesa polimerizacije važno je odabrati pogodno otapalo. Naime, moguća je reakcija radikal kationa i nukleofila iz reakcijskog medija. Tako je npr. voda dobar nukleofil

koji će i u malim količinama brzo reagirati s radikal kationom i onemogućiti rast polimernog lanca. Veća je vjerojatnost reakcije s nukleofilom kada monomer ima veliki potencijal oksidacije, pri čemu se gubi pravilna struktura polimera zbog uvođenja defekata na lancu [85]. Nadalje, u procesu oksidacije reaktivnost radikal kationa se smanjuje kako raste duljina lanca, te je potencijal oksidacije monomera veći nego potencijal oksidacije polimera.

2.4.2. Vodljivi polimeri kao elektrodni materijali

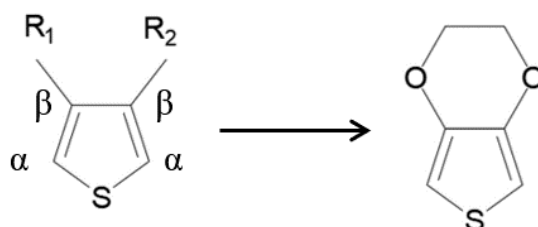
Uz visoke vrijednosti električne provodnosti, vodljive polimere karakteriziraju i pseudokapacitivna svojstva, što omogućuje njihovu primjenu u superkondenzatorima. Pohrana pseudokapacitivnog naboja omogućena je odvijanjem reverzibilnih redoks reakcija. Za vrijeme nabijanja p-tipa vodljivog polimera, anioni iz elektrolita ulaze među polimerne lance, a elektroni se otpuštaju. Drugim riječima, nabijanje je praćeno procesom oksidacije, a izbijanje se odvija kroz proces redukcije, kao što je pokazano na primjeru:



Pseudokapacitivna svojstva vodljivih polimera znatno ovise o njihovoj strukturi, koja definira elektronsku/ionsku vodljivost, potencijal pri kojem se odvija redoks reakcija, stupanj oksidacije/redukcije i elektrokemijsku reverzibilnost redoks reakcije [86, 87].

Najčešće upotrebljavani vodljivi polimeri u superkondenzatorima su polianilin (PANI), polipirol (PPy) i poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT). PANI je jedan od najviše proučavanih vodljivih polimera, a zbog njegovih specifičnih svojstava otvorene su mu brojne mogućnosti za praktičnu primjenu. Karakteriziraju ga tri osnovna oksidacijska stanja: leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin, a najstabilniji i jedini vodljivi oblik, je tamno zelena emeraldinska sol. Sinteza PANI se provodi oksidacijom anilina u vodenom ili nevodenom mediju, a nužan uvjet u sintezi je kisela sredina, koja osigurava protonirani emeraldin. Za PANI dobiven kemijskim putem specifični kapacitet iznosi 554 F g^{-1} , dok je elektrokemijskom polimerizacijom dobiven još veći specifični kapacitet od 742 F g^{-1} [88]. PPy je stabilan na zraku i topiv u vodi, što omogućuje provedbu sinteze iz vodenih otopina elektrolita. Istraživanja polipirola za primjenu u uređajima za pohranu električne energije usmjerena su prema razvoju nanostrukturiranog PPy. Specifični kapaciteti PPy kreću se u rasponu vrijednosti od 90 do 480 F g^{-1} . U odnosu na navedene vodljive polimere, specifični kapacitet PEDOT sloja je mnogo

manji, 210 F g^{-1} [89]. Razlog tome je velika molarna masa monomerne jedinice. Ipak, PEDOT se intenzivno istražuje kao elektrodni materijal ponajprije zbog toga što njegovi monomeri nisu toksični. Nadalje, pokazuje odličnu stabilnost kod velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja, uz veliku brzinu odvijanja redoks reakcija. Monomer, 3,4-etilendioksitiofen (EDOT) sintetiziran je iz tiofena (slika 2.20.). Iako je elektropolimerizacijom tiofena na platinskoj elektrodi u acetonitrilu dobiven politiofen s visokom izmjerenom električnom provodnošću, između 10 i 100 S cm^{-1} , njegovo dopirano stanje nije dovoljno stabilno u prisustvu zraka i vlage, što onemogućuje njegovu tehničku primjenu. Velik problem predstavlja nemogućnost sinteze politiofena u vodenoj otopini. Naime, oksidacijom nastali radikal kation tiofena vrlo je nestabilan i brzo reagira s vodom. Kako bi se osigurao nastanak što pravilnije strukture tiofena, uvedeni su alkilni supstituenti u β -položaje tiofenskog prstena, što je rezultiralo pravilnijom strukturom, no steričke smetnje uzrokovane disupstitucijom i smanjenje efektivne duljine konjugacije smanjile su provodnost takvog polimera. Osim toga, ciklizacija alkilnih supstituenata u β -položajima povećala je potencijal oksidacije i učinila nastali radikal kation nestabilnijim. Ideja disupstitucije tiofena nije odbačena, ali su umjesto alkilnih upotrijebljeni alkoksi supstituenti koji zbog svog elektrondonorskog efekta, uzrokovanog atomom kisika, mogu dobro stabilizirati pozitivan naboj radikal kationa tiofena. S obzirom na to da se ni na taj način nije uspjelo dovoljno stabilizirati dopirano vodljivo stanje polimera, zbog nedovoljne efektivne duljine konjugacije, odlučujući korak bio je zatvaranje prstena između dva alkoksi supstituenta. Time je postignuta visoka provodnost i stabilnost novonastalog spoja 3,4-etilendioksitiofena, odnosno njegovog polimera PEDOT [90]. Vodljivost polimera PEDOT posljedica je njegove planarne strukture i visokog stupnja delokalizacije elektrona duž lanca polimera [91].



Slika 2.20. Prikaz dobivanja 3,4-etilendioksitiofena iz tiofena.

Jaka elektrondonorska svojstva etilendioksi skupine znatno snižavaju potencijal oksidacije monomera EDOT u usporedbi s ostalim tiofenima, stoga je polimerizacija PEDOT sloja moguća u organskoj [92–95] i vodenoj otopini [96–101]. Zbog slabe topljivosti EDOT monomera u vodi, polimerizacija se u vodenoj otopini provodi uz PAT ili polielektrolite, kao što su SDS, SDBS, poli(4-stirensulfonat) (eng. *poly(4-styrene sulfonate)*, PSS) ili poliakrilna kiselina (PAK) [101]. U dosadašnjim istraživanjima pokazano je kako anionski polielektroliti i PAT, osim što utječu na topljivost EDOT monomera, dodatno snižavaju njegov oksidacijski potencijal i utječu na kinetiku procesa polimerizacije [101–105].

2.4.3. Kompoziti vodljivih polimera i grafenskih materijala

Kompoziti vodljivih polimera i grafena važni su za primjenu u superkondenzatorima jer grafen u strukturi vodljivog polimera može poboljšati njegova pseudokapacitivna i mehanička svojstva [106]. Poznato je da tijekom velikog broja ciklusa punjenja/pražnjenja dolazi do bubrenja i skupljanja polimera, uslijed stalne interkalacije i deinterkalacije iona, čime se narušava mehanička stabilnost materijala i elektrokemijske karakteristike [107]. Dosadašnja istraživanja ukazuju na to da kompozitne materijale na bazi grafena i vodljivog polimera kao što su PANI, PPy ili PEDOT [108] karakteriziraju specifični kapaciteti od 220 F g⁻¹ do 600 F g⁻¹ [87, 109]. Dobivene vrijednosti veće su od onih koje postiže sami grafen ili vodljivi polimer. U strukturu vodljivog polimera može biti ugrađen grafen ili GO, pri čemu grafen osigurava dobru poroznost i dobru električnu provodnost, dok GO osigurava samo dobru poroznost. Međutim, GO se jednostavno ugrađuje u strukturu vodljivog polimera zbog hidrofilnog karaktera. Osim toga, moguće ga je iskoristiti kao osnovni elektrolit tijekom sinteze vodljivog polimera, što mu osiguravaju kisikove funkcijske skupine sklone disocijaciji poput karboksilne skupine [109]. S ciljem poboljšanja električne provodnosti kompozita vodljivog polimera i GO, provodi se naknadna redukcija GO ugrađenog u sloj vodljivog polimera [110]. U slučaju redukcije GO u sloju PPy dobiven je specifični kapacitet 424 F g⁻¹ koji je prije redukcije iznosio 289 F g⁻¹ [111]. Navedeni kompozitni materijali sintetiziraju se, kao i vodljivi polimeri, kemijskom ili elektrokemijskom metodom. Za razliku od kemijske sinteze, gdje dodatkom oksidansa u otopinu za sintezu dolazi do interkalacije ionskih vrsta definiranih strukturom oksidansa [26], kod elektrokemijske sinteze isključivo sastav osnovnog elektrolita definira protuione koji će se interkalirati u vodljivi polimer [112]. Tako su Feng i sur. [113] u jednom koraku elektrokemijski sintetizirali rGO/PANI kompozitni sloj polazeći od suspenzije GO/anilin u otopini H₂SO₄. Dobivena suspenzija nanosena je na podlogu od staklastog ugljika ili na ITO podlogu, te je tako

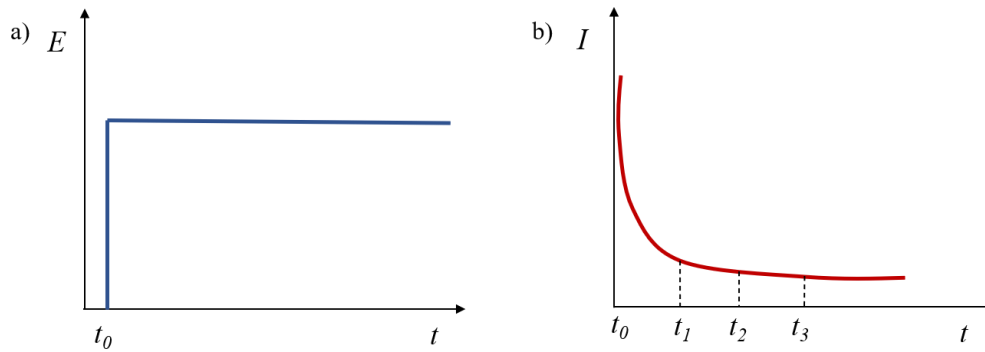
pripremljena elektroda polarizirana u području potencijala od $-1,3$ V do $1,0$ V u 1 M H_2SO_4 . Pri tome je došlo do polimerizacije anilina i redukcije GO u rGO. Za priređeni materijal dobiven je visok specifični kapacitet od 640 F g^{-1} uz 90 % zadržavanja početnog kapaciteta nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Ovim rezultatima pokazano je da rGO/PANI kompozit pokazuje dobru elektrokemijsku stabilnost i kao takav je dobar materijal za pohranu električne energije u superkondenzatorima.

2.5. Elektrokemijske metode u karakterizaciji elektrodnih materijala

Za karakterizaciju elektrokemijskih sustava potrebno je poznavati procese na granici faza elektroda/elektrolit. Dva osnovna procesa opisuju međufazno područje, *nefaradejski* i *faradejski proces*. Ako na međufazi elektroda/elektrolit dolazi do nabijanja i izbijanja elektrokemijskog dvosloja, bez odvijanja elektrokemijskih reakcija, proces se naziva nefaradejski. Kada se uz navedene reakcije, događa i prijenos elektrona kroz međufazu, proces se naziva faradejski. U faradejskim sustavima primijenjeni potencijal ima veliki utjecaj na kinetiku procesa na površini elektrode, a jakost struje je određena prijenosom naboja, mase ili njihovom kombinacijom. Uz navedeno, složenije elektrokemijske reakcije mogu uključivati adsorpciju/desorpciju, interkalaciju, kemijsku reakciju kao i višestruki prijenos elektrona [114, 115]. Temelj elektrokemijskih metoda je pobuda sustava primjenom odgovarajućeg signala (potencijal ili struja) na elektrodu i praćenje odziva sustava, a njihov razvoj pomaže istražiti, razumjeti i karakterizirati procese na granici faza.

2.5.1. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija (eng. *Chronoamperometry*, CA) je elektrokemijska metoda u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća faradejska struja prati se kao funkcija vremena, slika 2.21.

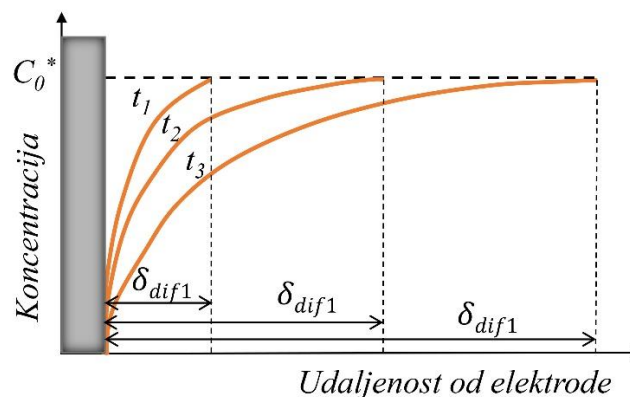


Slika 2.21. Signal a) pobude i b) odziva u kronoamperometriji.

Strujni odziv u CA ovisi o relativnom omjeru brzine izmjene naboja i brzine prijenosa elektroaktivne tvari do elektrode. U slučaju ne miješanja otopine, koncentracija reaktanta uz elektrodu se smanjuje s vremenom, raste debljina difuzijskog sloja δ_{dif} , a struja opada. Kada je potencijal polarizacije dovoljno visok, koncentracija reaktanta na površini elektrode pada na vrijednost nula (slika 2.22), a ovisnost struje o vremenu može se opisati Cottrellovom jednadžbom:

$$I(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}c_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.8.)$$

gdje je n broj izmijenjenih elektrona, F (96 485 C mol⁻¹) Faradayeva konstanta, A (cm²) površina elektrode, D_0 (cm² s⁻¹) konstanta difuzije elektroaktivne tvari, c_0^* (mol cm⁻³) koncentracija elektroaktivne tvari u otopini, t (s) vrijeme, I (A) struja [116].



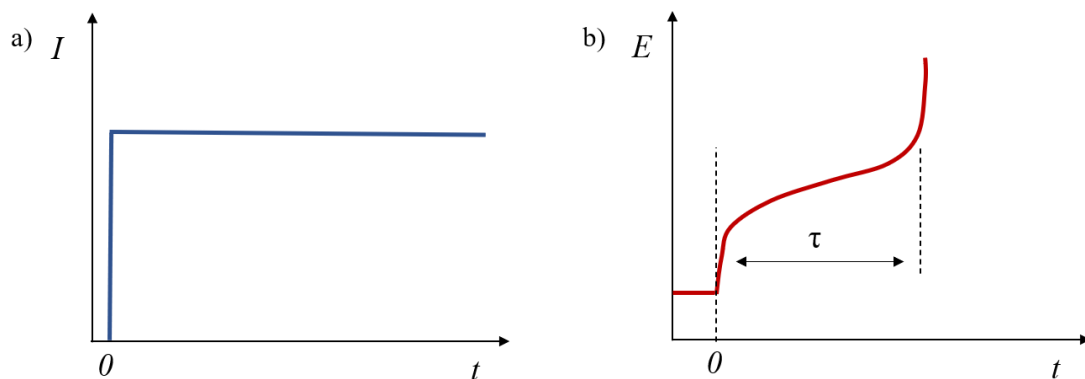
Slika 2.22. Ovisnost koncentracijskog profila reaktanta o vremenu pri uvjetima: linearne difuzije i vrijednosti potencijala pri kojem je koncentracija elektroaktivne tvari na samoj površini elektrode jednaka nuli.

Pri sintezi ili ispitivanju elektrodnih materijala, kao što su vodljivi polimeri, CA je korisna tehnika jer omogućuje određivanje količine naboja koji se izmijenio u reakciji, što može ukazivati na količinu nastalog vodljivog polimera. Također, pomoću CA je moguće utvrditi javlja li se difuzijska ili aktivacijska kontrola procesa, kao i odrediti difuzijske i kinetičke parametre, te parametre vezane za proces nukleacije vodljivog polimera na površini radne elektrode.

2.5.2. Kronopotencimetrija

Kod metode kronopotencimetrije (eng. *Chronopotentiometry*, CP) vrijednost struje održava se konstantnom, a potencijal se mijenja do vrijednosti u kojoj je fluks elektroaktivne tvari, dopremljene iz otopine na elektrodu, dovoljan za postizanje zadane vrijednosti struje. Nakon određenog vremena, fluks elektroaktivne tvari neće biti dovoljan za održavanje struje, a potencijal se naglo mijenja na vrijednost kod koje će na elektrodi reagirati neka druga elektroaktivna vrsta. To se vrijeme naziva vrijeme prijelaza τ , i neovisno je o heterogenoj kinetici reakcije. Na slici 2.23. prikazani su signal pobude i odziva u CP.

Metoda CP se provodi uz pretpostavku da se sva struja troši u redoks reakciji elektroaktivne vrste. Međutim, činjenica je da se jedan dio struje troši i na nabijanje elektrokemijskog dvosloja. U slučaju kad se na elektrodi ne odvija redoks reakcija, već se uz konstantnu vrijednost struje odvijaju nefaradejske reakcije, potencijal elektrode se mijenja linearno.

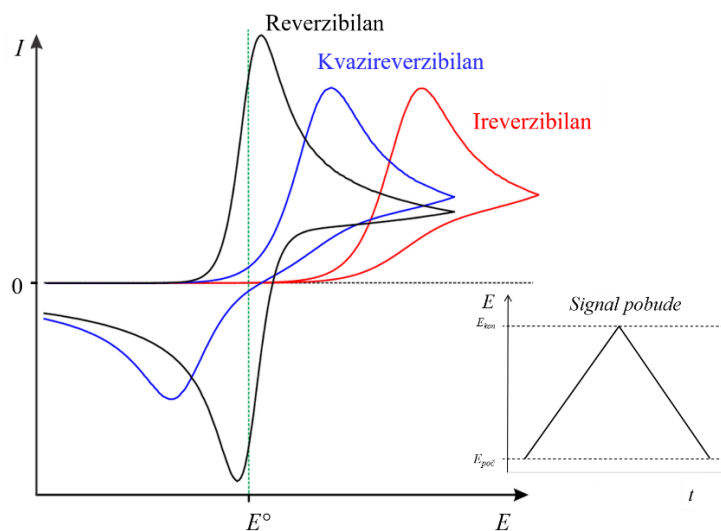


Slika 2.23. Signal a) pobude i b) odziva u kronopotencimetriji.

2.5.3. Ciklička voltametrij

Ciklička voltametrij (eng. *Cyclic voltammetry*, CV) je metoda u kojoj je signal pobude linearna promjena potencijala u vremenu, od početnog potencijala ($E_{poč}$) do konačnog potencijala (E_{kon}), i ponovno do $E_{poč}$. Signal odziva je struja prikazana u cikličkom voltamogramu, ovisno o potencijalu. Budući da se brzina promjene potencijala u CV može mijenjati u širokom području, tom se metodom ispituju spore, ali i vrlo brze elektrodne reakcije.

CV može promatrati tri osnovne vrste procesa na elektrodi; reverzibilne, ireverzibilne i kvazireverzibilne procese (slika 2.24.). Kod reverzibilnih redoks reakcija, prijenos naboja je puno brži stupanj od prijenosa tvari, i takav proces je difuzijski kontroliran. Na površini radne elektrode se u svakom trenutku uspostavlja ravnotežni omjer koncentracije oksidirane i reducirane vrste opisan Nerstovom jednažbom. Kod ireverzibilnih procesa prijenos naboja nije dovoljno brz za održavanje ravnoteže između oksidirane i reducirane vrste u skladu s Nerstovom jednažbom, te struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. Kvazireverzibilni procesi u uvjetima malih brzina promjena potencijala pokazuju reverzibilno ponašanje, a porastom brzine odstupaju od reverzibilnog ponašanja [114].



Slika 2.24. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji za različite procese.

Kada u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija, zbog termodinamičkih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim

dvoslojem kapaciteta C_{dl} . Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode prikazan je sljedećom jednačinom:

$$Q_{dl} = C_{dl}E \quad (2.9.)$$

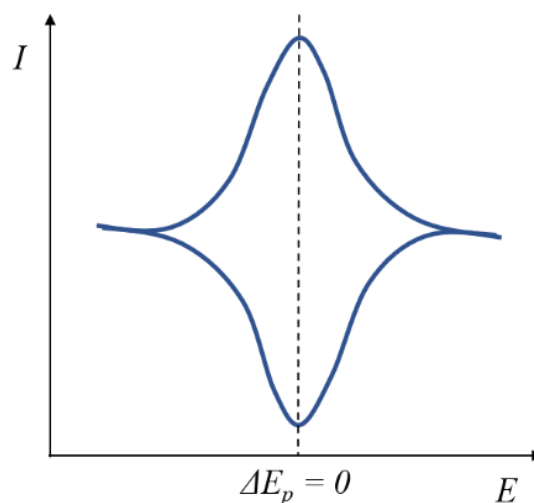
Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$I = \frac{dQ}{dt} = C_{dl} \frac{dE}{dt} = C_{dl}v \quad (2.10.)$$

gdje je v ($V s^{-1}$) brzina promjene potencijala.

Iz jednačbe 2.10. proizlazi da će kod linearne promjene potencijala dobivena struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala.

Metoda CV omogućuje proučavanje adsorpcijsko/desorpcijskih fenomena i karakterizaciju monomolekularnih i višemolekularnih slojeva. Rezultirajući ciklički voltamogram predstavlja „površinski val” shematski prikazan na slici 2.25. Kod površinskih reakcija visina strujnog vrha linearno ovisi o brzini promjene potencijala v . Pri tome su potencijal strujnih vrhova, te oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma, identični. To vrijedi za idealni slučaj tj. brzi prijenos elektrona i $\Delta E_p = 0$. U slučaju sporog prijenosa naboja u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p > 0$.



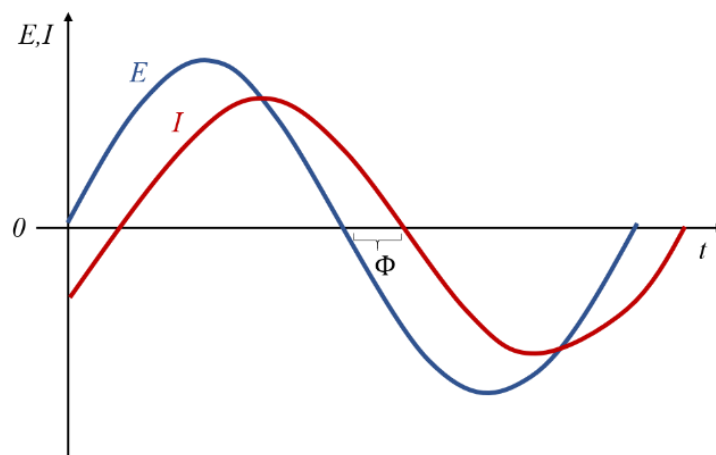
Slika 2.25. Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi.

Za vodljive polimere reverzibilni odziv dobiva se za tanke i porozne polimerne slojeva na elektrodi. Pomoću CV moguće je odrediti potencijal oksidacije monomera, karakteristike vezane za rast polimernog sloja, redoks karakteristike i količinu istaloženog vodljivog polimera. Osim toga, moguće je odrediti područje potencijala unutar kojeg se odvija redoks reakcija polimera i brzinu prijenosa naboja unutar polimera, između polimera i otopine ili polimera i elektrode.

2.5.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kod elektrokemijske impedancijske spektroskopije (eng. *Electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) prati se sinusni odziv elektrode (potencijal ili struja) na primjenu nisko amplitudnog sinusnog pobudnog signala (potencijal ili struje) različitih frekvencija. Kako su pobudne amplitude vrlo male, u rasponu od 5 do 10 mV, dolazi do minimalnog narušavanja ispitivanog sustava, što umanjuje pogreške uzrokovane mjernom tehnikom. Na temelju dobivenih podataka mogu se odrediti brojna svojstva materijala, što svrstava EIS u jednu u najmoćnijih tehnika s primjenom u širokom znanstvenom području. Nadalje, impedancijska mjerenja se provode u širokom području frekvencija, između μHz i MHz, stoga je moguće proučavanje procesa koji se odvijaju različitim brzinama. Kod visokih frekvencija dolaze brzi procesi, kao što su elektrokemijske reakcije, a kod niskih frekvencija spori procesi, poput difuzije.

Na slici 2.26. prikazan je odnos signala pobude i odziva za jednostavni električni krug.



Slika 2.26. Shematski prikaz odnosa narinutog potencijala i strujnog odziva ovisno o vremenu.

Sinusno promjenjiv potencijal može se opisati jednadžbom:

$$E = E_m \sin(\omega t) \quad (2.11.)$$

gdje je E (V) trenutni potencijal u bilo kojem vremenu t , E_m (V) amplituda napona, ω (rad/s) kutna frekvencija ($\omega = 2\pi f$ gdje je f (Hz) frekvencija).

Rezultirajuća struja, sinusnog oblika, opisana je jednadžbom:

$$I = I_m \sin(\omega t + \Phi) \quad (2.12.)$$

gdje je I (A) trenutna struja u bilo kojem vremenu t , I_m (A) amplituda struje, Φ fazni kut.

Fazni kut predstavlja pomak struje u odnosu na potencijal. Naime, prisutni kapacitivni ili induktivni elementi u sustavu zahtijevaju vrijeme kako bi postigli potpuni naboj i to vrijeme nabijanja stvara pomak između amplituda krivulja struje i potencijala. Vrijeme potrebno za relaksaciju naziva se vremenska konstanta τ . Kod mreže čistih otpornika fazni kut je nula [117].

Iz izraza analognog Ohmovom zakonu ($R = E / I$) slijedi da je impedancija, Z (Ω):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t + \Phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)}. \quad (2.13.)$$

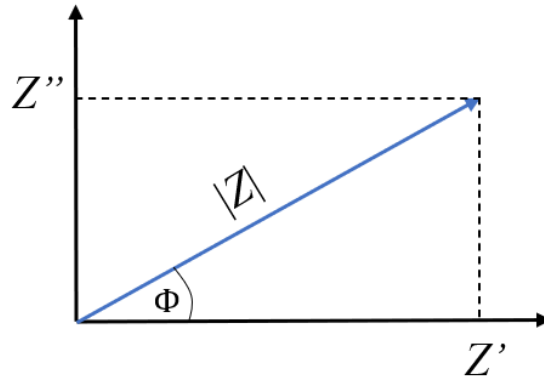
Primjenom kompleksne funkcije $j = \sqrt{-1} = e^{\frac{j\pi}{2}}$ i Eulerove formule ($e^{jx} = \cos x + j \sin x$) u jednadžbi 2.13. slijedi:

$$Z(\omega) = |Z| \frac{e^{j\omega t}}{e^{j\omega t + \Phi}} = |Z| e^{j\Phi} = |Z| (\cos \Phi + j \sin \Phi) = |Z| \cos \Phi + j |Z| \sin \Phi \quad (2.14.)$$

odnosno,

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2.15.)$$

Jednadžbom 2.15. impedancija je prikazana u obliku kompleksnog broja gdje je Z' realna, a Z'' imaginarna komponenta impedancije za frekvenciju ω . Impedancija definirana na taj način može se grafički prikazati u tzv. kompleksnoj ravnini impedancije, slika 2.27.



Slika 2.27. Vektor impedancije opisan realnim i imaginarnim koordinatama.

Pomoću slike 2.27. moguće je definirati jednađbe:

$$Z' = |Z| \cos(\Phi) \quad (2.16. a)$$

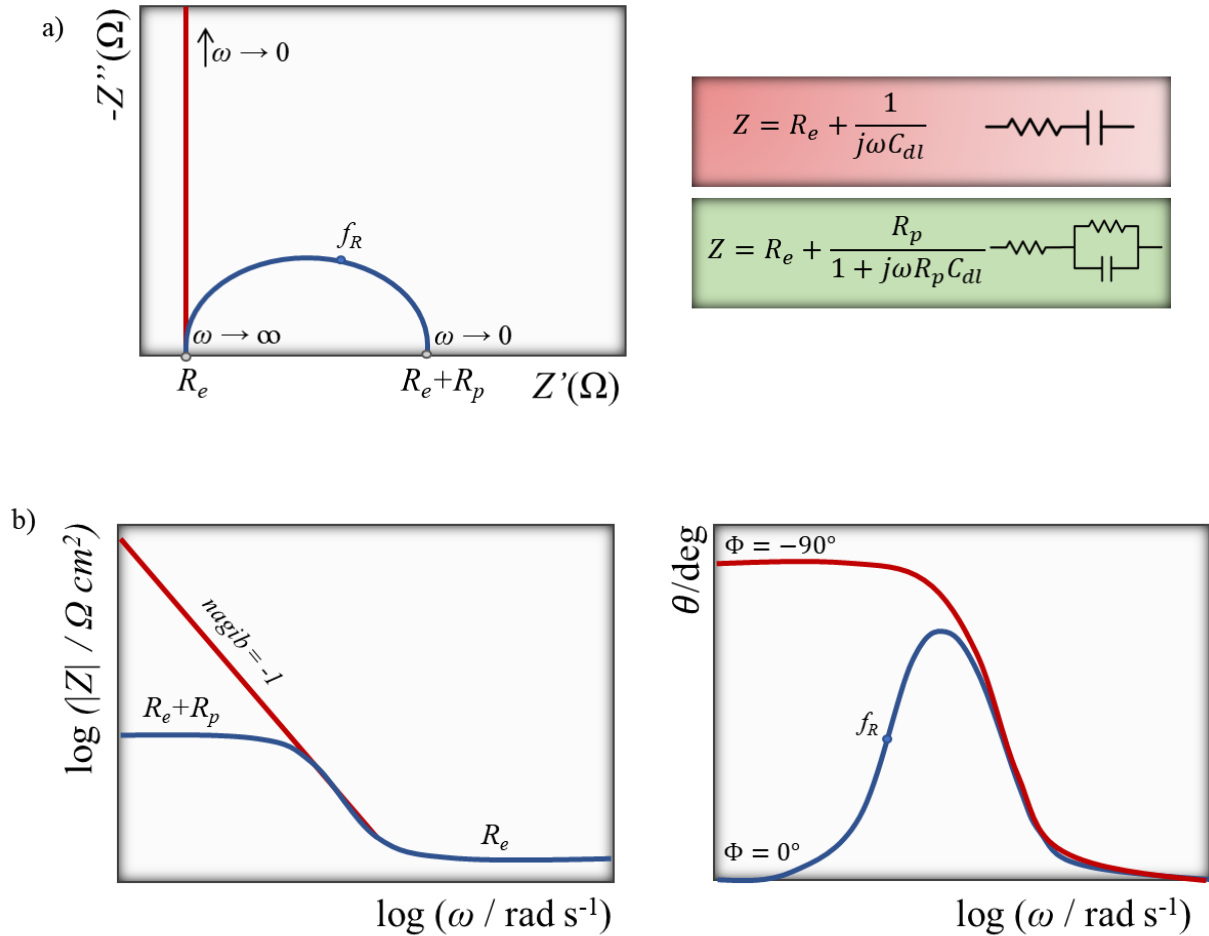
$$Z'' = |Z| \sin(\Phi) \quad (2.16. b)$$

$$|Z|^2 = |Z'|^2 + |Z''|^2 \quad (2.16. c)$$

$$\Phi = \tan^{-1} (Z''/Z') \quad (2.16. d)$$

Navedene jednađbe temelj su grafičkog prikaza impedancijskog spektra u Nyquistovom (Z'' vs. Z') i Bodeovom dijagramu ($\log|Z|$ vs. $\log \omega$ i Φ vs. $\log \omega$). Dobiveni impedancijski spektri dalje se modeliraju pomoću električnih ekvivalentnih krugova koji kombinacijom različitih električnih elemenata, kao što su otpornik, kondenzator i zavojnica, opisuju procese prijenosa naboja ili tvari, nabijanje/izbijanje elektrokemijskog dvosloja, otpor elektrolita, itd. [118].

Na slici 2.28. prikazani su impedancijski spektri, u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu, za nefaradejski i faradejski proces.



Slika 2.28. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za nefaradejski (crvena) i faradejski proces (plava linija).

Iz Nyquistova dijagrama (slika 2.28a) vidljivo je da kada realna komponenta impedancije Z' , ne ovisi o frekvenciji, a otpor odgovara otporu elektrolita R_e (omski otpor), dominira nefaradejski proces. Kod faradejskih procesa, R_e odgovara Z' određena u području visokih frekvencija, dok je u području niskih frekvencija otpor jednak zbroju $R_e + R_p$, pri čemu R_p predstavlja polarizacijski otpor. Između te dvije točke formira se polukružna ovisnost s relaksacijskom frekvencijom, $f_R = \omega_R/2\pi$. Isti procesi opisani su u Bodeovom dijagramu (slika 2.28b), iz kojeg je jasno vidljivo da kod oba procesa u području visokih frekvencija dominira otpor elektrolita R_e , a fazni kut je 0° . U području srednjih i niskih frekvencija, nefaradejski procesi su karakterizirani linijom nagiba -1, a fazni kut je -90° . Za faradejski proces u niskofrekventnom području vrijedi $|Z| = R_e + R_p$, a fazni kut je 0° . U području srednjih frekvencija, iz ovisnosti Φ vs. $\log \omega$, dodatno se uočava maksimum koji je posljedica utjecaja

vremenske konstante faradejskog procesa τ . U realnim sustavima se osim toga javlja i proces difuzije, koji se opisuje Warburgovom impedancijom. Ovo je bitno za pseudokapacitive sustave jer se naboj skladišti putem redoks reakcije na površini elektrode, gdje difuzija može ograničavati i usporavati brzinu skladištenja naboja. Warburgova impedancija ovisi o frekvenciji, a kod visokih frekvencija ima malu vrijednost jer difundirajuća vrsta ima mali difuzijski put, dok se kod niskih frekvencija povećava duljina puta i smetnje kretanju difundirajućih iona [119, 120]. Proces difuzije je jednostavno uočiti u Nyquistovom dijagramu kada fazni kut postigne vrijednost od 45° . Kod ispitivanja superkondenzatora EIS se primjenjuje prije i nakon određenog broja ciklusa punjenja/pražnjenja. Impedancija superkondenzatora Z_{SK} , određena je impedancijom svake elektrode i unutarnjim otporom:

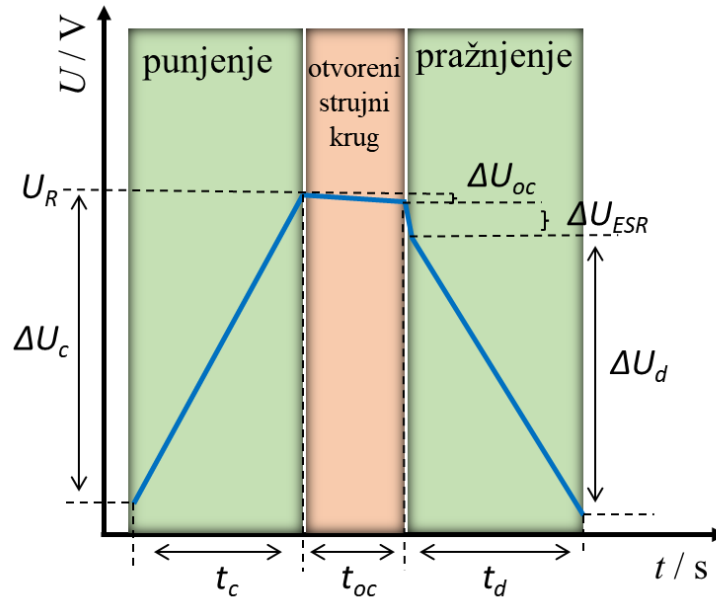
$$Z_{SK}(i\omega) = R_{ESR} + Z_1(i\omega) + Z_2(i\omega) = R_{ESR} + \frac{1}{j\omega} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \quad (2.17.)$$

Unutarnji otpor R_{ESR} , je zbroj otpora elektrolita između dviju elektroda, separatora, aktivne mase elektrode i strujnih kablova.

Jednadžba 2.17. pokazuje kako je ukupni kapacitet superkondenzatora jednak zbroju recipročnih vrijednosti kapaciteta pojedinačnih elektroda (C_1 i C_2), a u slučaju jednakih elektroda ukupni kapacitet manji je od kapaciteta svake elektrode. Dobar superkondenzator trebao bi imati veliku brzinu punjenja i pražnjenja, a što manji unutarnji otpor. Kada je R_{ESE} jednak nuli, impedancijski spektar karakteriziran je linijom nagiba -1 i faznim kutom od -90° . Povećanjem vrijednosti R_{ESR} kapacitivni odgovor ($\Phi = -90^\circ$) sustava pomiče se prema sve nižim frekvencijama (dužim vremenima) što ukazuje na sporije nabijanje/izbijanje superkondenzatora [118].

2.5.5. Metoda galvanostatskog punjenja/pražnjenja superkondenzatora

Metoda galvanostatskog punjenja/pražnjenja (eng. *Galvanostatic charge-discharge*, GCD) upotrebljava se kako bi se pod realnim uvjetima odredio kapacitet i unutarnji otpor superkondenzatora. Superkondenzator se puni i prazni konstantnom strujom, od $E_{poč}$ do E_{kon} , tijekom tisuću ili više ciklusa. Jedan ciklus se sastoji od tri faze; punjenje superkondenzatora konstantnom strujom do nominalnog napona U_R , zatim držanje superkondenzatora kod otvorenog kruga, te pražnjenje konstantnom strujom. Na slici 2.29. shematski je prikazano punjenje i pražnjenje superkondenzatora kao funkcija vremena.



Slika 2.29. Shematski prikaz odziva dobivenog metodom kronopotencimetrije i fizikalnih veličina koje karakteriziraju dobiveni odziv (t_c – vrijeme punjenja, t_d – vrijeme pražnjenja, t_{oc} – vrijeme tijekom kojeg kondenzator stoji na otvorenom krugu, U_R – nominalni napon, ΔU_c – porast napona tijekom punjenja, ΔU_d – pad napona tijekom pražnjenja, ΔU_{oc} – pad napona kod otvorenog kruga, ΔU_{ESR} – pad napona uslijed ekvivalentnog serijskog otpora).

Omjer električnog naboja Q (C), pohranjenog na elektrode i napona U (V), postignutog punjenjem, daje kapacitet kondenzatora C (F):

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \quad (2.18.)$$

gdje je I konstantna struja pražnjenja, a U_1 i U_2 su naponi na kondenzatoru u vremenima t_1 i t_2 .

Unutarnji otpor kondenzatora izračunava se prema izrazu:

$$R_{ESR} = \frac{\Delta U_{ESR}}{I_d} \quad (2.19.)$$

Unutarnji otpor, odnosno ekvivalentni serijski otpor superkondenzatora, sastoji se od otpora strujnih kabela, podloge, kontakata i otpora elektrolita, što ograničava maksimalnu struju punjenja/pražnjenja, a time i snagu.

2.6. Spektroskopske metode u karakterizaciji grafena i vodljivih polimera

2.6.1. Ramanova spektroskopija

Ramanova (RAMAN) spektroskopija je moćna, brza i nedestruktivna metoda temeljena na neelastičnom raspršenju elektromagnetskog zračenja uslijed njegove interakcije s vibracijskim modovima molekule. Vibracije dopuštene u Ramanovom spektru su one kod kojih dolazi do promjene polarizabilnosti molekule [121].

U karakterizaciji grafenskih materijala, RAMAN spektroskopija se primjenjuje za određivanje broja grafenskih slojeva, kao i za određivanje gustoće defekata i nečistoća. U RAMAN spektru grafena tri su karakteristične vrpce, *G vrpca* u području $1570 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ vezana za sp^2 domene, *2D (G')* vrpca u području $2640 - 2680 \text{ cm}^{-1}$ vezana za broj slojeva, te inducirana defektima *D vrpca* u području $1320 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ čiji je intenzitet proporcionalan količini sp^3 ugljika. Kvaliteta grafenskog materijala određuje se na temelju omjera intenziteta G i D vrpce (I_D/I_G). Veći omjer ukazuje na veći broj prisutnih defekata u strukturi materijala. Iz oblika 2D vrpce i njezinog intenziteta u odnosu na G vrpcu moguće je odrediti broj slojeva grafena. Jedan sloj grafena okarakteriziran je jako oštrom i simetričnom 2D vrpcom, čiji je intenzitet 2 puta veći od intenziteta G vrpce. Povećavanjem broja slojeva u grafenu, 2D vrpca postaje sve šira, manje simetrična i manjeg intenziteta [122].

2.6.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (eng, *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) je metoda koju karakterizira točnost, preciznost i brzina analiziranja uzoraka. Često se upotrebljava u kombinaciji s RAMAN spektroskopijom za određivanje vrste i prisustva kisikovih funkcijskih skupina u GO materijalima, te za utvrđivanje spektralnih promjena nakon redukcije GO.

Princip rada infracrvene spektroskopije temelji se na osnovnom svojstvu atoma vezanih kemijskom vezom da apsorbiraju elektromagnetsko zračenje u području frekvencija od 400 do 4000 cm^{-1} . Apsorpcija određene valne duljine odgovara pojedinačnoj vibracijskoj energiji karakteristične kemijske veze ili vibracijske skupine. Na spektrogramu se dobiveni signal obrađuje matematičkim postupkom Fourierove transformacije kako bi se dobio spektar u funkciji frekvencijske domene. Infracrveni spektri se pojavljuju kao uski, blizu postavljeni apsorpcijski maksimumi, a rezultat su prijelaza među različitim vibracijskim kvantnim

stupnjevima. Infracrveni spektri GO dobiveni pri istim uvjetima sinteze su reproducibilni, ali različiti u relativnoj jakosti specifičnih apsorpcijskih vrpca. To ukazuje da ipak postoji kvantitativna razlika između GO kao posljedica nasumične distribucije kisikovih funkcijskih skupina. Navedeno, uz preklapanje apsorpcijskih vrpca, otežava analizu infracrvenog spektra GO. Međutim, samo su ova mjerenja dovoljno osjetljiva za određivanje prisustva karbonilnih skupina na listu GO.

2.6.3. Ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija

Ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija (eng. *Ultraviolet-visible, UV/Vis spectrophotometry*) temelji se na apsorpciji zračenja u području valnih duljina od 200 do 800 nm tj. ultraljubičastog/vidljivog dijela spektra zračenja pri prolazu kroz analizirani uzorak. Apsorbirana energija u UV području uzrokuje promjene u elektronskoj energiji molekule. Te su promjene rezultat prijelaza elektrona tj. pobuđivanja elektrona iz veznih u protuvezne molekulske orbitale. Hoće li molekula apsorbirati UV, odnosno vidljivo svjetlo, ovisi o energiji fotona i elektronskoj konfiguraciji molekule, tj. o energijskim razlikama između elektronskih stanja u molekuli [123].

Najintenzivnija vrpca u UV/Vis spektru odgovara prijelazu elektrona iz vezne molekulske orbitale π , u protuveznu molekulsku orbitalu π^* ($\pi \rightarrow \pi^*$). Navedeni prijelaz karakterističan je za sustave s konjugiranom dvostrukom vezom. Prijelaz elektrona iz nevezne (n) u protuveznu molekulsku orbitalu π^* ($n \rightarrow \pi^*$) zahtjeva najmanju energiju, tipičan je za nezasićene molekule koje sadrže kisik, dušik ili sumpor, a u UV spektrima daje slabu vrpcu. Kako je energija obrnuto proporcionalna valnoj duljini, $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazi se u odnosu na $n \rightarrow \pi^*$ prijelaze, javljaju kod kraćih valnih duljina. Spojevi koji sadrže zasićene veze ne apsorbiraju UV zračenje, jer elektroni u zasićenim σ -vezama trebaju puno veću energiju za pobuđivanje od energije UV zračenja.

UV/Vis spektroskopija primjenjuje se i u kvantitativnoj analizi temeljenoj na Beer-Lambertovom zakonu iz kojeg je moguće odrediti koncentraciju otopine [124]:

$$A = \varepsilon cl \quad (2.21.)$$

gdje je A , apsorbanacija na danoj valnoj duljini svjetlosti, ε ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) molarni apsorpcijski koeficijent, c (mol dm^{-3}) molarna koncentracija otopine, l (cm) duljina ćelije.

Koncentraciju tvari u otopini moguće je odrediti iz UV/Vis spektara snimljenih za različita razrjeđenja otopine poznate koncentracije. Očitava se valna duljina pri kojoj apsorbancija pokazuje najveću vrijednost (λ_{\max}), te se na temelju dobivenih apsorbancija i poznatih koncentracija otopina nacrtava baždarna krivulja. Zatim se iz UV/Vis spektra otopine nepoznate koncentracije, odredi njena apsorbancija pri λ_{\max} , a iz baždarne krivulje se očita koncentracija.

2.6.4. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti

Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti (eng. *Dynamic light scattering*, DLS) temelji se na mjerenju vremenske autokorelacijske funkcije intenziteta svjetlosti raspršene na razrijeđenoj otopini makromolekula ili razrijeđenoj disperziji čestica [125]. Navedenom metodom moguće je odrediti veličinu, distribuciju veličine, naboj i koncentraciju mikročestica i nanočestica. Također se primjenjuje za određivanje stabilnosti disperzija i optimizaciju sinteze nanočestica.

2.7. Mikroskopske metode u karakterizaciji grafena i vodljivih polimera

2.7.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning electron microscopy*, SEM) daje informacije o morfologiji i strukturi površine materijala uz uvećanje od 500 do 100 000 puta. U karakterizaciji grafenskih materijala omogućuje analizu veličine čestica, raspodjelu slojeva, poroznost, homogenost i postojanje strukturnih defekata.

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa je pretraživanje linija na površini ispitivanog uzorka vrlo precizno usmjerenim snopom elektrona pri čemu dolazi do emisije elektrona povratnog raspršenja i sekundarnih elektrona. Elektroni se detektiraju na detektoru povratno raspršenih elektrona i detektoru sekundarnih elektrona. Prvi detektor služi za prikaz kontrasta između područja s različitim kemijskim sastavom, a drugi za topografsku analizu površine uzorka. Dodatno, detektor x-zraka omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu uzorka. Naime, x-zrake emitirane iz uzorka karakteristične su za svaki kemijski element, dok je intenzitet karakterističnog x-zračenja proporcionalan udjelu svakog pojedinog kemijskog elementa u uzroku.

2.7.2. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (eng. *Atomic force microscopy*, AFM) omogućuje dobivanje 3D topografske slike ispitivanog uzorka na temelju čega se određuje broj slojeva, dimenzije i raspodjela veličine listova grafena. Visina lista GO materijala je dimenzija od 0,8 do 1,2 nm, a rGO od 0,3 do 0,5 nm. Princip rada mikroskopa atomskih sila temelji se na mjerenju međumolekularnih sila koje djeluju između atoma mjerne sonde i atoma ispitivanog uzorka. Između šiljka senzora mikroskopa i površine uzorka registriraju se interakcije atomskih sila na maloj udaljenosti, od 0,1 do 10 nm. Mjerenje se provodi od točke do točke, nakon čega se podatci svih ispitanih točaka prikupljaju u snimku ispitivane površine. Mikroskop atomskih sila može raditi u kontaktnom režimu, gdje se mjere sile od 10^{-6} do 10^{-10} N, i u nekontaktnom režimu gdje se mjere van der Waalsove sile i interakcije [126].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Za istraživanje upotrijebljene su kemikalije navedene u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Popis kemikalija i proizvođača

| Kemikalije | Proizvođač | Mjesto proizvodnje |
|--|--|--------------------|
| Prirodni (ljuskasti) grafit | Sigma - Aldrich | SAD |
| Grafitni štapić od prirodnog grafita | Tup d.d | Dubrovnik |
| Poli(viniliden-fluorid) (PVDF) | Sigma - Aldrich | SAD |
| 1-metil-2 pirolidon (NMP) | Sigma - Aldrich | Nizozemska |
| Natrijev dodecilbenzensulfonat (SDBS) | Sigma - Aldrich | SAD |
| Natrijev dodecilsulfat (SDS) | Sigma - Aldrich | Kina |
| Poli(natrij 4-stirensulfonat) (PSS) | Acros Organics | SAD |
| Natrijev hidroksid (NaOH) | Lachner | Češka |
| Etanol (w = 96 %) | Alkaloid Skopje | Skoplje |
| Pirol (Py) | Fluka Chemika | Švicarska |
| 3,4-etilendioksitiofen (EDOT) | Acros Organics | SAD |
| Grafenov oksid (GO) | Graphenea | Španjolska |
| Grafenov oksid (GO) | Priredn elektrochemijskom metodom u laboratoriju | Zagreb |
| Natrijev sulfat (Na ₂ SO ₄) | Lachner | Češka |
| Kalijev klorid (KCl) | Lachner | Češka |
| Kalij(II)heksacianoferat (K ₄ Fe(CN) ₆ *3H ₂ O) | Kemika | Zagreb |
| Kalij(III)heksacianoferat (K ₃ Fe(CN) ₆) | Kemika | Zagreb |

Otopine su priredene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i deionizirane vode.

Otopine osnovnih elektrolita:

- 0,1 mol dm⁻³ SDBS
- 0,1 mol dm⁻³ SDS
- 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄
- 0,1 mol dm⁻³ KCl

Otopine za elektrokemijsku sintezu slojeva PEDOT i PPy:

- 0,01 mol dm⁻³ EDOT u 0,1 mol dm⁻³ SDS/SDBS
- 0,02 mol dm⁻³ EDOT u 0,1 mol dm⁻³ SDS
- 0,02 mol dm⁻³ EDOT u 0,01 mol dm⁻³ SDS
- 0,02 mol dm⁻³ EDOT u 0,01 mol dm⁻³ PSS
- 0,2 mol dm⁻³ Py u 0,1 mol dm⁻³ SDS

Otopine za elektrokemijsku sintezu kompozitnih slojeva PEDOT/GO i PPy/GO:

- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,02 mol dm⁻³ EDOT
- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,02 mol dm⁻³ EDOT i 0,01 mol dm⁻³ SDS
- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,02 mol dm⁻³ EDOT i 0,1 mol dm⁻³ SDS
- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,01 mol dm⁻³ EDOT i 0,1 mol dm⁻³ SDS
- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,02 mol dm⁻³ EDOT i 0,01 mol dm⁻³ PSS
- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,2 mol dm⁻³ Py i 0,1 mol dm⁻³ SDS
- otopina 1 mg ml⁻¹ GO u 0,2 mol dm⁻³ Py i 0,01 mol dm⁻³ SDS

3.2. Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita

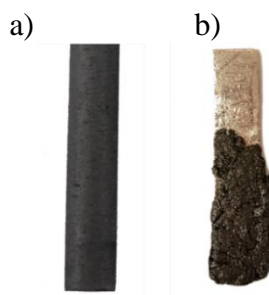
3.2.1. Priprema elektrode

U radu su upotrijebljene elektrode od prirodnog grafita (slika 3.1.):

- grafitni štapić (GŠ), $A = 2,55 \text{ cm}^2$
- elektroda pripravljena u laboratoriju (GE), $A = 2,44 \text{ cm}^2$.

Grafitni štapić je prije upotrebe odmašćeni u etanolu u ultrazvučnoj kupelji (37 kHz) tijekom 10 min. Pripravljena elektroda napravljena je miješanjem usitnjenog prirodnog grafita s 10 %

veziva (PVDF) u otapalu (NMP). NMP je dodan u količini dovoljnoj za nastajanje paste. Homogenizirana pasta nanescna je na podlogu od platine i sušena u vakuum sušioniku 24 h na 60 °C. Površina platine prethodno je polirana Al₂O₃ prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$), isprana deioniziranom vodom i odmašćena u etanolu.



Slika 3.1. Radne elektrode: a) grafitni štapić od prirodnog grafita i b) pasta od prirodnog grafita na Pt podlozi.

3.2.2. Elektrokemijsko raslojavanje

Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita provedeno je metodom CA u elektrokemijskoj ćeliji uz dvoelektrodni sustav sastavljen od radne elektrode (GE ili GŠ) i protuelektrode (Pt-lim, $A = 1 \text{ cm}^2$). Elektrokemijska ćelija je spojena na potenciostat/galvanostat PAR model 263A. Osnovni elektrolit bila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina SDS ili SDBS.

Tijekom elektrokemijskog raslojavanja procedure su se odvijale u dva koraka:

Procedura 1:

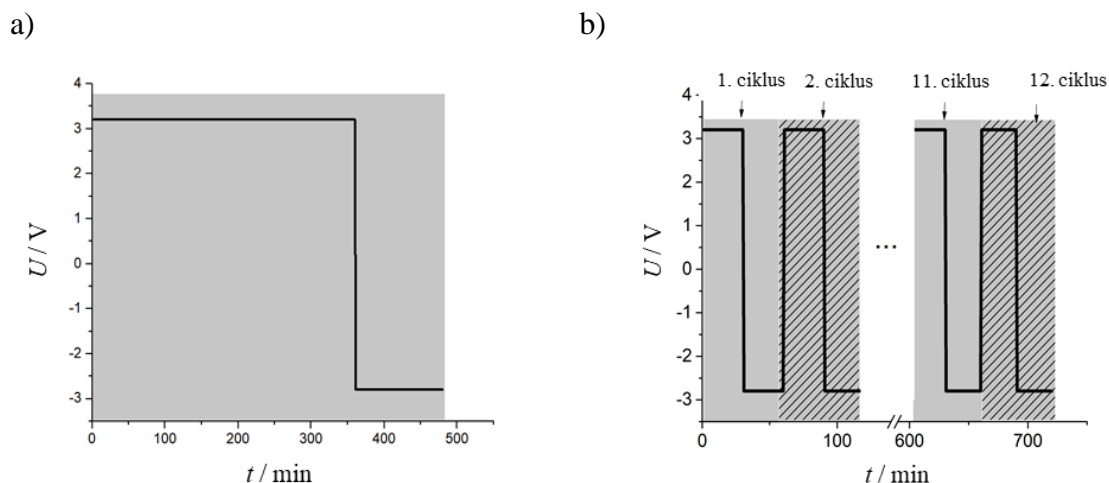
- a) anodna polarizacija grafitne elektrode uz primjenu napona od 2,8 V, 3,0 V ili 3,2 V tijekom 360 min,
- b) katodna polarizacija grafitne elektrode uz primjenu napona od 2,8 V tijekom 120 min.

Procedura 2:

- a) anodna polarizacija grafitne elektrode uz primjenu napona od 2,5, 2,8 V, 3,0 V ili 3,2 V tijekom 30 min,
- b) katodna polarizacija grafitne elektrode uz primjenu napona od 2,8 V tijekom 30 min.

Izmjena koraka a) i b) je provedena kroz 12 ciklusa s ciljem postizanja ukupnog vremena anodne polarizacije od 360 min.

Slika 3.2. ilustrira promjenu napona tijekom procesa raslojavanja navedenim procedurama.



Slika 3.2. Shematski prikaz polarizacije radne elektrode prema a) Proceduri 1 i b) Proceduri 2.

Otopina dobivena nakon anodne i katodne polarizacije elektrode u SDBS filtrirana je preko celuloznog separatora (veličina pora 400 nm) u Büchnerovom lijevku. Filter papir s talogom je višestruko ispran vodom i alkoholom kako bi se uklonila zaostala PAT. Tako pripremljen uzorak podvrgnut je kvalitativnoj analizi primjenom infracrvene apsorpcijske spektroskopije.

Elektrokemijsko raslojavanje GE provedeno je dodatno u otopini SDS prethodno zaluženoj s 1 mol dm⁻³ NaOH. pH vrijednost tako pripremljene otopine iznosila je 12,8. Raslojavanje je provedeno metodom CA u dvoelektrodnom sustavu.

Izračunana je potrošnja energije za proces elektrokemijskog raslojavanja grafita, prema jednadžbi:

$$\text{potrošnja energije} = U \left(\sum_{i=1}^{12} \int_0^{t=30 \text{ min}} I_{A,i} dt + \sum_{i=1}^{12} \int_0^{t=30 \text{ min}} I_{K,i} dt \right) / m \quad (3.1.)$$

gdje je U (V) primijenjeni napon, I_A (A) anodna struja, I_K (A) katodna struja, t (s) vrijeme primjene polarizacije, m (g) masa produkta u otopini SDS. Masa grafitne strukture u otopini SDS izračunana je pomoću masene koncentracije i volumena elektrolita koji je iznosio $V = 5$ ml.

3.3. Elektrokemijska sinteza vodljivih polimera i nanokompozita

3.3.1. Priprema elektroda

Za sintezu nanokompozita korištena je disk elektroda od staklastog ugljika (eng. glassy carbon, GC), slika 3.3. Elektroda je prije svakog mjerenja polirana Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja, kako bi se uklonile površinske nečistoće, te isprana deioniziranom vodom. Zaostala glinica između elektrode i teflona uklonjena je stavljanjem elektrode u etanol, te u ultrazvučnu kupelj (37 kHz) na 10 min. Elektroda je nakon ovog postupka ponovno isprana u deioniziranoj vodi.

Protuelektroda (Pt-lim) je prije svake sinteze žarena i isprana deioniziranom vodom. Referentna elektroda je prije početka sinteze i mjerenja isprana deioniziranom vodom.

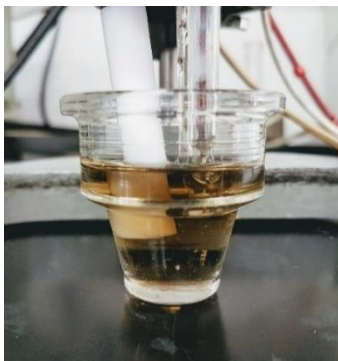


Slika 3.3. Elektroda od staklastog ugljika.

3.3.2. Elektrokemijska sinteza

Iz prethodno navedenih priređenih otopina EDOT i Py monomera (3.1. Kemikalije) elektrokemijskim su metodama (CV, CA, CP) sintetizirani PEDOT i PPy slojevi, sa ili bez GO. Sinteza je provedena u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav (slika 3.4.) sastavljen od radne elektrode (GC, $A = 0,07 \text{ cm}^2$), protuelektrode (Pt-lim, $A = 1 \text{ cm}^2$) i referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda, ZKE).

Elektrokemijska ćelija je spojena na potenciostat/galvanostat PAR model 263A i osobno računalo s programom za CV, CA i CP.



Slika 3.4. Elektrokemijska ćelija za sintezu vodljivih polimera s troelektrodnim sustavom.

Kako bi se snimili UV/Vis spektri PEDOT slojeva, njihova sinteza je provedena na ITO stakalcu metodom CA. Trajanje sinteze je procijenjeno na temelju boje i prozirnosti nastalog sloja. Nakon sinteze slojevi su polarizirani na određene vrijednosti potencijala u trajanju od 80 s u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl. Vrijednosti potencijala iznosile su 0, 200, -300, -500 i -800 mV.

3.3.3. Elektrokemijska redukcija GO

Kompozitni slojevi PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS sintetizirani su metodom CA pri potencijalu od 1,0 V tijekom 300 s na različitim podlogama (GC, GO ili rGO). Nakon sinteze, elektrode su polarizirane pri potencijalu od -1,4 V u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl u troelektrodnom sustavu tijekom 300 s.

Priprema podloga:

Podloga od GC pripremljena je prethodno opisanim postupkom (3.3.1. Priprema elektrode).

Podloga od GO pripremljena je nakapavanjem $0,5 \mu\text{l}$ kemijski priređenog grafenova oksida (kGO) na GC elektrodu. Sloj je osušen IR lampom.

Podloga od rGO pripremljena je nakapavanjem $0,5 \mu\text{l}$ kGO na GC elektrodu. Nakon sušenja sloja IR lampom provedena je negativna polarizacija elektrode pri potencijalu od -1,4 V u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl tijekom 300 s.

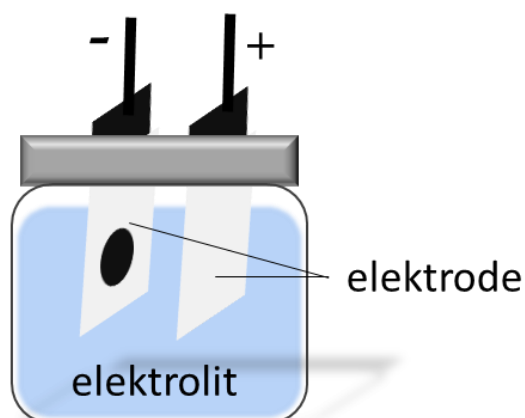
3.4. Priprava superkondenzatora

Kao elektrode u superkondenzatorima koristile su se pločaste elektrode od staklastog ugljika, prethodno očišćene postupkom navedenim u poglavlju 3.3.1. Kako bi svaka elektroda imala jednaku površinu izrezani su krugovi u ljepljivoj izolatorskoj traci površine $0,2826 \text{ cm}^2$, slika 3.5. Na tako priređene elektrode metodom CA sintetizirani su slojevi vodljivih polimera (PEDOT i PPy) sa ili bez GO ($c(\text{GO}) = 1 \text{ mg ml}^{-1}$) u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav. Slojevi su sintetizirani na podlogama GC i GO. Podloga od GO pripremljena je nakapavanjem $14 \mu\text{l}$ kGO na GC elektrodu i sušenjem sloja IR lampom.



Slika 3.5. Pločica od staklastog ugljika pripremljena za sintezu vodljivog polimera.

Iz priređenih elektroda sastavljeni su simetrični superkondenzatori u staklenoj bočici ispunjenoj elektrolitom ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ ili $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$). Elektrode su pričvršćene na vrhu čepa i fizički odvojene, a njihovi krajevi spojeni na potencioestat i podvrgnuti ispitivanju, slika 3.6.



Slika 3.6. Shematski prikaz sastavljenog superkondenzatora.

3.5. Aparatura

3.5.1. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su metodama CV i EIS u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav sastavljen od radne elektrode (GE, GŠ ili GC), protuelektrode (Pt-lim, $A = 1 \text{ cm}^2$) i referentne elektrode (ZKE).

Troelektrodni sustav spojen je na potenciostat/galvanostat PAR model 263A, detektor frekvencija EG&G PAR model 5210 i računalo s programom za CV i EIS.

Ispitivanje GE ili GŠ elektrode, prije i nakon anodne i katodne polarizacije, provedeno je metodom CV u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS ili SDBS u području potencijala od $E_{poc} = -0,5 \text{ V}$ do $E_{kon} = 2,0 \text{ V}$ pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ispitivanje GC elektroda sa slojevima vodljivih polimera provedeno je metodom CV u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl (za ispitivanje PEDOT sloja) i u $0,5$ otopini Na_2SO_4 (za ispitivanje PPy sloja). Granice potencijala bile su od $E_{poc} = -0,5 \text{ V}$ do $E_{kon} = 0,5 \text{ V}$, uz različite brzine promjene potencijala, u rasponu od 10 mV s^{-1} do 500 mV s^{-1} .

EIS mjerenja sintetiziranih slojeva vodljivih polimera provedena su u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, odnosno $0,5$ otopini Na_2SO_4 , kod 5 frekvencija po dekadi u području frekvencija $10 \text{ mHz} - 100 \text{ kHz}$. Promjenjivi strujni (AC) sinusoidni signal napona iznosio je $\pm 5 \text{ mV}$. Potencijal pri kojem je provođeno mjerenje iznosio je $0,0 \text{ V}$.

Ispitivanje superkondenzatora

Prije i nakon sastavljanja i ispitivanja superkondenzatora svaka elektroda je ispitana metodom CV nakon čega je negativno polarizirana pri potencijalu $-0,2 \text{ V}$ tijekom 60 s .

CV se za sloj PEDOT provodila u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri rasponu potencijala od $-0,9 \text{ V}$ do $0,6 \text{ V}$, a za sloj PPy u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 pri rasponu potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$. Brzina promjene potencijala iznosila je 50 mV s^{-1} .

Superkondenzatori su ispitani metodom CV u granicama potencijala od $E_{poc} = -0,8 \text{ V}$ do $E_{kon} = 0,8 \text{ V}$, uz brzine promjene potencijala u rasponu od 10 mV s^{-1} do 500 mV s^{-1} . Ispitivanje superkondenzatora metodom EIS provedeno je pri potencijalu od $E = 0 \text{ V}$ u području frekvencija od 10^{-2} do 10^5 Hz . Mjerenja su provedena u osnovnom elektrolitu, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Na₂SO₄ ili 0,1 mol dm⁻³ KCl. Nakon ispitivanja superkondenzatora dodatno je metodom EIS ispitana pozitivna elektroda pri 0,0 V.

Ispitivanje superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa galvanostatskog nabijanja/izbijanja provodilo se pri uvjetima konstantne gustoće struje. Granice potencijala bile su od $E_{poc} = 0,0$ V do $E_{kon} = 0,8$ V. Masa sintetiziranog sloja na radnoj elektrodi za pojedini superkondenzator određena je prema jednadžbi:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (3.1.)$$

gdje su m masa sintetiziranog sloja, I struja, t vrijeme, M molarna masa monomera, n broj elektrona koji sudjeluju u reakciji, F Faradayeva konstanta.

Specifični kapaciteti ispitivanih superkondenzatora izračunani su iz krivulja punjenja/pražnjenja pomoću jednadžbe:

$$C_s = \frac{I \Delta t}{m \Delta U} \quad (3.2.)$$

gdje je C_s specifični kapaciteta, I je konstantna struja, Δt je vrijeme pražnjenja, m je ukupna masa aktivnog materijala jedne elektrode, a ΔU je pad napona tijekom procesa pražnjenja.

Specifična enrgija W_s i specifična snaga P_s izračunane su pomoću navedenih jednadžbi:

$$W_s = 0,5 C_s \Delta U^2 \quad (3.3.)$$

$$P_s = \frac{\Delta U^2}{4 m R_{ESR}} \quad (3.4.)$$

Specifični kapacitet superkondenzatora iz cikličkog voltamograma računa se primjenom slijedeće jednadžbe:

$$C_s = \frac{\int I dU}{2m v \Delta U} \quad (3.5.)$$

3.5.2. Spektroskopska mjerenja

RAMAN spektroskopija

Mjerenja RAMAN spektra uzorka izvedena su sustavom za Ramanovu spektroskopiju sastavljenim od konfokalnog mikroskopa i lasera valne duljine 532 nm (Coherent Sapphire SF), te spektrografa sa spektrometrom (Andor Shamrock 303i). Snaga lasera je bila ispod 500 μW kako bi se izbjegli efekti zagrijavanja.

FTIR metoda

FTIR spektri snimljeni su pomoću FT-IR spektrofotometra Perkin Elmer Instruments, Spectrum One u području od 4000 do 650 cm^{-1} , s rezolucijom od 0,5 cm^{-1} . Mjerenja su provedena primjenom ATR tehnike s dijamantom kao jednorefleksijskim elementom. Korekcija bazne linije i automatsko određivanje valnih brojeva vrpce provedeno je programom Spectrum One.

UV/Vis spektrofotometrija

UV/Vis spektri snimljeni su pomoću uređaja Ocean Optics 200 uz izvor zračenja Model D 1000 CE, Analytical Instrument Systems Inc. upotrebom kvarcnih kiveta od 1 cm. Mjerenja su provedena pri sobnim uvjetima.

DLS metoda

Mjerenja raspodjele veličine čestica provedena su DLS metodom na ZetaPlus uređaju (Brokhamen, NY, USA). Raspon veličine čestica za ovaj instrument je između 40 nm i 2,500 mm.

3.5.3. Mikroskopska mjerenja

SEM metoda

Morfologija uzoraka ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom VEGA 3 SEM TESCAN s rasponom radnog napona ubrzanja 10 – 20 kV, rasponom povećanja 100 – 100 000 puta, te maksimalnom nazivnom razlučivošću 3 nm. Prije snimanja uzorke nije bilo potrebno napariti.

AFM metoda

Mikroskopija atomskih sila uzoraka provedena je na Flex AFM (Nanosurf) uređaju u tapkajućem režimu rada. Za tapkajući režim odstupanje zadane amplitude šiljka (AppNano, ACLA-10) je 60 % s konstantom sile od 58 N m^{-1} i frekvencijom 190 kHz. Radijus zakrivljenosti šiljka manji je od 5 nm. Analiza podataka AFM mjerenja provedena je u WSxM softveru. Mjerenja su provedena na Institutu za fiziku, Zagreb.

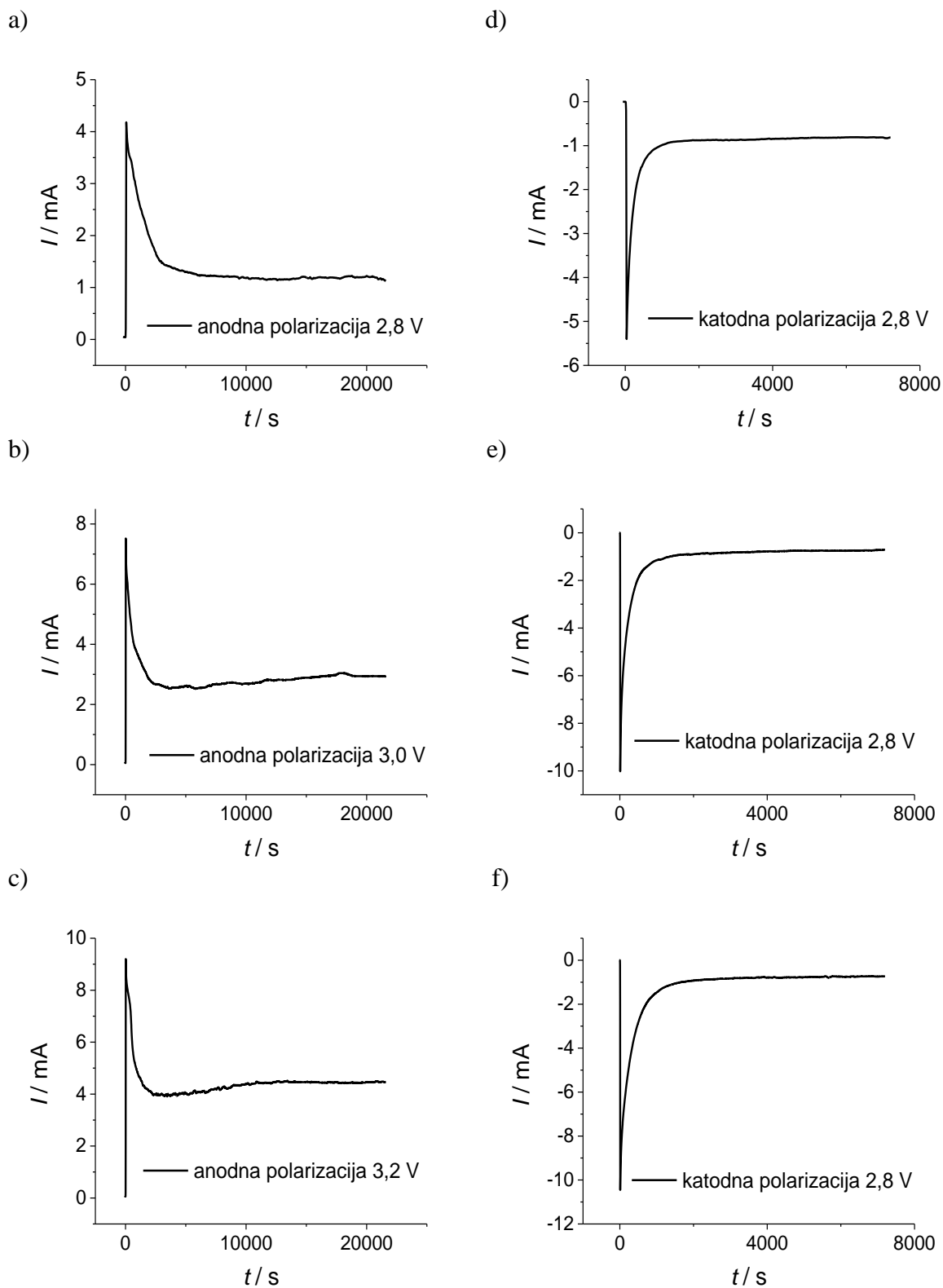
4. REZULTATI

4.1. Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafitu

Za uspješnu provedbu elektrokemijskog raslojavanja grafitu nužno je odabrati odgovarajući elektrolit, grafitnu elektrodu i napon. U ovom radu, proces raslojavanja provodio se različitim procedurama (*Procedura 1* i *Procedura 2*) i upotrebom različitih elektroda od prirodnog grafitu (grafitni štapić i pripravljena elektroda). Ispitivanje je provedeno u vodenim otopinama PAT (SDBS i SDS) pri različitim vrijednostima primijenjenog napona. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti otopine PAT na postupak elektrokemijskog raslojavanja grafitu. Proces elektrokemijskog raslojavanja karakteriziran je strujnim tranzijentima, metodom CV i vizualnom promjenom boje otopine prije i nakon raslojavanja. Karakterizacija dobivene otopine provedena je primjenom UV/Vis spektrofotometrije, RAMAN, FTIR i DLS spektroskopije, te SEM i AFM metodama.

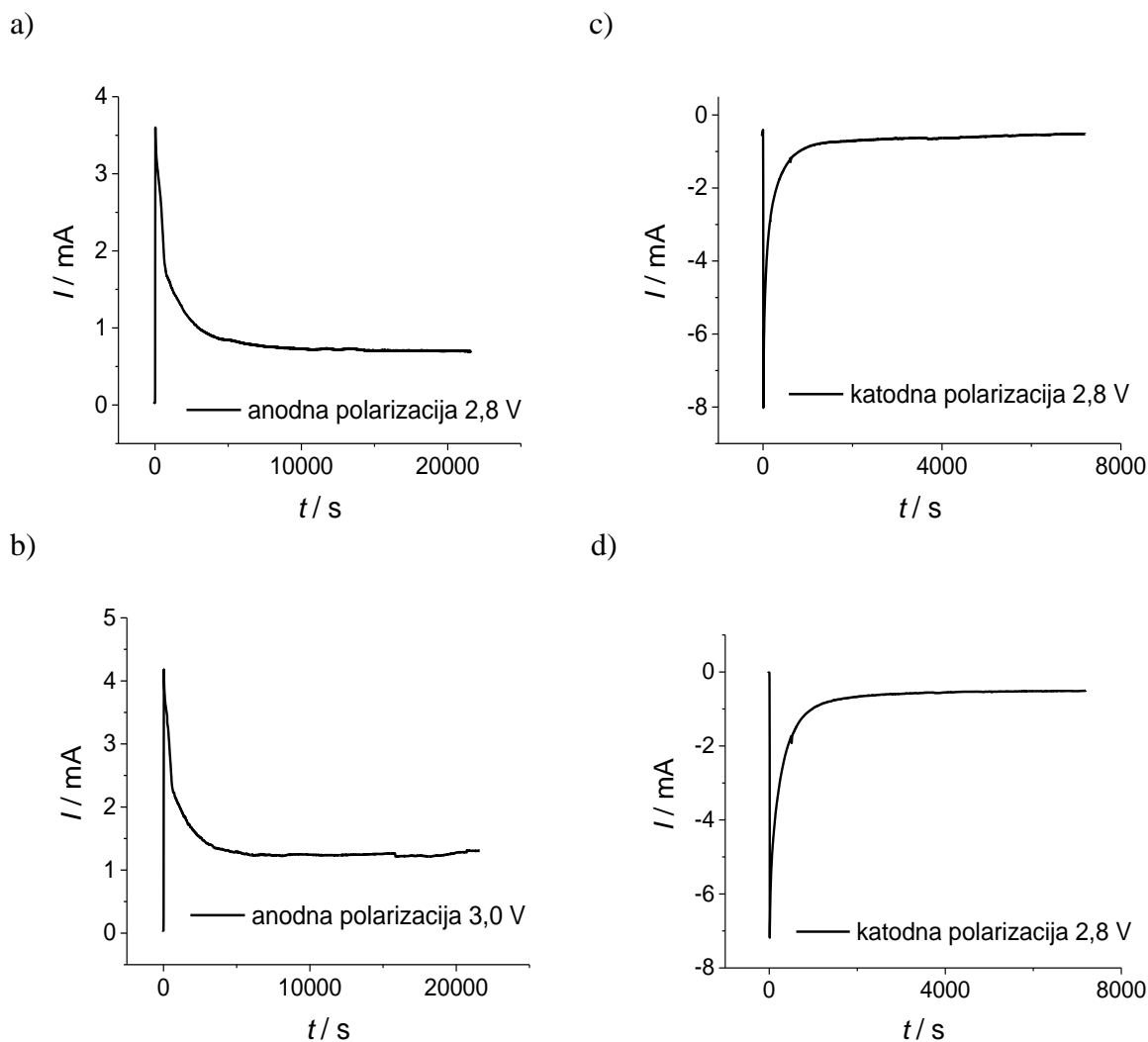
4.1.1. Elektrokemijske metode karakterizacije

Na slikama 4.1. i 4.2. prikazani su kronoamperometrijski odzivi pri anodnoj i katodnoj polarizaciji grafitnog štapića u dvoelektrodnom sustavu, pri različitim vrijednostima napona u otopinama SDBS i SDS dobiveni *Procedurom 1*. Odzivi dobiveni pri anodnoj polarizaciji (slika 4.1.a,b,c, slika 4.2.a,b) pokazuju kako u početku struja naglo raste zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na površini grafitnog štapića direktno izloženog elektrolitu. Nakon početnog nabijanja dvosloja struja eksponencijalno opada u vremenu. Dobivena struja je rezultat kontinuiranog nabijanja dvosloja uslijed interkalacije anionskih PAT u strukturu grafitu ili rezultat procesa razvijanja kisika ili oksidacije ugljika. Odzivi dobiveni pri katodnoj polarizaciji (slika 4.1.d,e,f, slika 4.2.c,d) pokazuju kako katodna struja u početku naglo raste zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a nakon toga kontinuirano opada u vremenu. Dobivena struja može biti rezultat kontinuiranog nabijanja elektrokemijskog dvosloja ili razvijanja vodika.



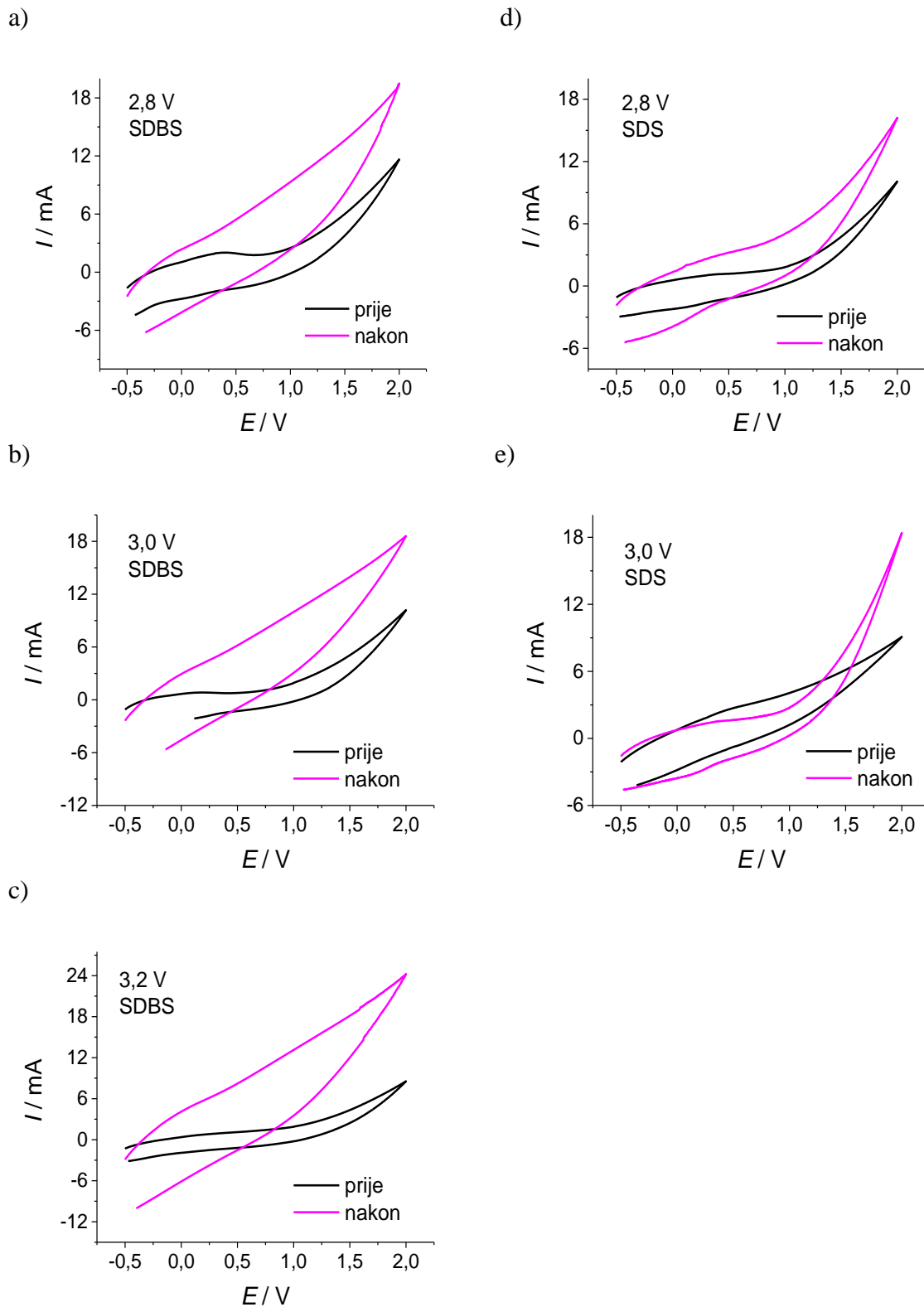
Slika 4.1. Kronoamperometrijski odzivi pri a,b,c) anodnoj i d,e,f) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri različitim vrijednostima napona u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDBS dobiveni

Procedurom 1.



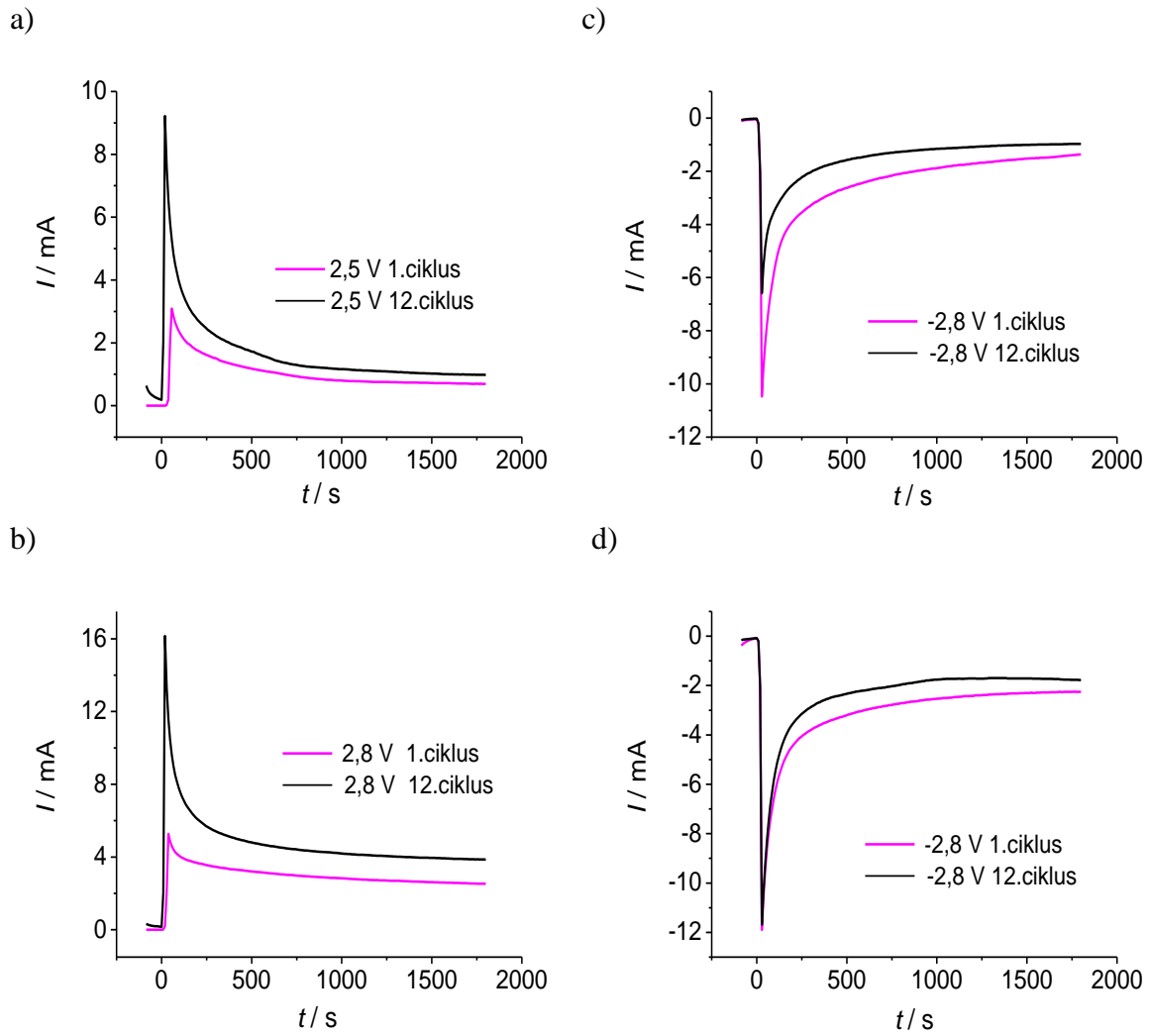
Slika 4.2. Kronoamperometrijski odzivi pri a,b) anodnoj i c,d) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri različitim vrijednostima napona u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS dobiveni *Procedurom 1*.

Na slici 4.3. prikazani su ciklički voltamogrami dobiveni prije i nakon anodne i katodne polarizacije *Procedurom 1* u SDBS i SDS. Ispitivanja su provedena u troelektrodnom sustavu. Dobivene su struje u širokom području potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $1,2 \text{ V}$, što odgovara nabijanju i izbijanju elektokemijskog dvosloja. Unutar navedenog područja potencijala struja sporo raste, nakon čega slijedi njen nagli porast. Visoke struje postignute iznad $1,5 \text{ V}$ mogu se pripisati razvijanju kisika ili oksidaciji ugljika. Nakon anodne i katodne polarizacije dobivene su veće vrijednosti struje od onih zabilježenih prije polarizacija. Osim toga, nakon polarizacija smanjena je reverzibilnost odziva koja je jače izražena u slučaju primjene SDBS elektrolita.



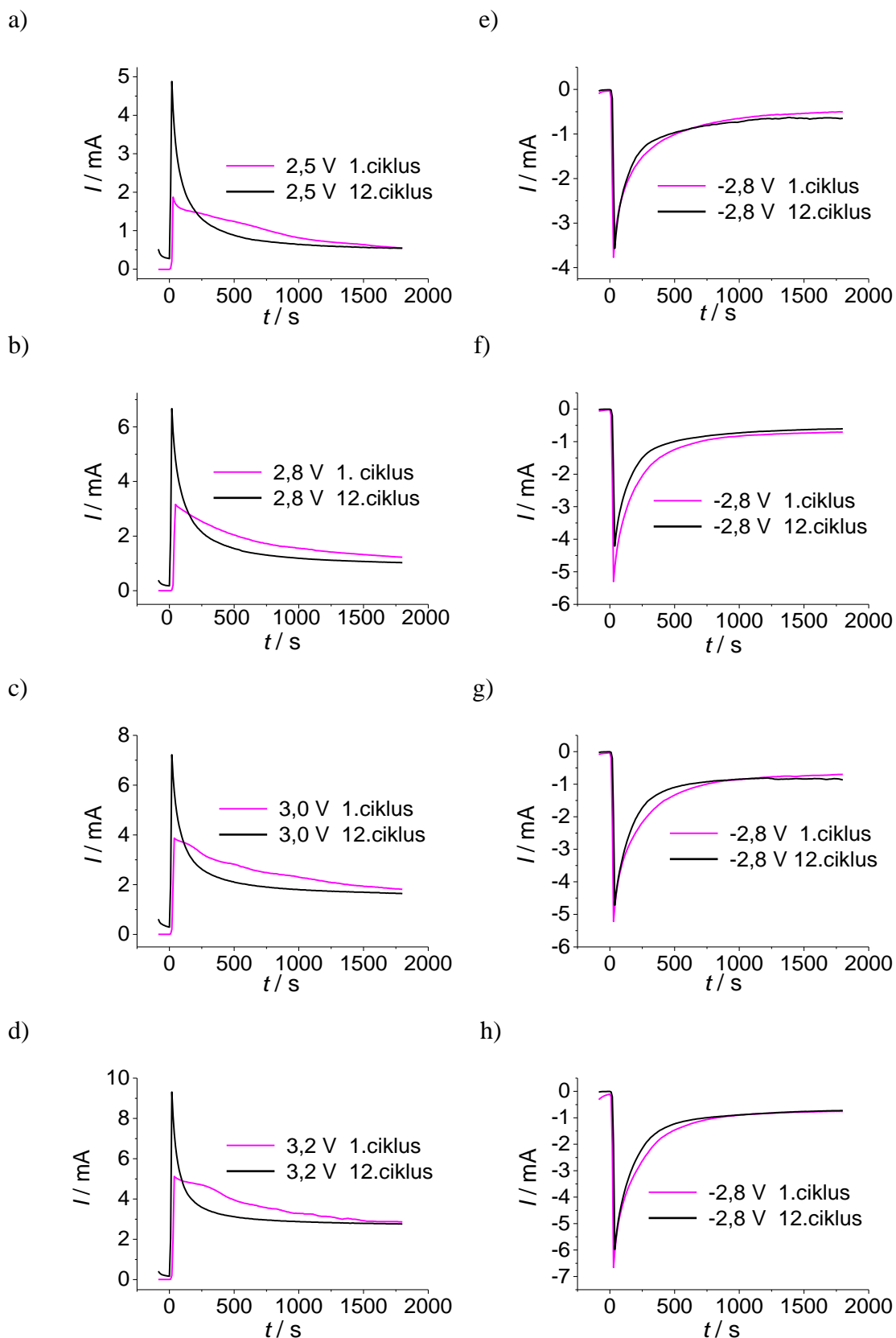
Slika 4.3. Ciklički voltamogrami grafitnog štapića prije i nakon raslojavanja *Procedurom 1* pri različitim vrijednostima napona u 0,1 mol dm⁻³ otopini a,b,c) SDBS i d,e) SDS.

Na slikama 4.4. i 4.5. prikazani su kronoamperometrijski odzivi pri anodnoj i katodnoj polarizaciji grafitnog štapića u dvoelektrodnom sustavu, pri različitim vrijednostima napona u otopinama SDBS i SDS dobiveni *Procedurom 2*. Svi kronoamperometrijski odzivi dobiveni pri anodnoj polarizaciji (slika 4.4.a,b i slika 4.5.a,b,c,d) pokazuju kako najprije dolazi do naglog skoka struje zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na površini grafitnog štapića izloženog elektrolitu, nakon čega struja eksponencijalno opada u vremenu. Kronoamperometrijski odziv dobiveni pri katodnoj polarizaciji (slika 4.4.c,d i slika 4.5.e,f,g,h) pokazuju kako katodna struja u početku naglo raste zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a nakon toga kontinuirano opada u vremenu. Dodatno, iz kronoamperometrijskih odziva dobivenih *Procedurom 2*, vidljivo je da su vrijednosti anodne struje u dvanaestom ciklusu provođena polarizacije grafita u SDBS znatno veće, nego u prvom ciklusu. Polarizacijom grafita u SDS elektrolitu javlja se nagli skok anodne struje na samom početku procesa, a znatno je izraženiji u dvanaestom ciklusu nego u prvom ciklusu. Međutim, u dvanaestom ciklusu izražen je pad struje i nakon nekog vremena struje postaju manje u dvanaestom ciklusu nego u prvom. Katodne struje ukazuju na manje razlike između prvog i dvanaestog ciklus u oba upotrijebljena elektrolita.



Slika 4.4. Kronoamperometrijski odzivi pri a,b) anodnoj i c,d) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri različitim vrijednostima napona u 0,1 mol dm⁻³ otopini SDBS dobiveni

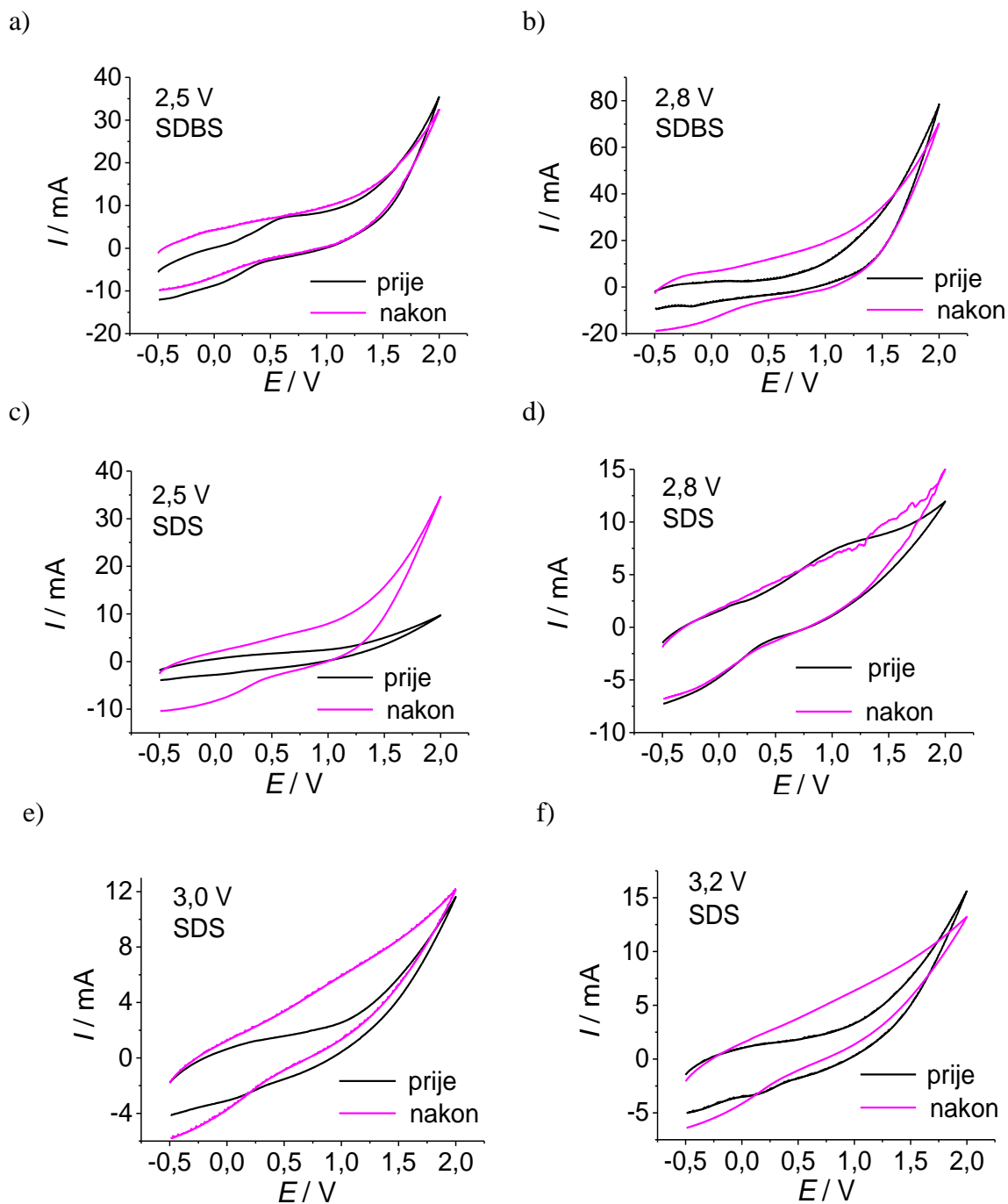
Procedurom 2.



Slika 4.5. Kronoamperometrijski odzivi pri a,b,c,d) anodnoj i e,f,g,h) katodnoj polarizaciji grafitnog štapića pri različitim vrijednostima napona u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS dobiveni

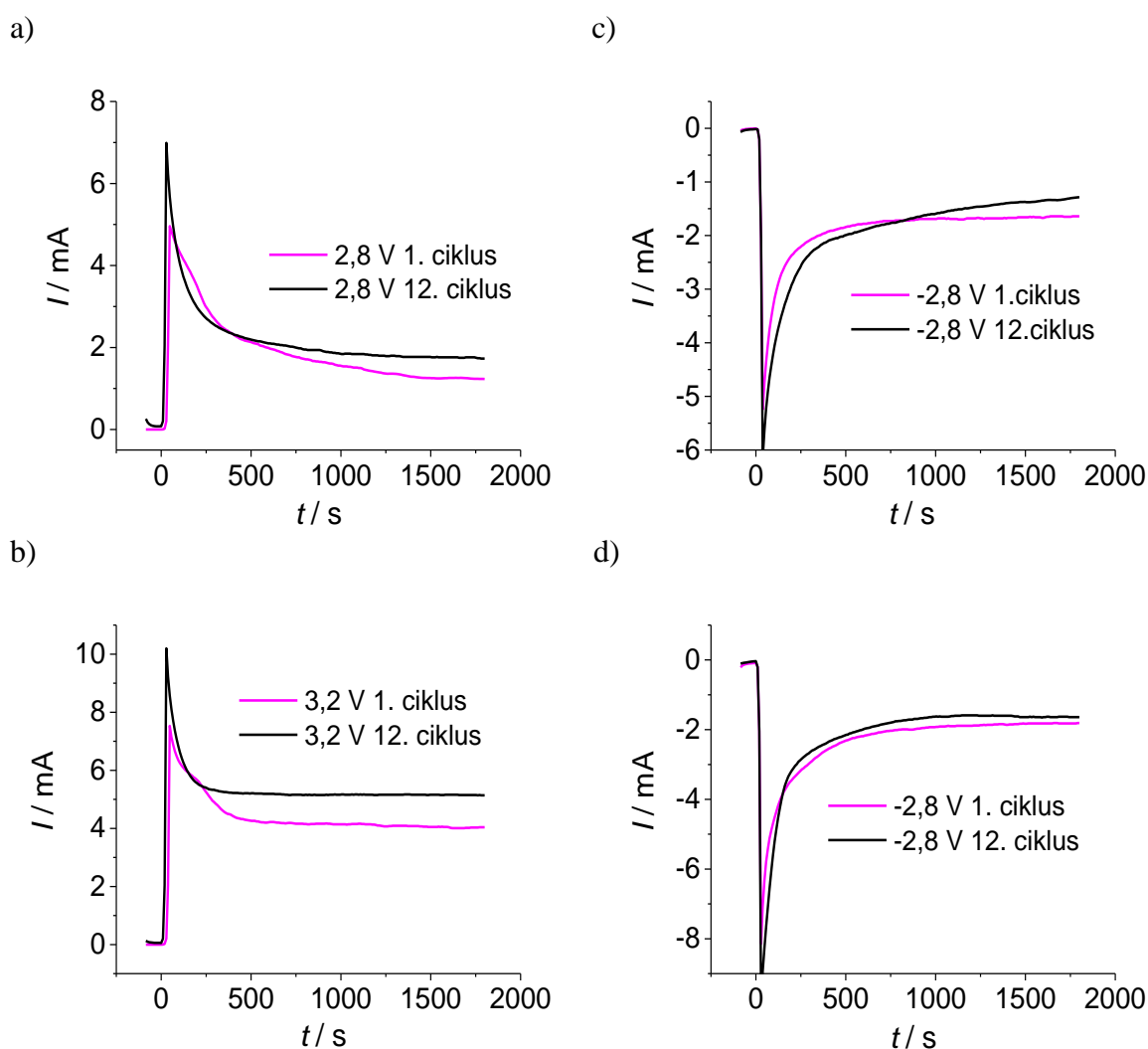
Procedurom 2.

Na slici 4.6. prikazani su ciklički voltamogrami prije i nakon anodnih i katodnih polarizacija *Procedurom 2* u otopini SDBS (slika 4.6.a,b) i SDS (slika 4.6.c,e,f). Ispitivanja su provedena u troelektrodnom sustavu. Voltamogrami pokazuju kako struja lagano raste od -0,5 V do 1,2 V, nakon čega slijedi nagli porast struje. Visoke struje iznad 1,5 V mogu se pripisati razvijanju kisika ili oksidaciji ugljika. Struje u području potencijala od -0,5 V do 1,2 V odgovaraju nabijanju i izbijanju elektrokemijskog dvosloja. Nakon anodne i katodne polarizacije struje su nešto veće od onih prije polarizacije. Kod 3,0 V i 3,2 V uočen je veći stupanj ireverzibilnosti nakon provedene polarizacije elektrode.

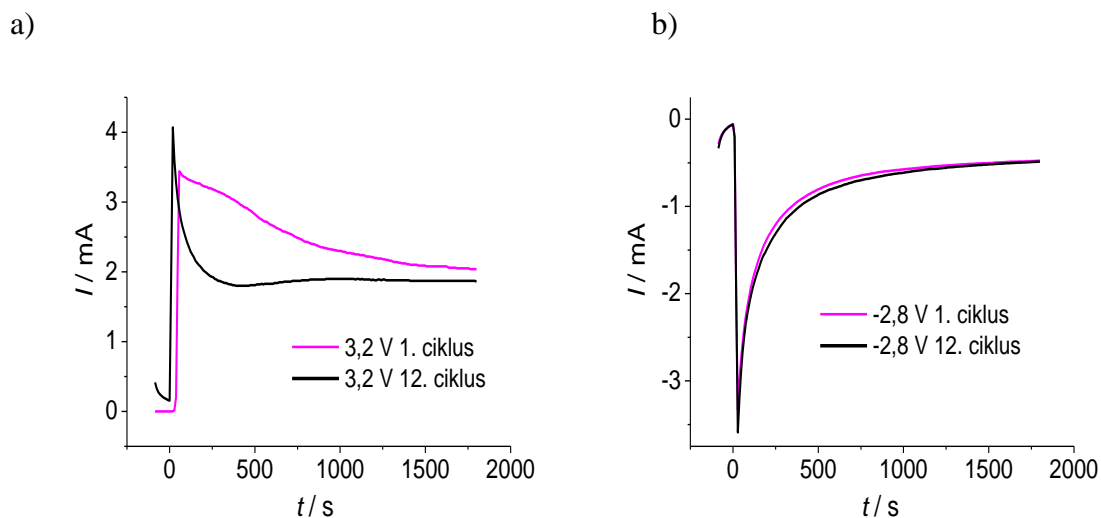


Slika 4.6. Ciklički voltamogrami grafitnog štapića prije i nakon raslojavanja *Procedurom 2* pri različitim vrijednostima napona u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini a,b) SDBS i c,d,f) SDS.

Kronoamperometrijski odzivi pri anodnoj i katodnoj polarizaciji pripravljene grafitne elektrode dobiveni *Procedurom 2* u dvoelektrodnom sustavu prikazani su na slikama 4.7. i 4.8. Odzivi odgovaraju onima dobivenim za grafitni štapić (slike 4.4. i 4.5.). Isto tako, vrijednosti anodne struje u dvanaestom ciklusu polarizacije grafita u SDBS i SDS znatno su veće nego u prvom ciklusu. No, pri primjeni SDS kao elektrolita, u dvanaestom ciklusu, izražen je pad struje koja nakon nekog vremena postaje manja od struje u prvom ciklusu. Tijekom polarizacije pripravljene grafitne elektrode pri naponu od 3,2 V zabilježena je veća struja od struje zabilježene pri polarizaciji elektrode kod 2,8 V (slika 4.7.). Katodne struje ukazuju na manje razlike između prvog i dvanaestog ciklusa za oba upotrijebljena elektrolita.

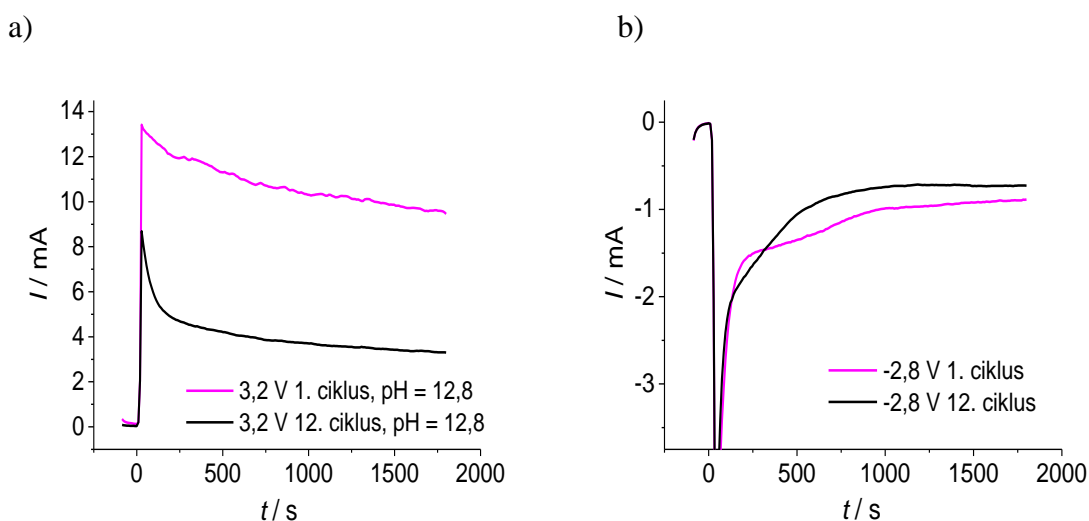


Slika 4.7. Kronoamperometrijski odzivi pri a,b) anodnoj i c,d) katodnoj polarizaciji pripravljene grafitne elektrode pri različitim vrijednostima napona u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDBS dobiveni *Procedurom 2*.



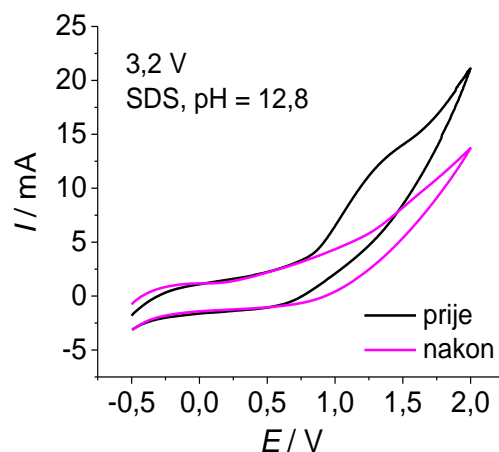
Slika 4.8. Kronoamperometrijski odzivi pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji pripravljene grafitne elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS dobiveni *Procedurom 2*.

Elektrokemijsko raslojavanje pripravljene grafitne elektrode dodatno je provedeno u otopini SDS prethodno zaluženom s NaOH. Cilj je ispitati utjecaj pH vrijednosti otopine elektrolita na postupak elektrokemijskog raslojavanja grafita Na slici 4.9. prikazani su kronoamperometrijski odzivi dobiveni *Procedurom 2*, pri anodnoj i katodnoj polarizaciji pripravljene elektrode kod $3,2 \text{ V}$ u otopini SDS pri $\text{pH} = 12,8$. Vrijednost anodne struje u prvom ciklusu znatno je veća od struje u dvanaestom ciklusu (slika 4.9.a), dok je vrijednost katodne struje u dvanaestom ciklusu veća nego u prvom ciklusu (slika 4.9.b).



Slika 4.9. Kronoamperometrijski odziv pri a) anodnoj i b) katodnoj polarizaciji pripravljene elektrode u otopini SDS pri $\text{pH} = 12,8$ dobiveni *Procedurom 2*.

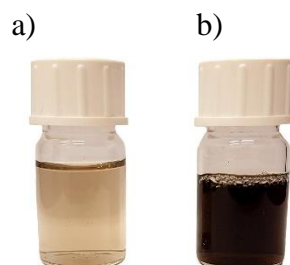
Na slici 4.10. prikazani su ciklički voltamogrami prije i nakon anodne i katodne polarizacije u otopini SDS pri vrijednosti $\text{pH} = 12,8$. Uočeno je kako struja lagano raste od $-0,5 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$, nakon čega slijedi nagli porast struje uslijed razvijanja kisika ili oksidacije ugljika. Struje u području potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ odgovaraju nabijanju i izbijanju elektrokemijskog dvosloja. Nakon anodne i katodne polarizacije iz cikličkih voltamograma vidljivo je kako su dobivene nešto manje struje od struja zabilježenih prije polarizacija.



Slika 4.10. Ciklički voltamogrami prije i nakon anodne i katodne polarizacije pripremljene elektrode u otopini SDS pri $\text{pH} = 12,8$.

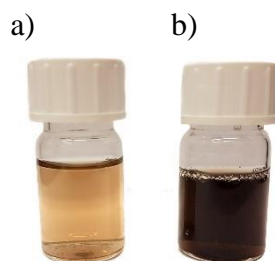
4.1.2. Rezultati promjene boje otopine nakon raslojavanja

Praćena je promjena boje otopine elektrolita nakon anodne i katodne polarizacije elektrode od prirodnog grafita. Utvrđeno je da za vrijeme raslojavanja bezbojni elektrolit postaje smeđe obojen (slika 4.11.).

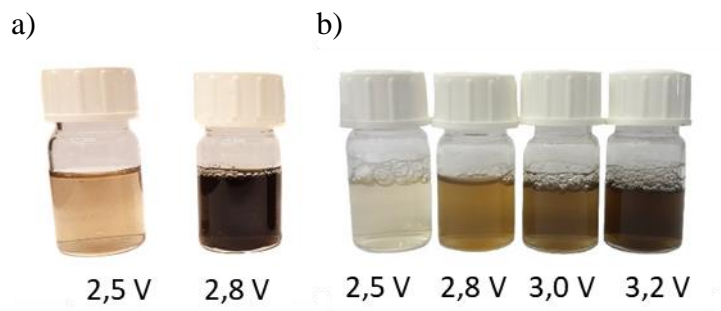


Slika 4.11. Otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDBS pri $2,8 \text{ V}$ primjenom a) *Procedure 1* i b) *Procedure 2*.

Na slici 4.12. prikazane su otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića u različitim elektrolitima, a na slici 4.13. otopine dobivene pri različitim vrijednostima napona. Intenzitet obojenosti otopine veći je u slučaju primjene SDBS, a povećava se s povećanjem primijenjenog napona pri polarizaciji grafitnog štapića.

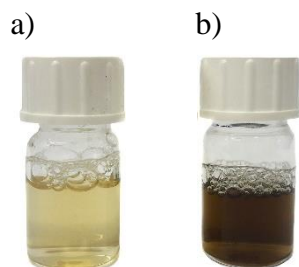


Slika 4.12. Otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića *Procedurom 2* pri 2,8 V u a) SDS i b) SDBS elektrolitu.



Slika 4.13. Otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića *Procedurom 2* kod različitih vrijednosti napona u a) SDBS i b) SDS elektrolitu.

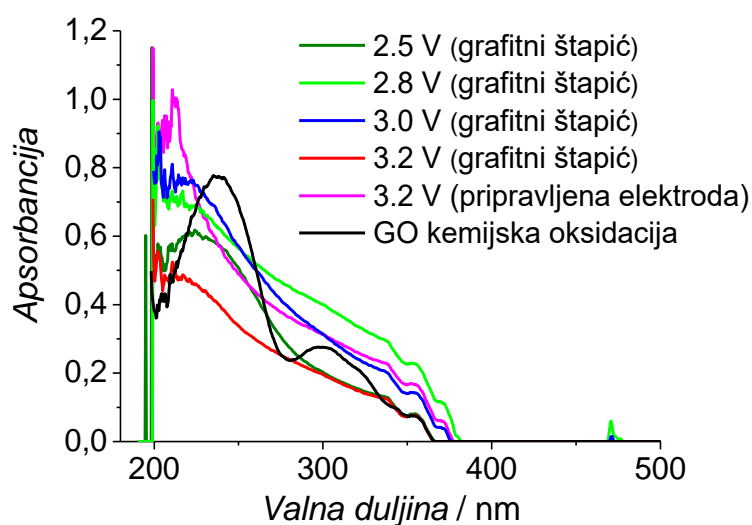
U eksperimentalnom radu primijenjene su dvije vrste elektrode (grafitni štapić i pripravljena elektroda), a otopine dobivene nakon njihovog raslojavanja prikazane su na slici 4.14.



Slika 4.14. Otopine dobivene nakon raslojavanja a) pripravljene elektrode i b) grafitnog štapića *Procedurom 2* u SDS elektrolitu pri 3,2 V.

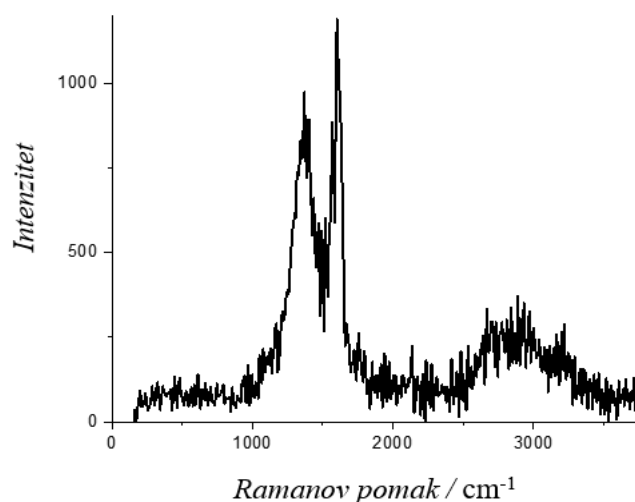
4.1.3. Spektroskopske metode karakterizacija

Otopine dobivene nakon raslojavanja grafita okarakterizirane su metodom UV/Vis spektrofotometrije. S obzirom da SDBS u svojoj strukturi sadrži benzenu jezgru, apsorbira zračenje u sličnom području kao i grafenska struktura. S obzirom da uzorak dobiven interkalacijom SDBS nije moguće ispitati navedenom metodom, provedena je karakterizacija uzoraka dobivenih u otopini SDS. Na slici 4.15. uočava se apsorpcijski maksimum između 200 i 250 nm, te apsorpcija u širokom području oko 300 nm. Apsorpcija kod kratkih valnih duljina odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu u delokaliziranoj grafitnoj strukturi, dok apsorpcija kod većih valnih duljina odgovara $n \rightarrow \pi$ prijelazu karakterističnom kod kisikovih funkcijskih skupina. Iz UV/Vis spektra vidljivo je kako je u slučaju elektrokemijski dobivenog grafena apsorpcija pomaknuta prema kraćim valnim duljinama, u odnosu na apsorpciju registriranu za kGO. Dodatno, apsorpcijski maksimum pomiče se prema većim valnim duljima smanjenjem primijenjenog napona.



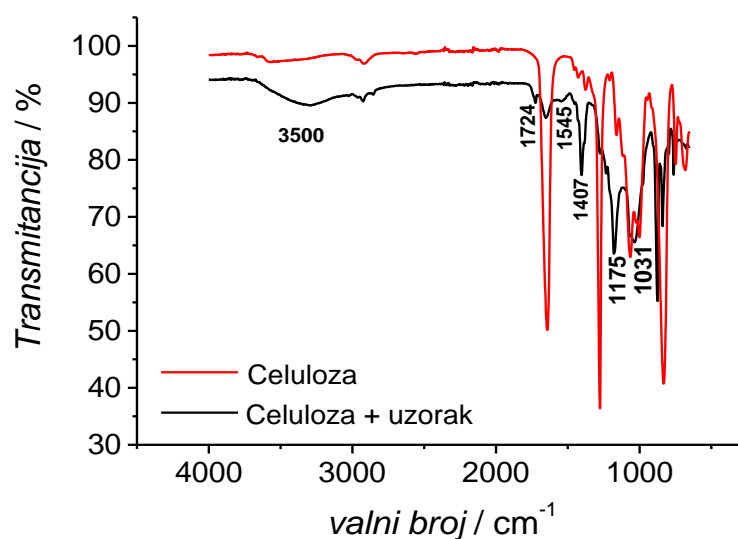
Slika 4.15. UV/Vis spektri SDS otopina koje sadrže uzorak dobiven elektrokemijskim raslojavanjem pri različitim vrijednostima napona, te UV/Vis spektar GO otopine dobivene kemijskom oksidacijom.

Uzorak izoliran iz otopine dobivene raslojavanjem grafitnog štapića pri 2,8 V u SDS elektrolitu analiziran je Ramanovom spektroskopijom. Ramanov spektar (slika 4.16.) sadrži dvije vrpce karakteristične za grafenske materijale; G (1603 cm^{-1}) i D (1365 cm^{-1}).



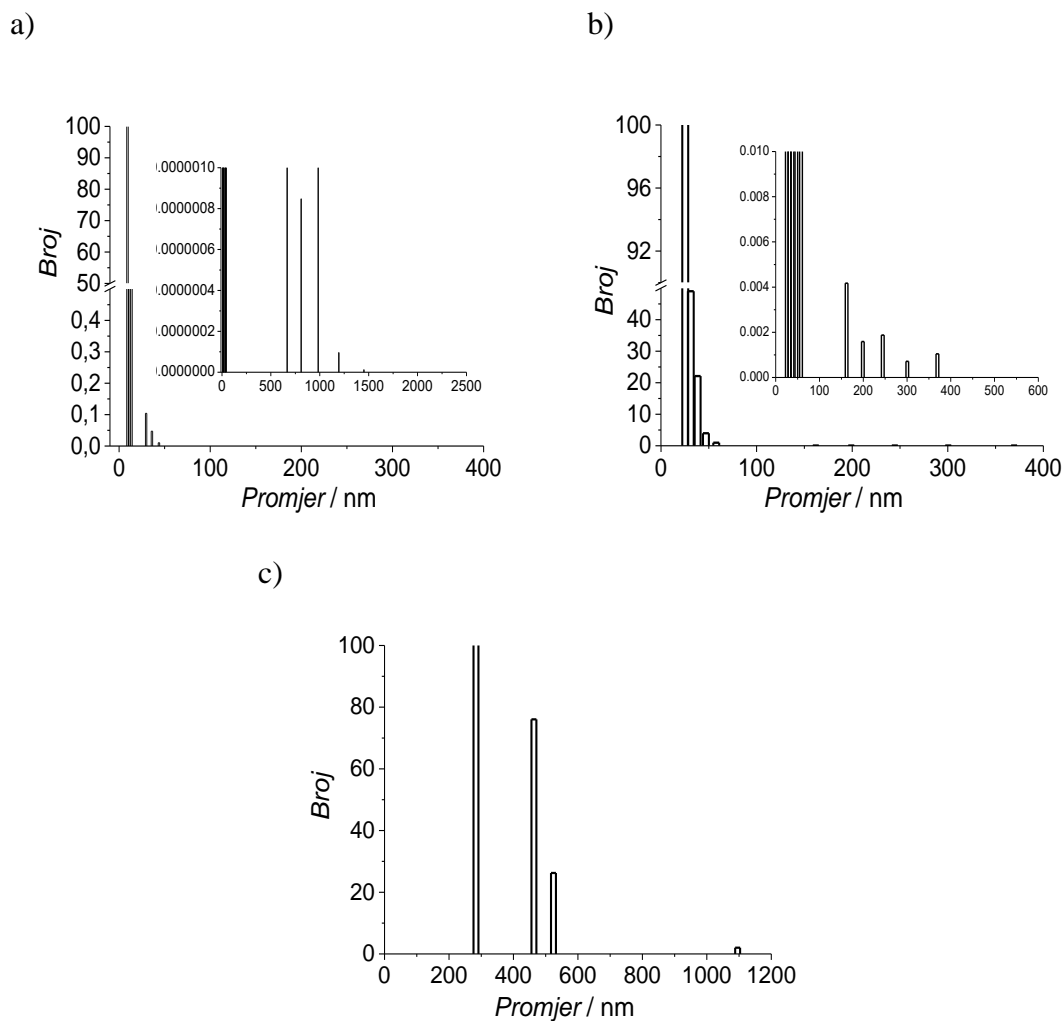
Slika 4.16. Raman spektar grafenske strukture dobivene elektrokemijskim raslojavanjem grafitnog štapića pri 2,8 V u SDS elektrolitu.

Uzorak grafenske strukture nastale tijekom raslojavanja pripravljene grafitne elektrode pri 3,2 V u SDS elektrolitu izoliran je iz otopine na nitroceluloznom filter papiru i ispitan FTIR metodom. Slika 4.17. prikazuje FTIR spektar čistog celuloznog separatora i celuloznog separatora s izoliranom grafenskom strukturom. Iz dobivenih spektara moguće je procijeniti koji apsorpcijskih vrhovi odgovaraju grafenskoj strukturi. Široka apsorpcijska vrpca u području spektra od 3000 do 3650 cm^{-1} rezultat je rastezne vibracije hidroksilne skupine (-OH), što dokazuje njezino prisustvo u izoliranom uzorku. Karakteristična vrpca na 1724 cm^{-1} odgovara vibraciji karbonilnih skupina (C=O), dok vrpca na 1648 cm^{-1} odgovara vibraciji C=C skupina u blizini kisikovih funkcijskih skupina odnosno nesimetričnim C=C vibracijama. U slučaju grafenskih struktura ovaj vrh je izražen kod GO s većom količinom kisikovih funkcijskih skupina, što uzrokuje nesimetrične C=C vibracije. No, u istom području je izražena vrpca kod uzorka celuloze, te nije moguće procijeniti odnosi li se dobivena vibracija na grafensku strukturu. Vrpca na 1545 cm^{-1} odgovara vibraciji aromatskih C=C skupina, dok je vrpca na 1407 cm^{-1} karakteristična za etere. Vrpca na 1175 cm^{-1} odgovara C-OH ili C-O-C rasteznim vibracijama, a vrpca na 1031 cm^{-1} odgovara C-O rasteznim vibracijama.



Slika 4.17. FTIR spektar nitro celuloznog separatora i separatora s izoliranim uzorkom iz otopine SDS nakon raslojavanja pri 3,2 V.

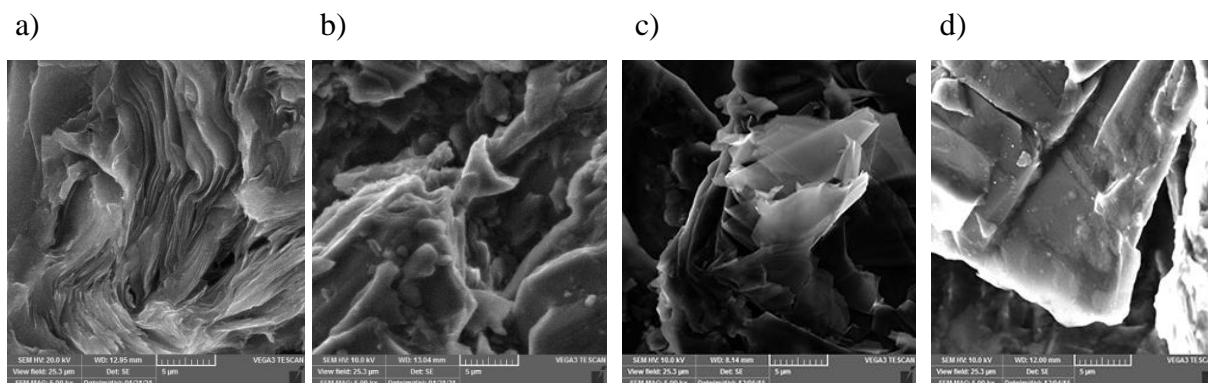
Otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića pri 2,8 V i 3,2 V, te pripravljene grafitne elektrode pri 3,2 V ispitane su DLS metodom (slika 4.18.). Nakon raslojavanja grafitnog štapića kod 3,2 V u otopini su detektirane čestice malih dimenzija (9 - 11 nm), s malim udjelom čestica većih dimenzija (25 – 50 nm), dok su čestice od 500 do 1500 nm u tragovima (slika 4.18a). Nakon raslojavanja pripravljene elektrode, pri istoj vrijednosti napona, u otopini su uočene čestice veličine između 25 i 60 nm (slika 4.18b). Otopina dobivena nakon raslojavanja grafitnog štapića pri 2,8 V uglavnom sadrži čestice veličine od 200 do 600 nm, s malim udjelom čestica veličine od 1000 nm (slika 4.18c).



Slika 4.18. Raspodjela veličina čestica u otopinama dobivenim raslojavanjem a) grafitnog štapića kod 3,2 V, b) pripravljene grafitne elektrode kod 3,2 V i c) grafitnog štapića kod 2,8 V u SDS elektrolitu.

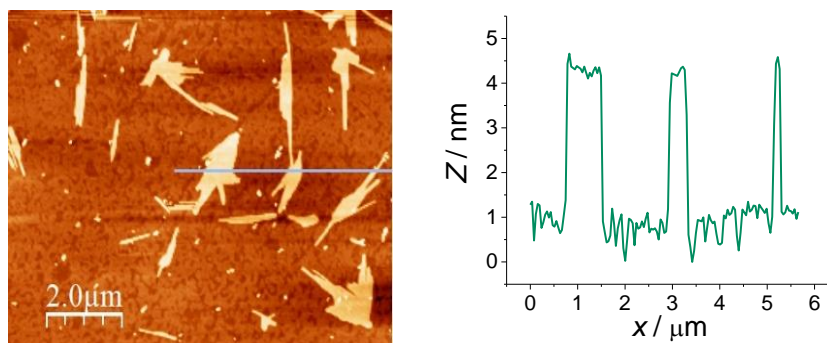
4.1.4. Mikroskopske metode karakterizacije

SEM metodom okarakteriziran je grafitni štapić i pripravljena grafitna elektroda, prije i nakon postupka raslojavanja (slika 4.19.). Na slici 4.19a i 4.19c prikazane su morfologije elektroda koje nisu bile uronjene u otopinu SDS. Vidi se da uzorak sačinjava niz savijenih listova. Slike 4.19b i 4.19d prikazuju morfologije elektroda nakon postupka anodne polarizacije. Kompaktna morfologija upućuje na promjene u površinskom dijelu elektrode nakon anodne polarizacije.



4.19. SEM snimke grafitnog štapića a) prije i b) nakon raslojavanja, te pripravljene grafitne elektrode c) prije i d) nakon raslojavanja u SDS elektrolitu.

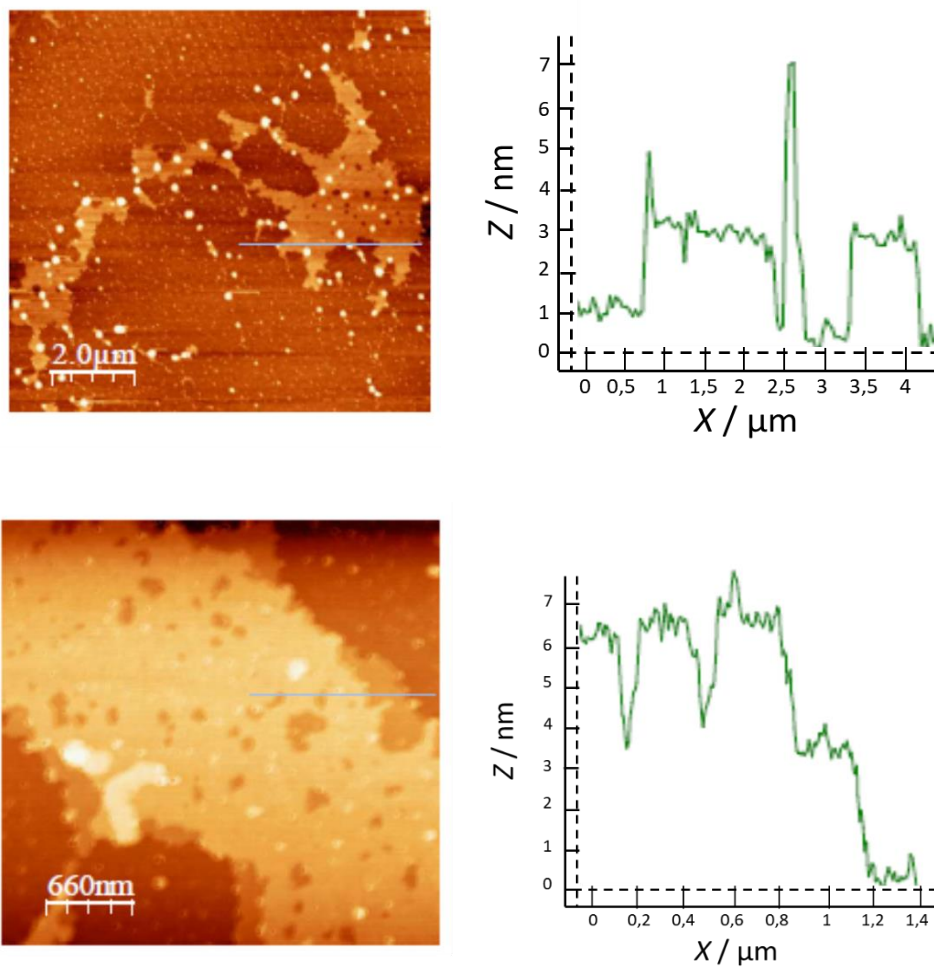
Uzorci izolirani iz otopine u kojoj je provedena polarizacija grafitne elektrode ispitani su metodom AFM. Na slici 4.20. prikazana je AFM snimka uzorka izoliranog iz otopine SDS. Vidljive su izdužene čestice nepravilnog oblika s izraženim rubovima širine do 500 nm i duljine oko 2 μm . Određena visina čestica je 3 nm.



Slika 4.20. AFM snimka uzorka izoliranog iz 0,1 mol dm^{-3} otopine SDS u kojoj je provedena polarizacija grafitnog štapića pri 2,8 V.

Na slici 4.21. prikazana je AFM snimka uzorka izoliranog iz otopine SDS pri $\text{pH} = 12,8$. Vidljive su čestice zaobljenih rubova uz jasno vidljive šupljine. U odnosu na njih čestice dobivene pri raslojavanju bez dodatka NaOH imaju oštre rubove (slika 4.20.).

Okarakteriziran je jedan list grafenske strukture dimenzija oko 2,5 μm , visine oko 2,5 - 3 nm. Na donjoj slici jasno se mogu uočiti šupljine visine oko 2 - 3,5 nm.



Slika 4.21. AFM snimka uzorka izoliranog iz otopine u kojoj je provedena polarizacija pripremljene grafitne elektrode u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS pri 3,2 V uz dodatak NaOH.

4.2. Elektrokemijska sinteza i karakterizacija PEDOT slojeva

Kako bi se utvrdili optimalni uvjeti elektrokemijske sinteze PEDOT slojeva ispitane su tri različite metode sinteze (CV, CP i CA). Cilj je bio prirediti PEDOT slojeve dobrih pseudokapacitivnih svojstva. Slojevi su ispitani metodama CV, UV/Vis spektrofotometrije i SEM.

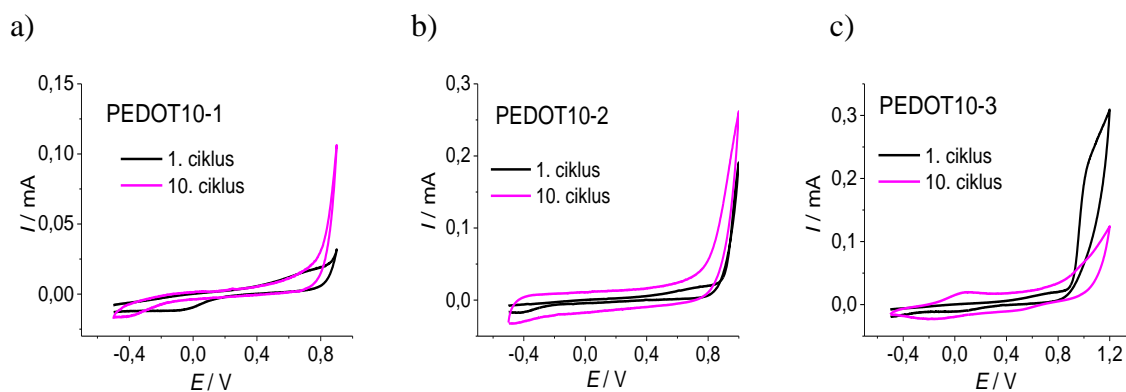
4.2.1. Metoda CV

Metodom CV provedena je sinteza PEDOT slojeva uz 5, 10 i 20 ciklusa polarizacije u različitim granicama potencijala, iz otopina SDS/EDOT i SDBS/EDOT. Koncentracija SDS i SDBS iznosila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a EDOT monomera $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. U tablici 4.1. navedene su oznake elektroda i uvjeti sinteze.

Tablica 4.1. Uvjeti sinteze PEDOT slojeva metodom CV.

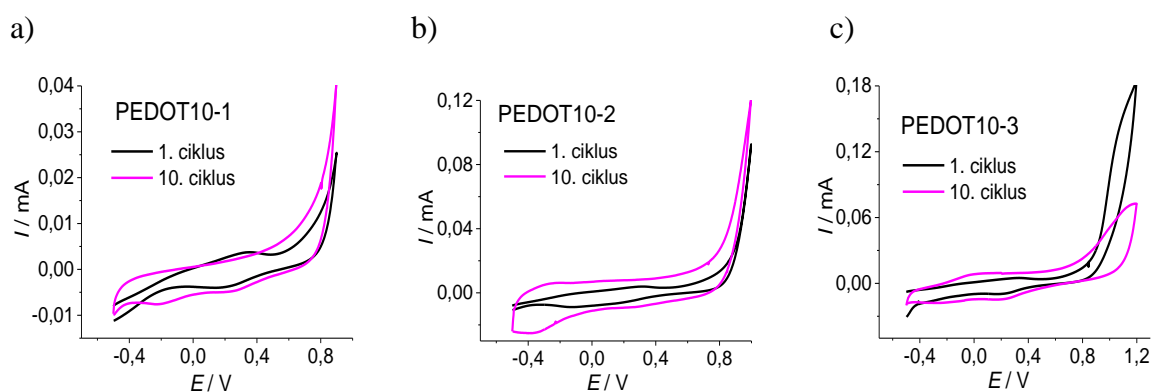
| Oznake elektroda | Koncentracija EDOT / mol dm^{-3} | Koncentracija SDS ili SDBS / mol dm^{-3} | Broj ciklusa | Područje potencijala |
|------------------|---|---|--------------|----------------------|
| PEDOT10-1 | 0,01 | 0,1 | 10 | -0,5 V do 0,9 V |
| PEDOT10-2 | 0,01 | 0,1 | 10 | -0,5 V do 1,0 V |
| PEDOT10-3 | 0,01 | 0,1 | 10 | -0,5 V do 1,2 V |
| PEDOT5-2 | 0,01 | 0,1 | 5 | -0,5 V do 1,0 V |
| PEDOT20-2 | 0,01 | 0,1 | 20 | -0,5 V do 1,0 V |

Na slici 4.22. prikazani su ciklički voltamogrami PEDOT slojeva tijekom 10 ciklusa polarizacije iz otopine SDS/EDOT. Konačni potencijali bili su 0,9 V, 1,0 V, 1,2 V. Struja u prvom i desetom ciklusu anodne polarizacije počinje rasti za potencijale veće od 0,7 V, odnosno u području potencijala oksidacije monomera. Struje oksidacije veće su u zadnjem ciklusu polarizacije nego u prvom, osim kod PEDOT10-3 sloja. U području potencijala od -0,5 V do 0,7 V, za slojeve PEDOT10-2 i PEDOT10-3, struje su u zadnjem ciklusu narasle. Za navedene slojeve, u desetom ciklusu, struja je u širokom području potencijala konstantna. Kod sloja PEDOT10-3 formiran je strujni vrh između potencijala -0,15 V i 0,15 V.



Slika 4.22. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze slojeva: a) PEDOT10-1, b) PEDOT10-2 i c) PEDOT10-3 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

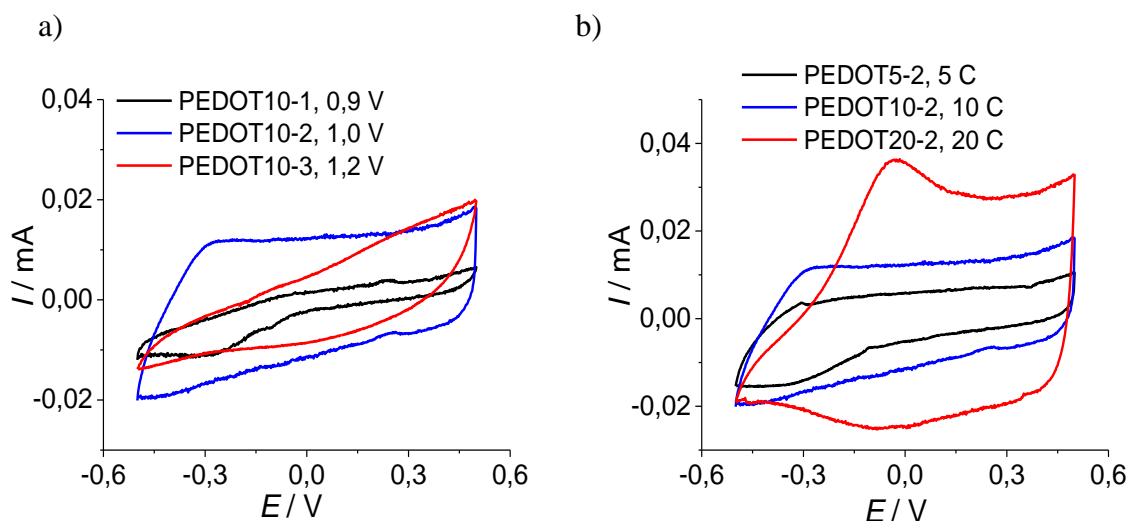
Na slici 4.23. prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom elektrokemijske sinteze PEDOT slojeva, uz prethodno navedene uvjete, ali iz otopine SDBS/EDOT. Struja u prvom i desetom ciklusu počinje rasti u anodnom području pri potencijalu od $0,7 \text{ V}$. Struje oksidacije veće su u zadnjem ciklusu nego u prvom, osim kod PEDOT10-3 sloja. U području potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $0,7 \text{ V}$ struje su u zadnjem ciklusu narasle, osim kod PEDOT10-1 sloja. PEDOT10-2 i PEDOT10-3 slojevi pokazuju slabo izražene strujne vrhove između potencijala $-0,4 \text{ V}$ i $0,1 \text{ V}$.



Slika 4.23. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze slojeva a) PEDOT10-1, b) PEDOT10-2 i c) PEDOT10-3 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDBS, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

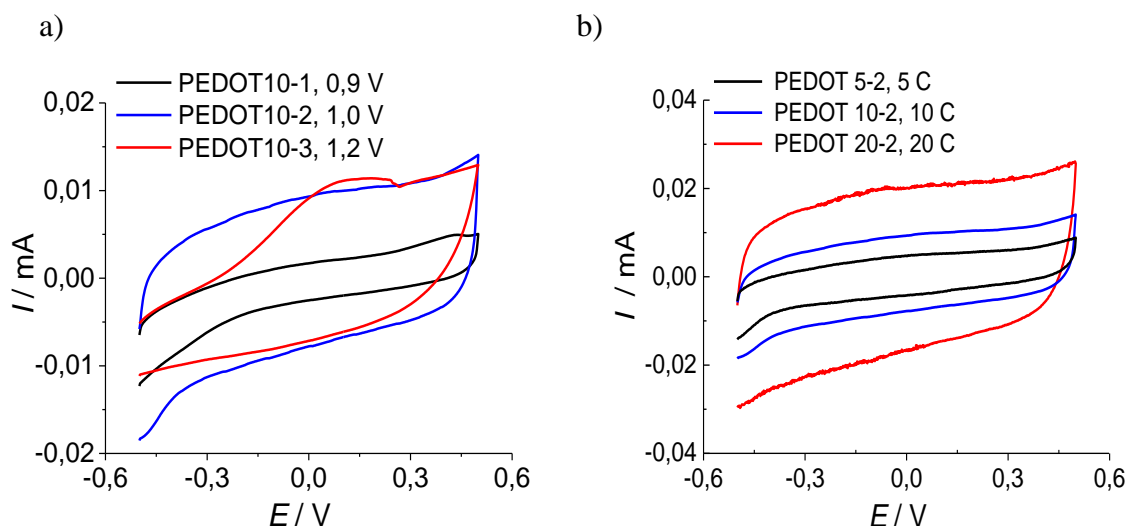
Elektrode s polimernim slojevima ispitane su metodom CV u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Polarizacija elektroda provedena je u granicama potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$.

Ciklički voltamogrami za PEDOT slojeve sintetizirane iz otopine SDS/EDOT, pri različitim vrijednostima konačnih potencijala ($0,9$, $1,0$ i $1,2 \text{ V}$) i brojem ciklusa (5 , 10 , 20 ciklusa) polarizacije, prikazani su na slici 4.24. Uočljivo je kako oblik cikličkih voltamograma ovisi o uvjetima sinteze slojeva. Vrijednost struje u širokom području potencijala raste s porastom konačnog potencijala i brojem ciklusa polarizacije. Najveće struje zabilježene su tijekom ispitivanja sloja PEDOT20-2, a najmanje za sloj PEDOT10-1. Odziv slojeva PEDOT5-2 i PEDOT10-2 pokazuje konstantne struje u ispitivanom području potencijala, što odgovara pseudokapacitivnom ponašanju i visokom stupnju reverzibilnosti. Kod sloja PEDOT20-2 u anodnom dijelu cikličkog voltamograma formiran je strujni vrh.



Slika 4.24. Ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih pri različitim a) konačnim potencijalima ($0,9$, $1,0$, $1,2 \text{ V}$) i b) brojem ciklusa polarizacije (5 , 10 , 20) iz otopine SDS/EDOT. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.25. prikazani su ciklički voltamogrami dobiveni nakon elektrokemijske sinteze različitih PEDOT slojeva iz otopine SDBS/EDOT. Najveće struje pokazuje sloj PEDOT20-2. Kod sloja PEDOT10-3 vidljiv je strujni vrh u anodnom dijelu cikličkog voltamograma pri potencijalu od $0,1 \text{ V}$ uz smanjenu reverzibilnost odziva. Odzivi slojeva PEDOT10-2 i PEDOT20-2 pokazuju konstantne vrijednosti struje s promjenom potencijala.



Slika 4.25. Ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih pri različitim a) konačnim potencijalima (0,9, 1,0, 1,2 V) i b) brojem ciklusa polarizacije (5, 10, 20) iz otopine SDBS/EDOT. Ispitivanja su provedena u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

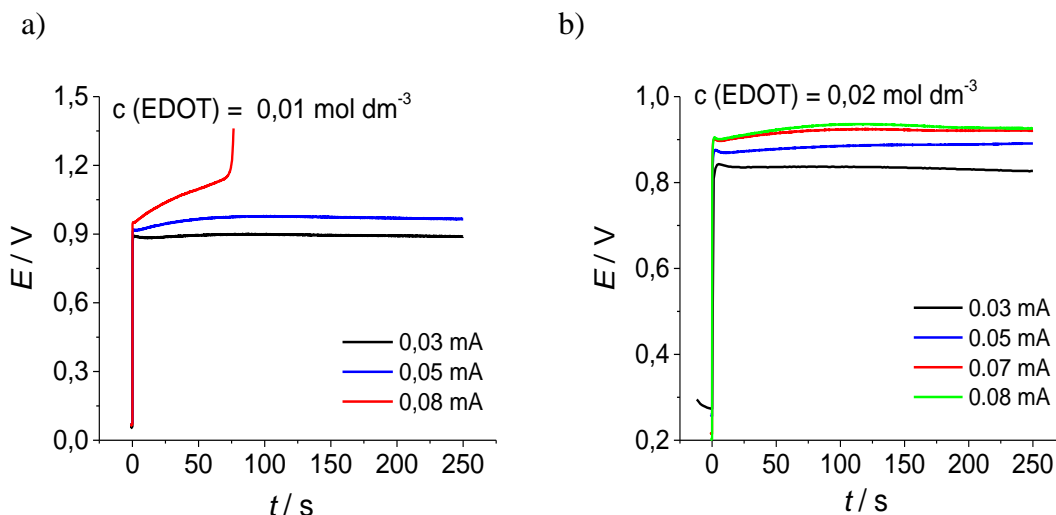
4.2.2. Metoda CP

Metodom CP provedene su sinteze iz otopina različitih koncentracija EDOT monomera ($c = 0,01$ ili $0,02$ mol dm⁻³), pri različitim vrijednostima struja tijekom 250 s u otopini 0,1 mol dm⁻³ SDS. U tablici 4.2. prikazane su oznake elektroda i uvjeti sinteze.

Tablica 4.2. Uvjeti sinteze PEDOT slojeva metodom CP.

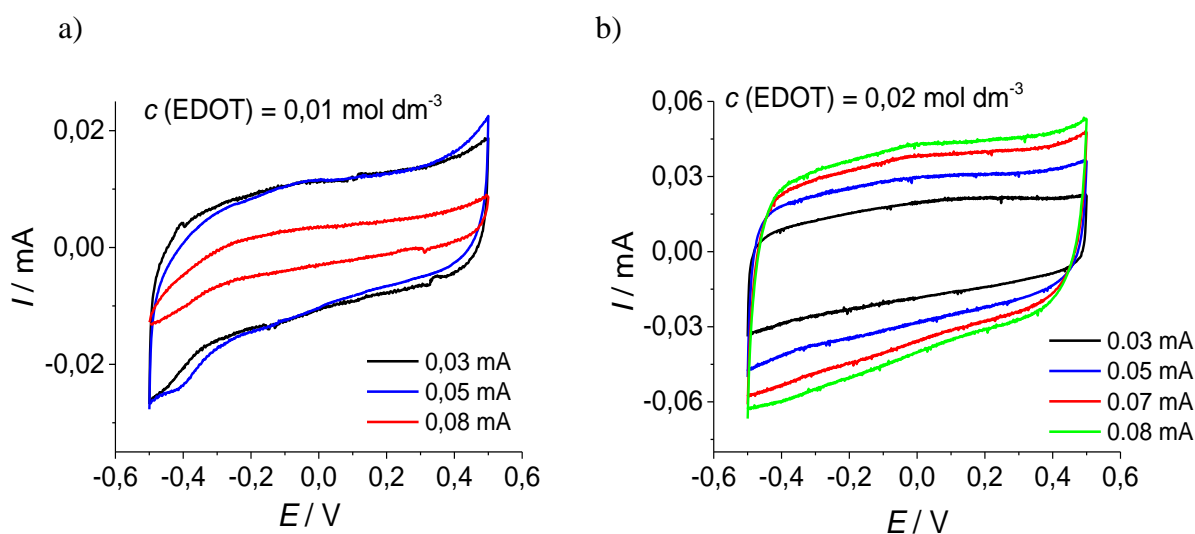
| Oznake elektroda | Koncentracija EDOT / mol dm ⁻³ | Koncentracija SDS / mol dm ⁻³ | Struja / mA | Vrijeme / s |
|------------------|---|--|-------------|-------------|
| PEDOT-CP1 | 0,01 | 0,1 | 0,03 – 0,08 | 250 |
| PEDOT-CP2 | 0,02 | 0,1 | 0,03 – 0,08 | 250 |

Potenciometrijski odzivi anodne polarizacije elektrode pri konstantnoj struji prikazan je na slici 4.26. U početku polarizacije potencijal naglo raste na vrijednosti između 0,84 V i 0,92 V, a zatim njegova vrijednost postaje konstantna. Veće vrijednosti potencijala zabilježene su za veće vrijednosti struje. U slučaju sinteze sloja PEDOT-CP1 (slika 4.26a), pri vrijednosti struje od 0,08 mA, potencijal u početku postiže vrijednost od 1,0 V. Nakon toga kontinuirano raste, da bi nakon 76 s polarizacije njegova vrijednost naglo porasla iznad 1,2 V.



Slika 4.26. Potenciometrijski odzivi zabilježeni kod sinteze slojeva a) PEDOT-CP1 i b) PEDOT-CP2 pri različitim vrijednostima struja u vremenu od 250 s.

Metodom CV ispitane su elektrode s polimernim slojevima u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Polarizacija elektroda provedena je u granicama potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$. Na slici 4.27. prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni nakon elektrokemijske sinteze PEDOT slojeva pri različitim vrijednostima struja. Koncentracije EDOT monomera iznosile su $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 4.27a) i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 4.27b). Porastom vrijednosti struje pri kojoj se odvijala sinteza vodljivog polimera, raste stuja dobivena u cikličkom voltamogramu. Ovo nije detektirano kod sinteze PEDOT-CP1 sloja pri $0,08 \text{ mA}$, gdje su dobivene najmanje vrijednosti struja. Slojevi pokazuju konstantnu struju s promjenom potencijala.



Slika 4.27. Ciklički voltamogrami slojeva a) PEDOT-CP1 i b) PEDOT-CP2. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.3. Metoda CA

Sinteza PEDOT slojeva metodom CA provedena je polarizacijom elektrode pri različitim vrijednostima potencijala i koncentracijama EDOT monomera i otopine SDS (tablica 4.3.).

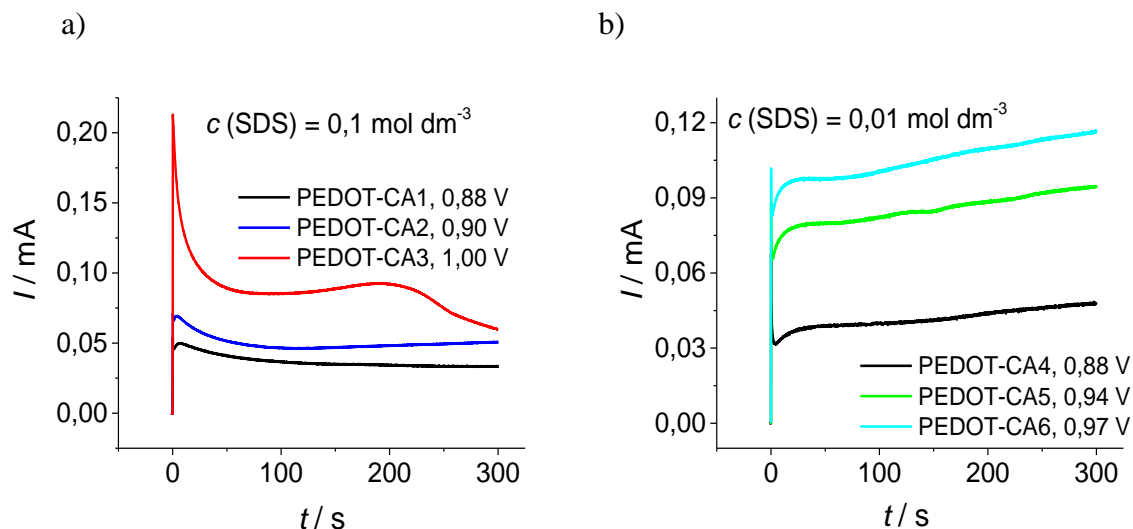
Tablica 4.3. Uvjeti sinteze PEDOT slojeva metodom CA.

| Oznaka elektroda | Koncentracija EDOT / mol dm ⁻³ | Koncentracija SDS / mol dm ⁻³ | Potencijal / V | Vrijeme / s |
|------------------|---|--|----------------|-------------|
| PEDOT-CA1 | 0,02 | 0,1 | 0,88 | 300 |
| PEDOT-CA2 | 0,02 | 0,1 | 0,90 | 300 |
| PEDOT-CA3 | 0,02 | 0,1 | 1,00 | 300 |
| PEDOT-CA4 | 0,02 | 0,01 | 0,88 | 300 |
| PEDOT-CA5 | 0,02 | 0,01 | 0,94 | 300-1200 |
| PEDOT-CA6 | 0,02 | 0,01 | 0,97 | 300 |

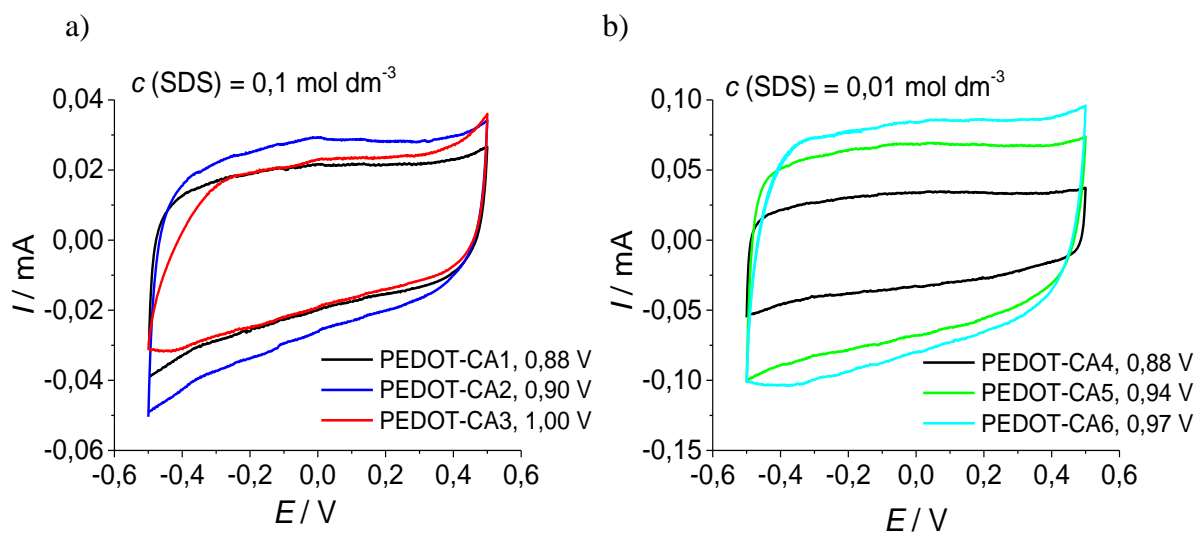
Na slici 4.28a dati su kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom elektrokemijske sinteze PEDOT slojeva pri različitim vrijednostima potencijala tijekom 300 s iz otopine 0,1 mol dm⁻³ SDS i 0,02 mol dm⁻³ EDOT. Strujni tranzijenti pokazuju kako pri polarizaciji elektrode prvo dolazi do naglog skoka struje, zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit, nakon čega struja pada. Za slojeve PEDOT-CA1 i PEDOT-CA2 uočava se slabo izražen strujni vrh, te blagi pad ili porast struje. Pri većim vrijednostima potencijala sinteze, izmjerene su veće vrijednosti struje. Kod sloja PEDOT-CA3 struja znatno opada vremenom, što je izraženo nakon 200 s trajanja sinteze.

Kronoamperometrijski odzivi PEDOT slojeva (slika 4.28b) dobiveni uz 0,01 mol dm⁻³ SDS, pri različitim vrijednostima potencijala, pokazuju da u početku dolazi do naglog porasta struje. Nakon toga struja pada, te ponovno raste. Kod manjih vremena postižu se slabo izraženi strujni maksimumi. Porastom vrijednosti potencijala raste i vrijednost dobivene struje.

Elektrode su ispitane metodom CV u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ u granicama potencijala od -0,5 V do 0,5 V. Odzivi u cikličkim voltamogramima pokazuju konstantnu struju s promjenom potencijala (slika 4.29.). U odnosu na ostale slojeve dobivene iz 0,1 mol dm⁻³ otopine SDS, sloj PEDOT-CA3 pokazuje najmanje vrijednosti struja (slika 4.29a). PEDOT-CA3 je sloj dobiven pri najvećem potencijalu. Kod slojeva dobivenih iz 0,01 mol dm⁻³ otopine SDS porastom vrijednosti potencijala raste i struja (slika 4.29b).

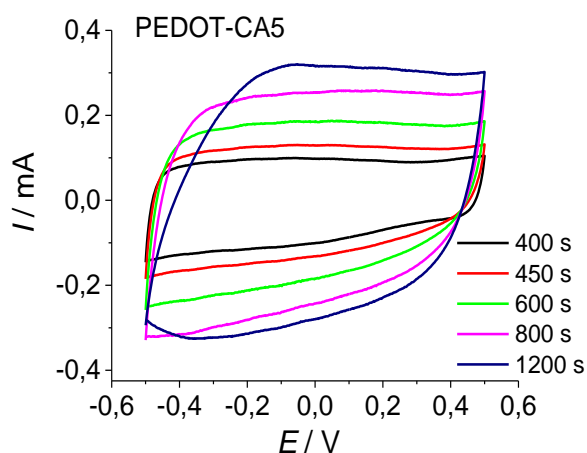


Slika 4.28. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT slojeva u otopini a) 0,1 mol dm⁻³ SDS i b) 0,01 mol dm⁻³ SDS pri različitim vrijednostima potencijala tijekom 300 s, $c(\text{EDOT}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 4.29. Ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih u a) 0,1 mol dm⁻³ i b) 0,01 mol dm⁻³ otopini SDS, te 0,02 mol dm⁻³ EDOT pri različitim vrijednostima potencijala u vremenu od 300 s. Ispitivanja su provedena u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Sloj PEDOT-CA5 sintetiziran je pri različitim vremenima trajanja sinteze, od 400 do 1200 s. Slojevi dobiveni do 800 s u cikličkom voltamogramu (slika 4.30.) pokazuju konstantnu vrijednost struje s promjenom potencijala. Slojeve priređene tijekom 1200 s karakteriziraju slabo izraženi strujni vrhovi. Povećanjem vremena trajanja sinteze raste vrijednost struje, ali se narušavaju pseudokapacitivna svojstva.



Slika 4.30. Ciklički voltamogrami PEDOT-CA5 sloja sintetiziranog pri različitim vremenima trajanja sinteze. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.4. Sinteza PEDOT slojeva uz GO

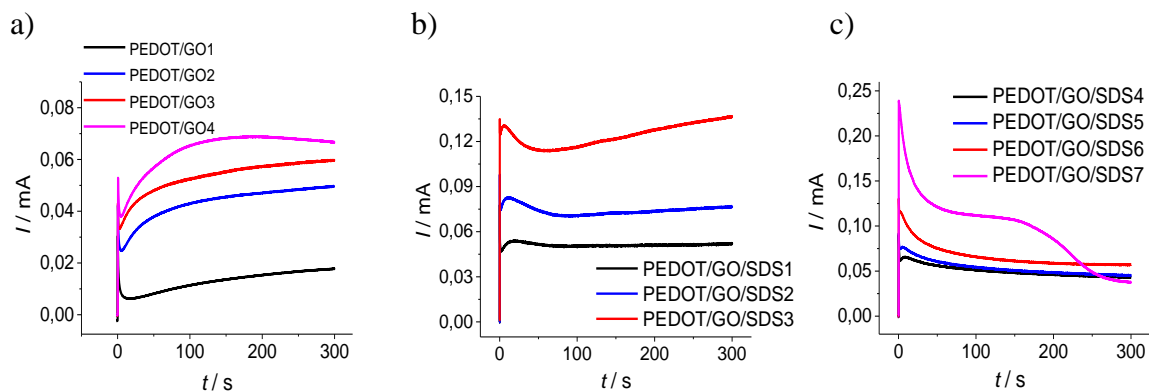
Kompozitni slojevi PEDOT/GO i PEDOT/GO/SDS dobiveni su sintezom vodljivog polimera iz otopine GO metodom CA. Pretpostavljena je ugradnja GO u sloj vodljivog polimera, te utjecaj na mehanička i porozna svojstva materijala.

Sloj PEDOT/GO sintetiziran je iz otopine s 1 mg ml^{-1} kGO i $0,02$ EDOT. Sloj PEDOT/GO/SDS sintetiziran je iz iste otopine uz dodatak $0,1$ ili $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS. Karakterizacija slojeva provedena je metodama CV, EIS, SEM i UV/Vis spektrofotometrijom. U tablici 4.4. prikazane su oznake elektroda i uvjeti sinteze.

Tablica 4.4. Uvjeti sinteze slojeva PEDOT/GO i PEDOT/GO/SDS metodom CA.

| Oznake elektroda | Koncentracija EDOT / mol dm ⁻³ | Koncentracija SDS / mol dm ⁻³ | Potencijal / V | Vrijeme / s |
|----------------------|--|---|----------------|-------------|
| PEDOT/GO1 | 0,02 | - | 0,88 | 300 |
| PEDOT/GO2 | 0,02 | - | 1,00 | 300 |
| PEDOT/GO3 | 0,02 | - | 1,04 | 300 |
| PEDOT/GO4 | 0,02 | - | 1,10 | 300 |
| PEDOT/GO/SDS1 | 0,02 | 0,01 | 0,88 | 300 - 2000 |
| PEDOT/GO/SDS2 | 0,02 | 0,01 | 0,94 | 300 |
| PEDOT/GO/SDS3 | 0,02 | 0,01 | 1,04 | 300 |
| PEDOT/GO/SDS4 | 0,02 | 0,1 | 0,88 | 300 |
| PEDOT/GO/SDS5 | 0,02 | 0,1 | 0,90 | 300 |
| PEDOT/GO/SDS6 | 0,02 | 0,1 | 0,95 | 300 |
| PEDOT/GO/SDS7 | 0,02 | 0,1 | 1,04 | 300 |

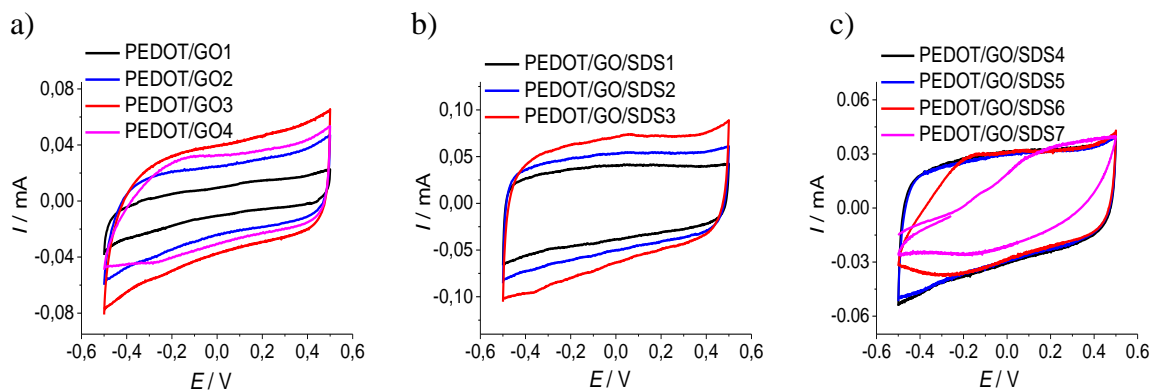
Sinteza kompozitnih slojeva metodom CA provodila se u vremenu od 300 s pri različitim vrijednostima potencijala (0,88 – 1,1). Strujni tranzijenti na slici 4.31. pokazuju kako pri polarizaciji elektrode prvo dolazi do naglog porasta struje uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Za sloj PEDOT/GO (slika 4.31a) struja nakon početnog naglog porasta struje pada, a zatim ponovno raste, ali znatno sporije. Porast struje u vremenu ukazuje na rast polimera. Strujni tranzijenti PEDOT/GO/SDS slojeva priređenih iz 0,01 mol dm⁻³ otopine SDS (slika 4.31b) pokazuju da se nakon početnog naglog rasta struje formiraju strujni maksimumi. Kod većih vremena struja kontinuirano raste. Za sloj sintetiziran kod najmanje vrijednosti potencijala (PEDOT/GO/SDS1) dobivena je i najmanja vrijednost struje koja vremenom postiže konstantnu vrijednost. Za ostale slojeve dobivene su veće vrijednosti struje, a nakon formiranja strujnih vrhova struje sporo rastu. Tijekom sinteze sloja PEDOT/GO/SDS, dobivenog iz 0,1 mol dm⁻³ otopine SDS (slika 4.31c), nakon početnog nabijanja dvosloja zabilježeni su slabo izraženi strujni vrhovi. Nakon toga, vrijednost struje za sve slojeve, osim za sloj PEDOT/GO/SDS7, postaje gotovo konstantna. Nasuprot tome, kod sloja PEDOT/GO/SDS7, nakon početnog rasta, struja znatno opada vremenom. Kao i u prethodnom slučaju, porastom potencijala polarizacije rastu i vrijednosti zabilježenih struja.



Slika 4.31. Kronoamperometrijski odzivi slojeva a) PEDOT/GO, b) PEDOT/GO/SDS sintetiziranog iz $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS i c) PEDOT/GO/SDS sintetiziranog iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS. Slojevi su sintetizirani pri različitim potencijalima u vremenu od 300 s.

Ciklički voltamogrami sintetiziranih slojeva (slika 4.32.) pokazuju da su najveće struje zabilježene za sloj PEDOT/GO3, a najmanje za sloj PEDOT/GO1. Tijekom sinteze sloja PEDOT/GO4 zabilježene su najveće struje (slika 4.32a), međutim iz cikličkog voltamograma jasno je kako su struje odziva tog sloja manje, nego struje PEDOT/GO3 sloja. Dodatno, kod PEDOT/GO4 formirani su strujni vrhovi. Za slojeve PEDOT/GO/SDS priređene iz $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS (slika 4.32b) najveće vrijednosti struje dobivene su za sloj PEDOT/GO/SDS3. Porastom vremena sinteze raste i vrijednost struje. Slojevi pokazuju konstantnu struju tijekom promjene potencijala, a kod sloja PEDOT/GO/SDS3 smanjena je reverzibilnost odziva.

Odzivi slojeva PEDOT/GO/SDS4 i PEDOT/GO/SDS5, dobiveni iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS, pokazuju konstantnu struju s promjenom potencijala (slika 4.32c). Pri većim vrijednostima potencijala ($0,95 \text{ V}$ i $1,04 \text{ V}$) formiraju se strujni vrhovi čime se narušavaju dobra pseudokapacitivna svojstva. Tijekom sinteze, najveće struje zabilježene su za sloj PEDOT/GO/SDS7, ali iz cikličkog voltamograma vidljivo je kako su struje odziva tog sloja znatno manje od struja ostalih slojeva.



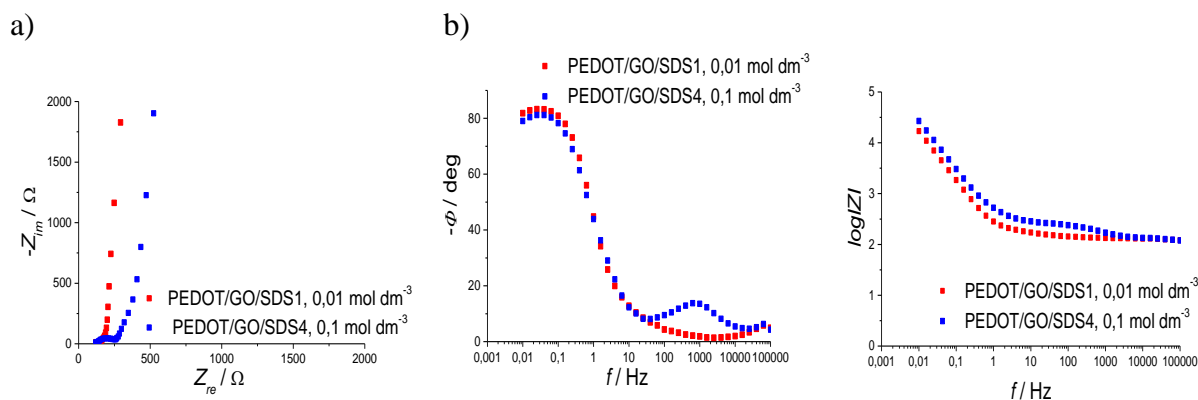
Slika 4.32. Ciklički voltamogrami slojeva a) PEDOT/GO i b) PEDOT/GO/SDS sintetiziranog iz $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS i c) PEDOT/GO/SDS sintetiziranog iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS. Slojevi su sintetizirani pri različitim vrijednostima potencijala u vremenu od 300 s. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Za slojeve PEDOT/GO/SDS1 ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS) i PEDOT/GO/SDS4 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS) snimljeni su EIS spektri u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl (slika 4.33.). Ispitivanja su provedena pri potencijalu od 0,0 V.

U Nyquistovim prikazima na slici 4.33a. zabilježenim za oba sloja vidljivo je povećanje imaginarne komponente impedancije smanjenjem frekvencije. Realna komponenta impedancije pokazuje minimalne promjene vrijednosti smanjenjem frekvencije za PEDOT/GO/SDS1, dok se za PEDOT/GO/SDS4 uočava veća promjena u niskofrekventnom području za realnu komponentu impedancije. Nešto veća vrijednost imaginarne komponente impedancije dobivena je za sloj PEDOT/GO/SDS4. Također, u području visokih frekvencija zabilježen je polukrug za sloj PEDOT/GO/SDS4 koji ukazuje na prisustvo otpora elektrolita R_e i otpora prijelazu naboja R_{ct} , na granici faza elektroda/elektrolit.

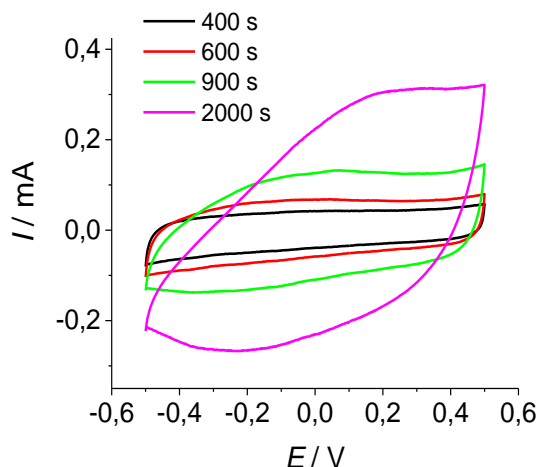
Bodeovi prikazi ovisnosti faznog kuta o frekvenciji (slika 4.33b) pokazuju kapacitivno ponašanje oba sloja, jer se u području niskih frekvencija fazni kut približava vrijednosti od 80° . U području visokih frekvencija za sloj PEDOT/GO/SDS1 fazni kut je 0° i odnosi se na R_e . Kod sloja PEDOT/GO/SDS4 u području visokih frekvencija detektirani su dodatni elementi, što ukazuje na dodatne otpore. Za sloj PEDOT/GO/SDS1 iz ovisnosti $\log |Z|$ o frekvenciji uočavaju se dvije linearne ovisnosti. Prva linearna ovisnost kroz visokofrekventno područje, gdje ne dolazi do promjene impedancije, te koja kontinuirano prelazi u drugu linearnu ovisnost s nagibom -1. Ovisnost u području visokih frekvencija pripisuje se omskom otporu, a druga

linearna ovisnost u niskofrekventnom području odgovara kapacitivnoj komponenti. Kod sloja PEDOT/GO/SDS4 četiri su linearne ovisnosti, što ukazuje na četiri elementa u ekvivalentnom strujnom krugu.



Slika 4.33. a) Nyquistov i b) Bodeov dijagram za slojeve SDS/GO/PEDOT priređene kod različitih koncentracija SDS.

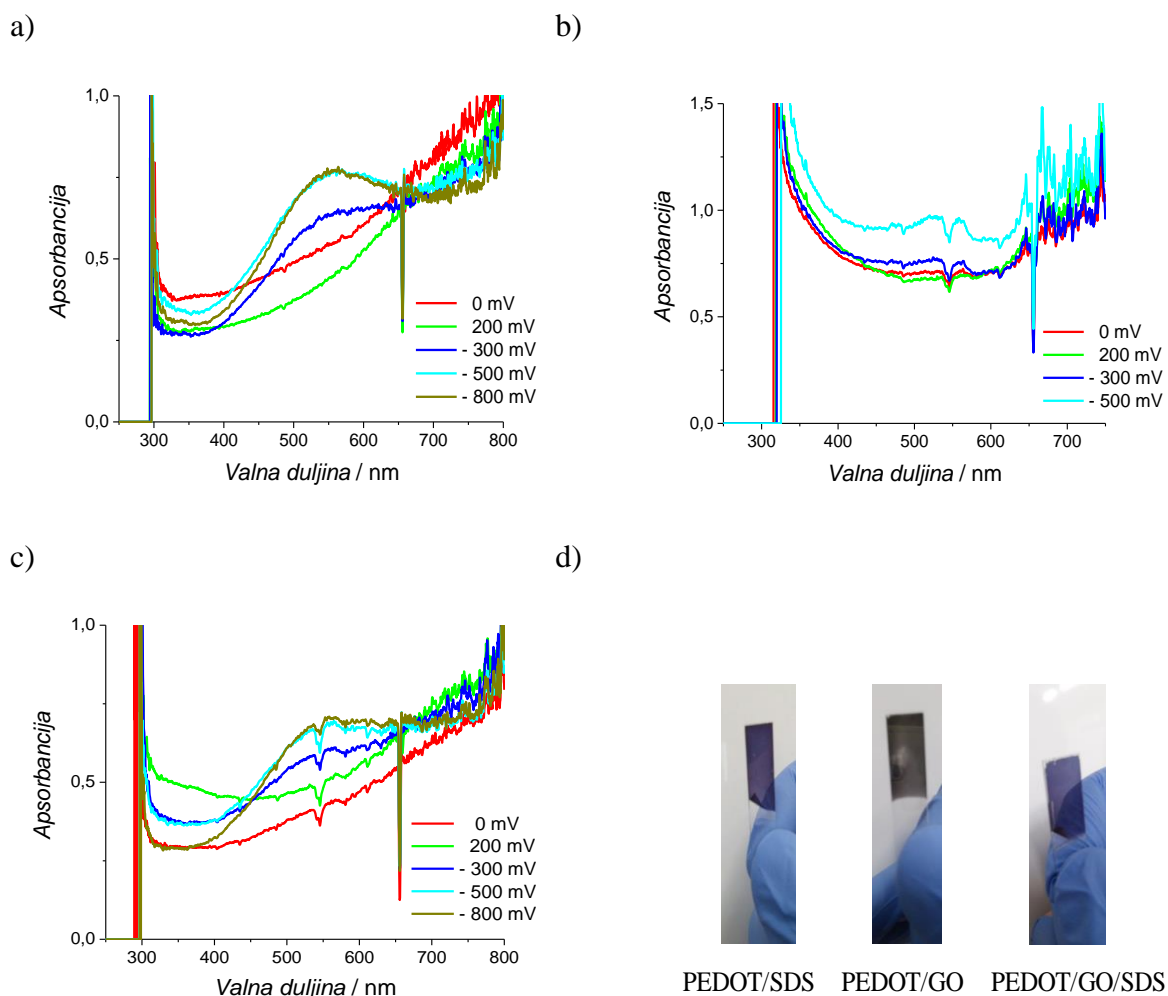
Sloj PEDOT/GO/SDS1 dodatno je sintetiziran u različitim vremenima. Koncentracija EDOT monomera iznosila je $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, a GO 1 mg ml^{-1} . Ciklički voltamogrami na slici 4.34. pokazuju kako slojevi sintetizirani u vremenu $\leq 600 \text{ s}$ imaju konstantnu vrijednost struje s promjenom potencijala. Povećanjem vremena trajanja sinteze raste izmjerena vrijednost struje uz narušavanje pseudokapacitivnih svojstava.



Slika 4.34. Ciklički voltamogrami PEDOT/GO/SDS1 sloja sintetiziranog kod različitim vremena trajanja sinteze. $c(\text{EDOT}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{GO}) = 1 \text{ mg ml}^{-1}$. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.5. Spektroskopska i mikroskopska karakterizacija PEDOT slojeva

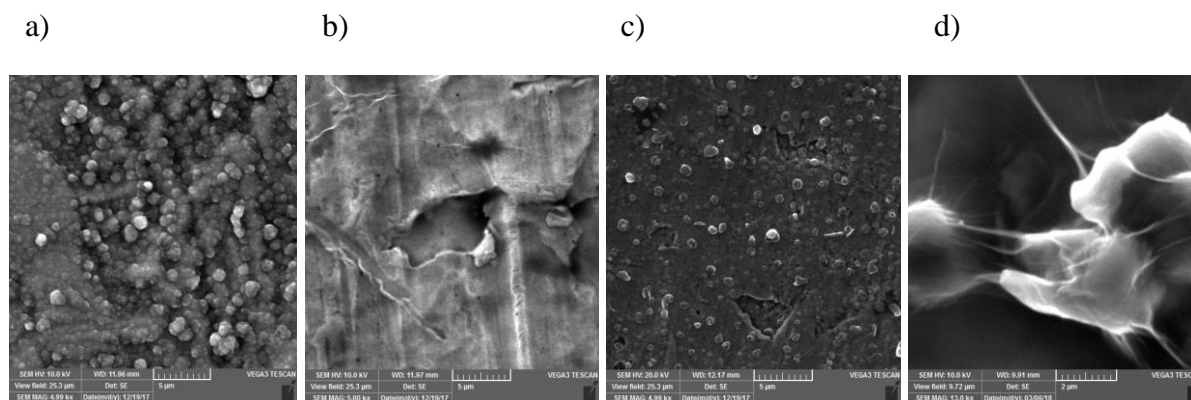
UV/Vis spektri slojeva PEDOT/SDS, PEDOT/GO i PEDOT/GO/SDS prikazani su na slici 4.35. Apsorpcijski maksimum za sva tri navedena sloja detektiran je na 550 nm, što odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazima reduciranog oblika polimera. Također, s negativnijim potencijalom rastu apsorpcijski maksimumi, polimer postaje više reduciran, a apsorbancija izraženija. Porast apsorbancije iznad 650 nm povezan je s polaronsko/bipolaronskim prijelazima u vodljivom polimeru [101].



Slika 4.35. UV/Vis spektri za slojeve a) PEDOT/SDS, b) PEDOT/GO i c) PEDOT/GO/SDS pri različitim vrijednostima potencijala i d) slike uzoraka dobivenih u različitim otopinama.

Koncentracija SDS iznosila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

SEM snimke slojeva PEDOT/SDS, PEDOT/GO i PEDOT/GO/SDS prikazane su na slici 4.36. Kod uzorka PEDOT/SDS vidljiv su sferni oblici veličine 0,5 – 3 μm , ravnomjerno raspoređeni po površini (slika 4.36a). Sloj PEDOT/GO pokazuje kompaktnu morfologiju s naborima karakterističnim za grafensku strukturu (slika 4.36b). Sloj PEDOT/GO/SDS (slika 4.36c) sastoji se od sfernih oblika s vidljivom grafenskom strukturom uz nešto kompaktniju morfologiju nego kod sloja PEDOT/SDS (slika 4.36a). Sloj PEDOT/GO/SDS dobiven iz otopine SDS koncentracije 0,01 mol dm^{-3} nešto je kompaktniji od sloja sintetiziranog iz SDS otopine koncentracije 0,1 mol dm^{-3} SDS.



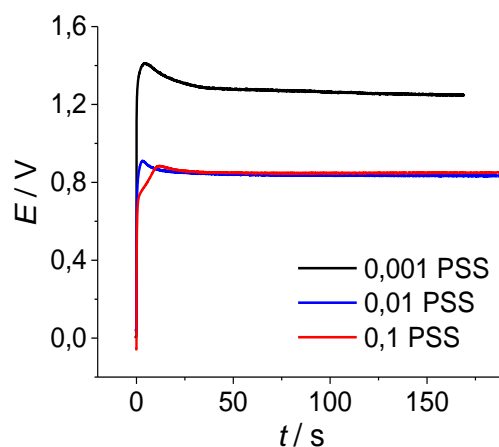
Slika 4.36. SEM snimke slojeva a) PEDOT/SDS, b) PEDOT/GO i c) PEDOT/GO/SDS sintetizirani iz 0,1 mol dm^{-3} otopine SDS i d) PEDOT/GO/SDS sintetiziranog iz 0,01 mol dm^{-3} otopine SDS.

4.3. Elektrokemijska sinteza PEDOT slojeva iz otopine PSS i njihova karakterizacija

Sinteza PEDOT slojeva iz otopine PSS, sa i bez GO, provedena je prvo metodom CP. Na taj se način odredila približna vrijednost potencijal za sintezu metodom CA. PEDOT slojevi priređeni su iz otopina PSS različitih koncentracija, uz 0,02 mol dm^{-3} EDOT i 1 mg ml^{-1} GO. Slojevi su ispitani metodama CV, UV/Vis i SEM.

Na slici 4.37. prikazani su kronopotenciometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji elektrode tijekom sinteze sloja pri konstantnoj vrijednosti struje od 0,03 mA. Sinteza je provedena iz otopina s različitim koncentracijama PSS (0,001, 0,01 i 0,1 mol dm^{-3}). U početku potencijal naglo raste na vrijednosti između 0,8 V i 1,5 V, a potom postiže gotovo konstantnu vrijednost. Za najmanju koncentraciju PSS (0,001 mol dm^{-3}) postignuta je najveća vrijednost potencijala (1,5 V), dok su za preostale otopine, većih koncentracija PSS, postignute manje vrijednosti

potencijala (0,8 V). Maksimalne vrijednosti potencijala zabilježene su unutar 30 sekundi kod sinteze svih slojeva.



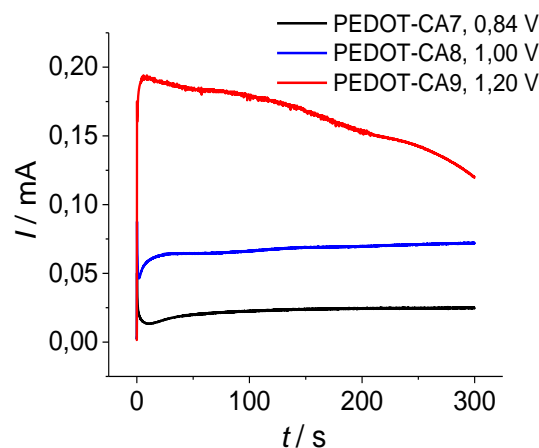
Slika 4.37. Potenciometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT sloja uz različite koncentracije PSS pri konstantnoj struji od 0,03 mA.

Iz potenciometrijskog odziva na slici 4.37. za 0,01 mol dm⁻³ otopinu PSS očitana je vrijednost potencijala od 0,84 V. U skladu s tim odabrana su tri potencijala, 0,84, 1,00 i 1,20 V, pri kojima je provedena sinteza PEDOT sloja metodom CA. Dobiveni slojevi označeni su kao PEDOT-CA7, PEDOT-CA8 i PEDOT-CA9 (tablici 4.6.).

Tablica 4.6. Uvjeti sinteze PEDOT slojeva iz otopine PSS metodom CA.

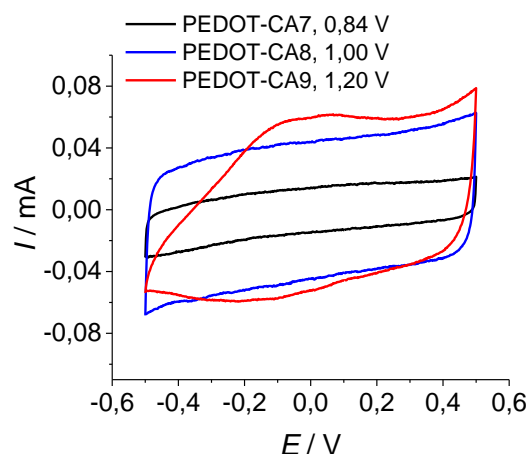
| Oznake elektroda | Koncentracija EDOT / mol dm ⁻³ | Koncentracija PSS / mol dm ⁻³ | Potencijal / V | Vrijeme / s |
|------------------|---|--|----------------|-------------|
| PEDOT-CA7 | 0,02 | 0,01 | 0,84 | 300 |
| PEDOT-CA8 | 0,02 | 0,01 | 1,00 | 300 - 2500 |
| PEDOT-CA9 | 0,02 | 0,01 | 1,20 | 300 |

Slika 4.38. prikazuje strujne tranzijente dobivene pri anodnoj polarizaciji elektrode u 0,01 mol dm⁻³ otopini PSS pri različitim vrijednostima potencijalima, Nakon početnog naglog porasta struje, njena vrijednost polako raste za slojeve PEDOT-CA7 i PEDOT-CA8, dok za sloj PEDOT-CA9 pada. Pri većim potencijalima sinteze izmjerene su veće vrijednosti struje.



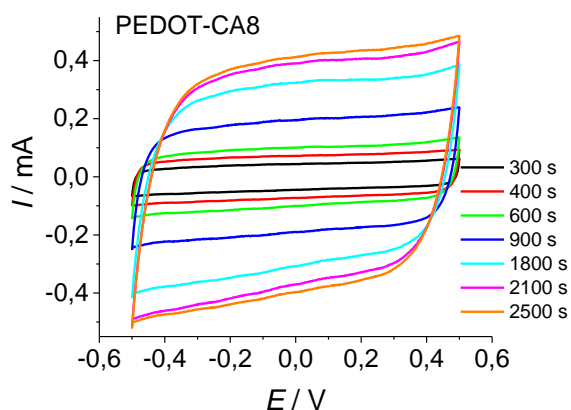
Slika 4.38. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni kod sinteze slojeva PEDOT pri različitim vrijednostima potencijala u 0,01 mol dm⁻³ otopini PSS tijekom 300 s.

Elektrode slojeva dobivenih metodom CA ispitane su CV u 0,1 mol dm⁻³ KCl pri $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Polarizacija elektroda provedena je u granicama potencijala od -0,5 V do 0,5 V. Ciklički voltamogrami na slici 4.39. pokazuju kako porastom primijenjenog potencijala rastu struje odziva. Za slojeve PEDOT-CA7 i PEDOT-CA8 tijekom polarizacije elektrode u području potencijala od -0,5 V do 0,5 V dobivena je konstantna vrijednost struje. Kod sloja PEDOT-CA9 zabilježeno je smanjenje aktivnosti pri potencijalu negativnijem od -200 mV, uz formiranje slabo izraženog strujnog vrha, u polaznom i povratnom dijelu cikličkog voltamograma.



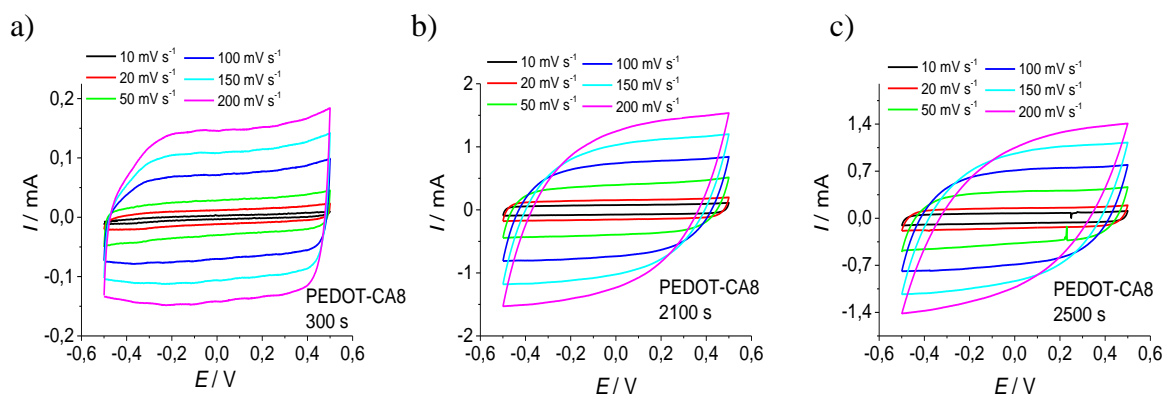
Slika 4.39. Ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih pri različitim vrijednostima potencijala u 0,01 mol dm⁻³ otopini PSS tijekom 300 s. Ispitivanja su provedena u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Sinteza PEDOT-CA8 sloja dodatno je provedena za rastuća vremena, od 300 do 2500 s. Dobiveni odzivi cikličkih voltamograma prikazani su na slici 4.40. Povećanjem vremena sinteze rastu struje odziva, a najveće struje dobivene su za sloj sintetiziran u trajanju od 2500 s. U svim slučajevima, struje su ispitivanom području potencijala približno konstantne.



Slika 4.40. Ciklički voltamogrami zabilježeni nakon sinteze PEDOT-CA8 sloja uz različita vremena sinteze. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ciklički voltamogrami PEDOT-CA8 sloja sintetiziranog tijekom 300 s, 2100 s i 2500 s pri brzini promjene potencijala od 10 do 200 mV s^{-1} prikazani su na slici 4.41. Za sloj PEDOT-CA8 sintetiziran tijekom 300 s (slika 4.41a) karakteristične su približno konstantne struje u području ispitivanih potencijala i pri različitim brzinama promjene potencijala. Ovo ukazuje na kapacitivno ponašanje i visok stupanj reverzibilnosti sustava. Reverzibilnost sustava smanjuje se povećanjem brzine polarizacije kod slojeva sintetiziranih tijekom 2100 i 2500 s.

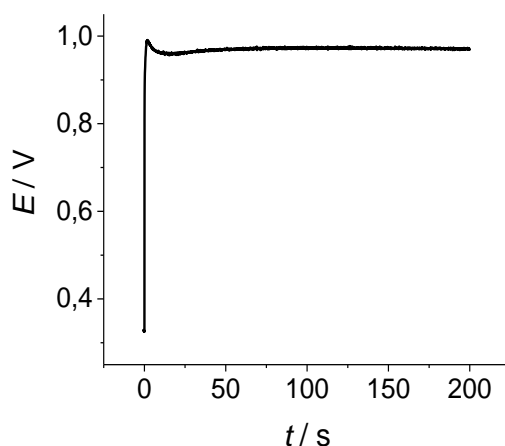


Slika 4.41. Ciklički voltamogrami zabilježeni za sloj PEDOT-CA8 sintetiziran tijekom a) 300, b) 2100 i c) 2500 s za različite brzine promjene potencijala. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.3.1. Sinteza PEDOT slojeva iz otopine PSS uz dodatak GO

Sinteza kompozitnog sloja PEDOT/GO/PSS provedena je iz otopine koja je uz PSS sadržavala i kGO. Koncentracija PSS iznosila je $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Sinteza je prvo provedena metodom CP pomoću koje se odredila vrijednost potencijala za sintezu metodom CA.

Slika 4.42. prikazuje potenciometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji elektrode tijekom sinteze sloja PEDOT/GO/PSS pri konstantnoj vrijednosti struje od $0,04 \text{ mA}$. Na početku vrijednost potencijala naglo raste, stabilizira se na $0,97 \text{ V}$ i ostaje konstantna do kraja sinteze. Na temelju ove vrijednosti, sinteza metodom CA provedena je pri $0,97 \text{ V}$, $1,0 \text{ V}$ i $1,04 \text{ V}$ iz otopine PSS/EDOT uz dodatak 1 mg ml^{-1} GO tijekom 300 s (slika 4.43.). Dobiveni slojevi označeni su kao PEDOT/GO/PSS1, PEDOT/GO/PSS2 i PEDOT/GO/PSS3 (tablica 4.7).

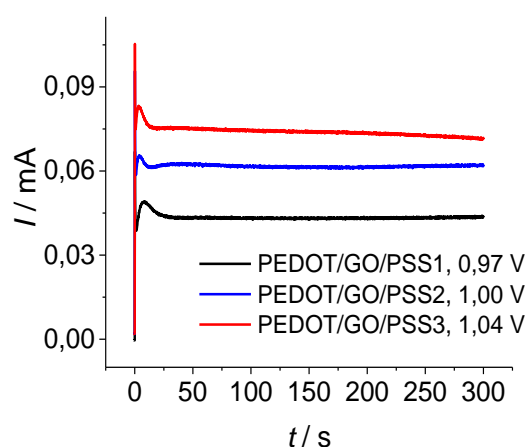


Slika 4.42. Potenciometrijski odziv zabilježen tijekom sinteze PEDOT/GO/PSS sloja pri struji od $0,04 \text{ mA}$ u trajanju od 200 s . $c(\text{PSS}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

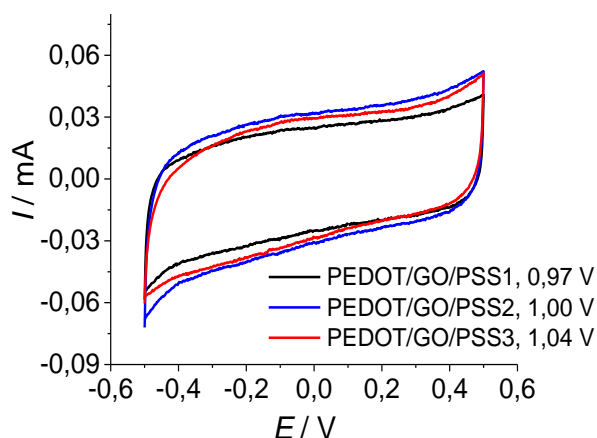
Tablica 4.7. Uvjeti sinteze PEDOT slojeva iz otopine koja je sadržavala PSS i GO, metodom CA.

| Oznake elektroda | Koncentracija EDOT / mol dm^{-3} | Koncentracija PSS / mol dm^{-3} | Potencijal / V | Vrijeme / s |
|------------------|--|---|-------------------|-------------|
| PEDOT/GO/PSS1 | 0,02 | 0,01 | 0,97 | 300 |
| PEDOT/GO/PSS2 | 0,02 | 0,01 | 1,00 | 300 - 1800 |
| PEDOT/GO/PSS3 | 0,02 | 0,01 | 1,04 | 300 |

Slika 4.43. prikazuje strujne tranzijente dobivene anodnom polarizacijom elektrode u prethodno definiranoj otopini. U početku dolazi do naglog porasta vrijednosti struje i formiranja strujnog maksimuma, nakon čega vrijednost struje ostaje konstantna za potencijale sinteze 0,97 i 1,0 V. Za potencijal sinteze 1,04 V struja blago pada do kraja sinteze. Ciklički voltamogrami dobiveni ispitivanjem sintetiziranih PEDOT/GO/PSS slojeva prikazani su na slici 4.44. Tijekom polarizacije u području potencijala od -0,5 V do 0,5 V, za slojeve sintetizirane pri potencijalu 0,97 V i 1 V, dobivena je gotovo konstantna vrijednost struje po potencijalu. Sloj sintetizirani pri 1,04 V pokazuje blago odstupanje od takvog ponašanja. Najveća vrijednost struje dobivena je za sloj PEDOT/GO/PSS2 (1,00 V).

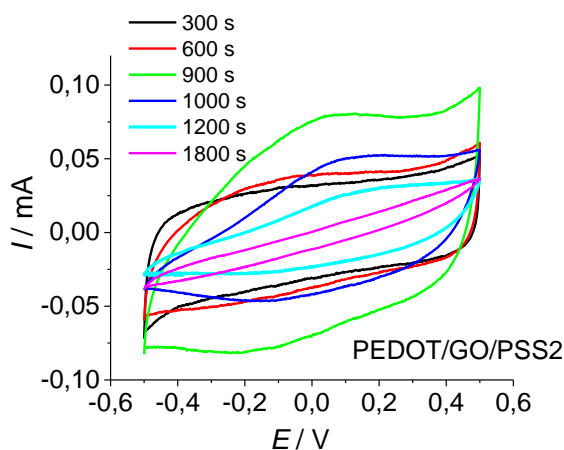


Slika 4.43. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni kod sinteze slojeva PEDOT/GO/PSS pri različitim vrijednostima potencijala tijekom 300s.



Slika 4.44. Ciklički voltamogrami PEDOT/GO/PSS slojeva sintetiziranih pri različitim vrijednostima potencijala tijekom 300 s. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Sinteza PEDOT/GO/PSS2 sloja provedena je tijekom različitih vremena trajanja sinteze, a dobiveni ciklički voltamogrami prikazani su na slici 4.45. Kod slojeva sintetiziranih tijekom 300 i 600 s registrirane su približno konstantne vrijednosti struje u ispitivanom području potencijala. Slojevi sintetizirani tijekom 900, 1000 i 1200 s imaju formirane strujne vrhove. Sloj sintetiziran tijekom 1800 s pokazuje vrlo mali porast struje u polazu i povratu, a vrijednost struje u odzivu cikličkog voltamograma manja je od vrijednosti struje zabilježene kod ostalih slojeva. Može se pretpostaviti kako je došlo do pucanja i odvajanja sloja od površine elektrode.

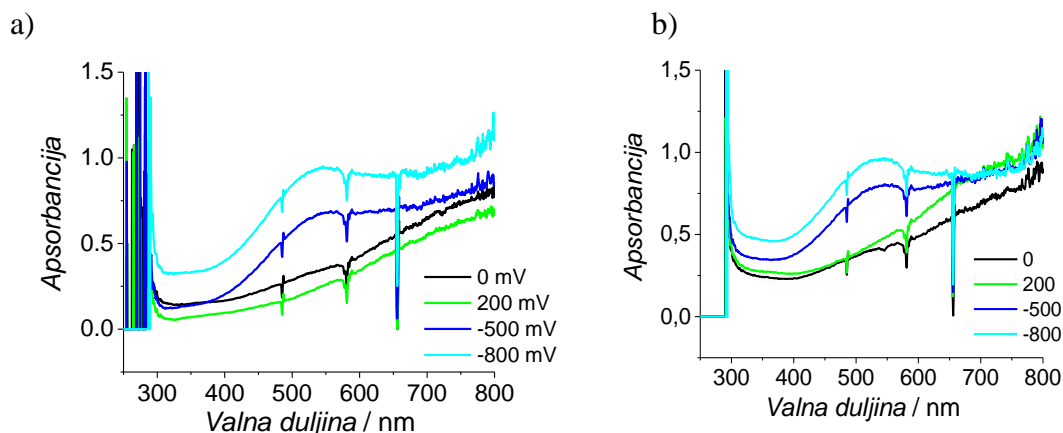


Slika 4.45. Ciklički voltamogrami zabilježeni nakon sinteze PEDOT/GO/PSS2 sloja uz različita vremena sinteze. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

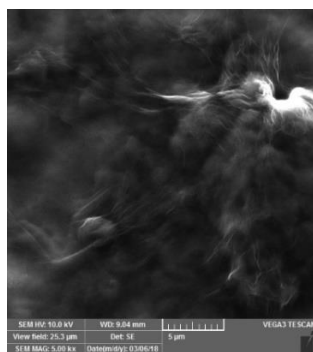
4.3.2. Spektroskopska i mikroskopska karakterizacija PEDOT slojeva iz otopine PSS

UV/Vis spektri slojeva PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS prikazani su na slici 4.46. Apsorpcijski maksimum uočava se na 530 nm, a izraženiji je što je potencijal polarizacije negativniji. Navedeni maksimum odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazu u reduciranom obliku polimera i uočen je za slojeve polarizirane na -500 mV i -800 mV.

Iz SEM snimke PEDOT/GO/PSS sloja vidljivo je prisustvo struktura sfernog oblika i nabora karakterističnih za grafensku strukturu (slika 4.47.).



Slika 4.46. UV/Vis spektri a) PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS slojeva polariziranih pri različitim potencijalima.



Slika 4.47. SEM snimka PEDOT/GO/PSS sloja.

4.4. Elektrokemijska sinteza i karakterizacija PPy slojeva

Sinteza PPy slojeva uz prisustvo PAT provedena je metodom CA pri potencijalu od 0,9 V. Slojevi su priređeni iz otopine koja je sadržavale 0,2 mol dm⁻³ Py monomer, 0,1 ili 0,01 mol dm⁻³ SDS, te u slučaju dodatka GO u otopinu za sintezu njegova je koncentracija iznosila 1 mg ml⁻¹ (tablica 4.8.) Dobiveni slojevi ispitani su primjenom CV i SEM metoda.

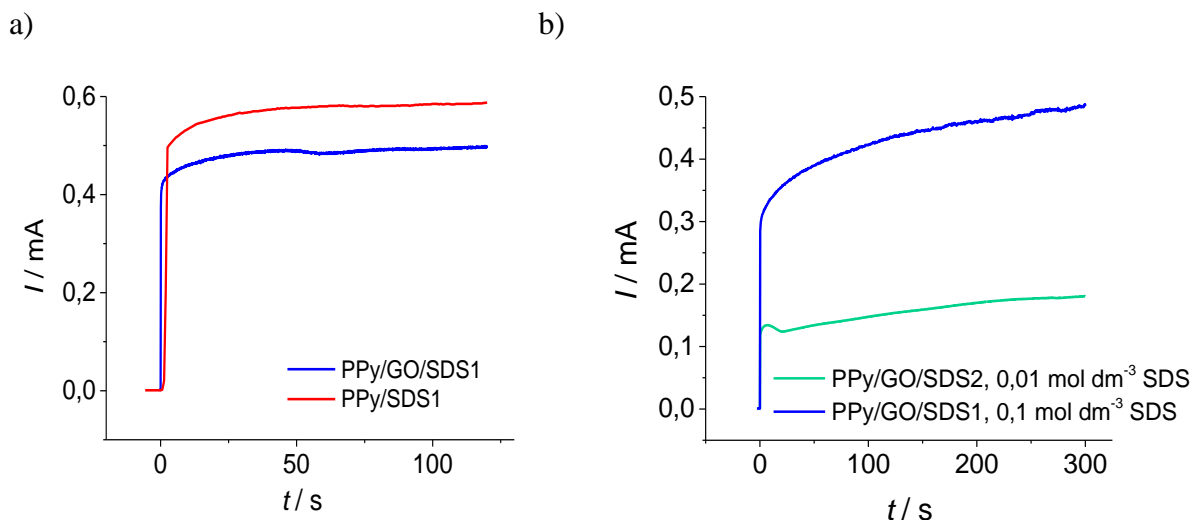
Tablica 4.8. Uvjeti sinteze slojeva PPy.

| Oznake elektroda | Koncentracija Py / mol dm ⁻³ | Koncentracija SDS / mol dm ⁻³ | Potencijal / V | Vrijeme / s |
|------------------|---|--|----------------|-------------|
| PPy/SDS1 | 0,2 | 0,1 | 0,90 | 120 |
| PPy/GO/SDS1 | 0,2 | 0,1 | 0,90 | 120, 300 |
| PPy/GO/SDS2 | 0,2 | 0,01 | 0,90 | 300 |

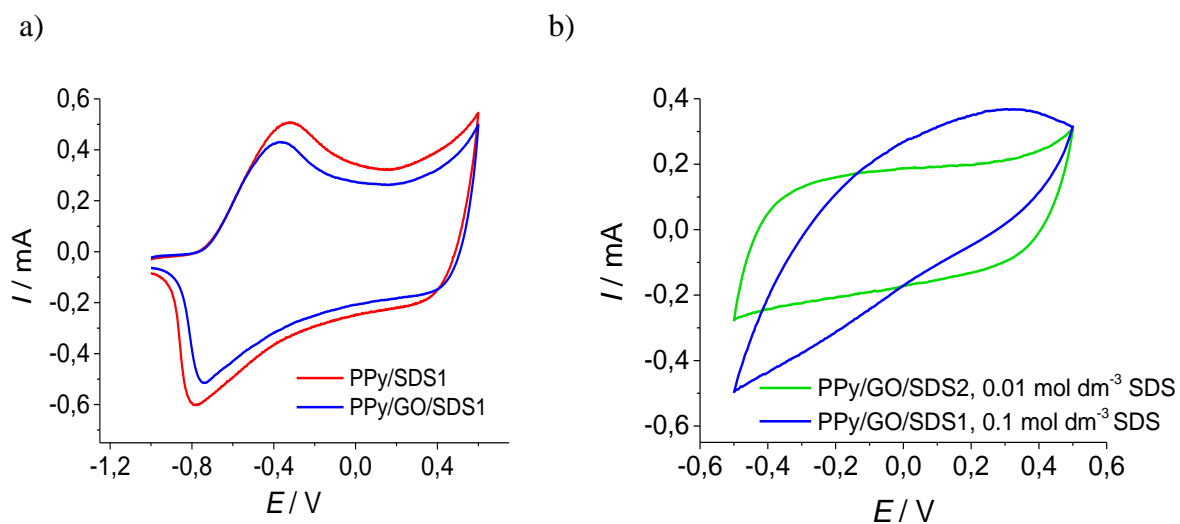
Iz strujnih tranzijenata prikazanih na slici 4.48a vidljivo je kako u početku struja naglo raste do vrijednosti 0,43 mA (za sloj PPy/GO/SDS1) i 0,50 mA (za sloj PPy/SDS1). Nakon toga struja raste znatno sporije te postiže stalnu vrijednost. Niže vrijednosti struje zabilježene su za sloj PPy/GO/SDS1. Strujni tranzijenti dobiveni tijekom sinteze sloja PPy/GO/SDS1 i PPy/GO/SDS2 iz otopina različitih koncentracija SDS prikazani su na slici 4.48b. Nakon početnog naglog porasta vrijednosti struje, struja nastavlja rasti, a taj rast je više izražen u slučaju sinteze sloja iz otopine SDS veće koncentracije, 0,1 mol dm⁻³. Pojava strujnog maksimuma uočena je za sloj sintetiziran iz otopine SDS manje koncentracije, 0,01 mol dm⁻³.

Elektrode sa sintetiziranim slojevima ispitane su CV i SEM metodama (slika 4.49. i 4.50.). Slika 4.49a prikazuje odzive dobivene za slojeve PPy/GO/SDS1 i PPy/SDS1. Za sloj PPy/SDS1 struje su veće nego kod sloja PPy/GO/SDS1, što je u skladu sa strujnim tranzijentima. Također, u anodnom i katodnom dijelu cikličkog voltamograma dolazi do formiranja strujnih vrhova. Na potencijalima -0,33 V (PPy/SDS1) i -0,38 V (PPy/GO/SDS1) formiran je anodni strujni vrh, a na potencijalima -0,79 V (PPy/SDS1) i -0,74 V (PPy/GO/SDS1) katodni strujni vrh. Tijekom anodne polarizacije na potencijalima pozitivnijim od 0,2 V dolazi do porasta struje. Iz pripadajućih odziva u cikličkom voltamogramu dobivenih za slojeve PPy/GO/SDS1 i PPy/GO/SDS2 pripravljene kod različitih koncentracija SDS (slika 4.49b) vidljivo je kako su veće struje dobivene pri sintezi sloja iz otopine SDS veće koncentracije, 0,1 mol dm⁻³. Ovo je u skladu s prikazanim strujnim tranzijentima (slika 4.48b), no oblik cikličkog voltamograma znatno odstupa od pravokutnog oblika. Za sloj dobiven iz otopine SDS manje koncentracije, 0,01 mol dm⁻³, struje pokazuju konstantnu vrijednost s promjenom potencijala.

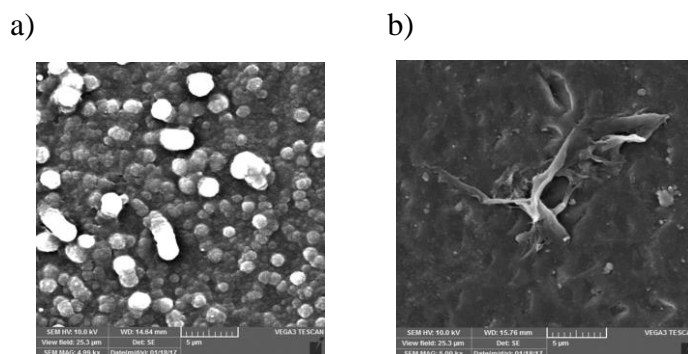
SEM snimke slojeva PPy bez GO (slika 4.50a) i s GO (slika 4.50b) ukazuju na njihovu različitu morfologiju. Sloj PPy/SDS1 nalikuje na gustu slagalinu sfernih oblika, dok je kod morfologije sloja PPy/GO/SDS1 prisutna kontinuirana faza s grafenskim listovima.



Slika 4.48. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni kod sinteze slojeva a) PPy/SDS1 i PPy/GO/SDS1, te b) PPy/GO/SDS1 i PPy/GO/SDS2.



Slika 4.49. Ciklički voltamogrami zabilježeni kod sinteze slojeva a) PPy/SDS1 i PPy/GO/SDS1, te b) PPy/GO/SDS1 i PPy/GO/SDS2. Ispitivanja su provedena u 0,5 mol dm⁻³ otopini Na₂SO₄, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

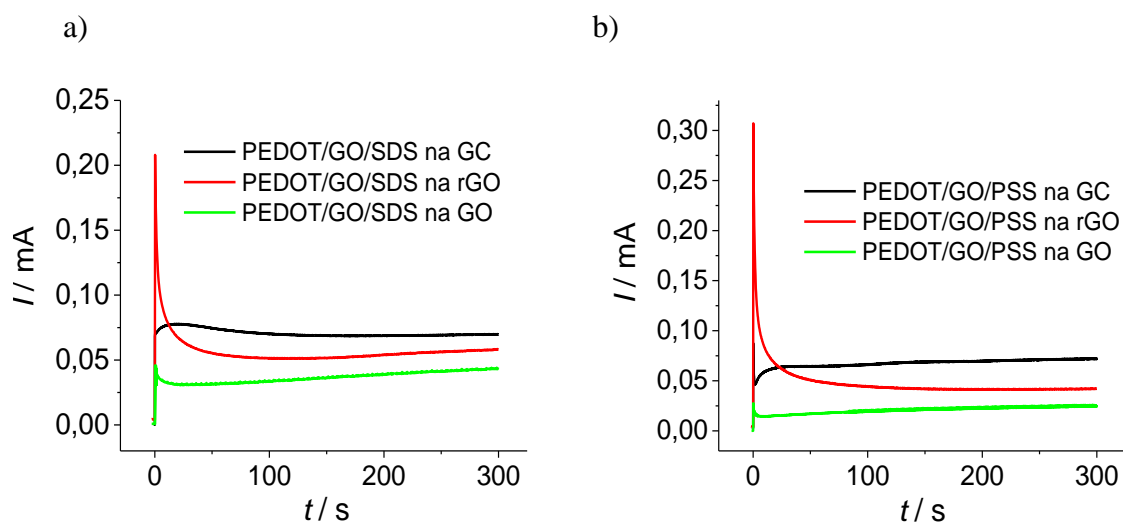


Slika 4.50. SEM snimke slojeva a) PPy/SDS1 i b) PPy/GO/SDS1.

4.5. Elektrokemijska redukcija GO u sloju vodljivog polimera

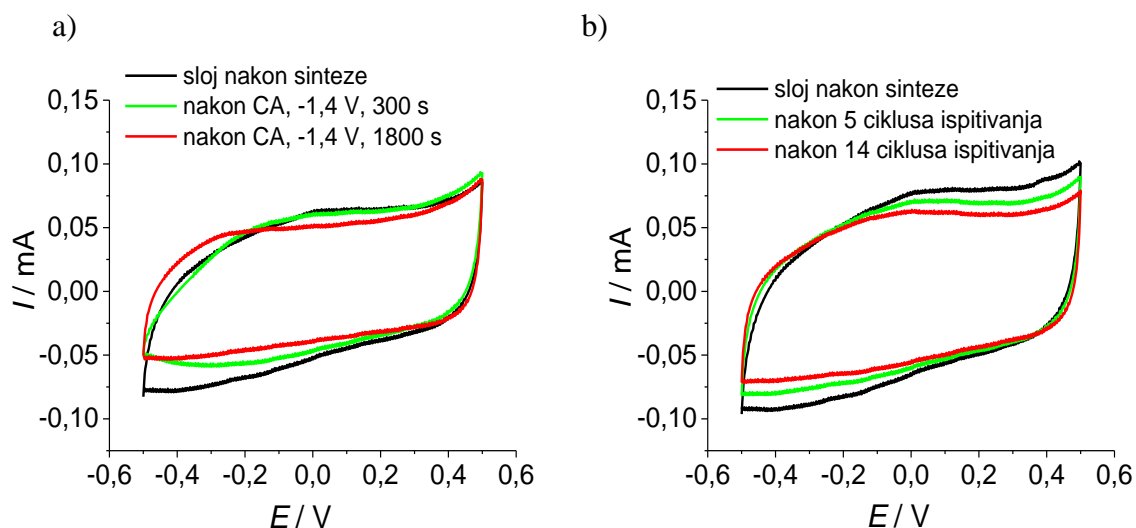
S ciljem uklanjanja kisikovih funkcijskih skupina kod GO u kompozitnim slojevima PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS, provedena je polarizacija elektroda pri negativnom potencijalu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl. Za postizanje visokog stupanja redukcije GO sinteza polimera je osim na GC elektrodi provedena na rGO i GO podlozi. Postupak pripreme podloge, sinteze slojeva i redukcije GO opisan je u eksperimentalnom dijelu u poglavlju 3.3.3. Slojevi PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS sintetizirani su iz otopina koje su sadržavale $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS ili PSS, $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT i 1 mg ml^{-1} GO pri konstantnom potencijalu od $1,0 \text{ V}$. Elektrode su ispitane prije i nakon redukcije metodom CV u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl.

Slika 4.51. pokazuje kronoamperometrijske odzive sinteze PEDOT/GO slojeva priređenih iz otopina s PAT (SDS ili PSS) na različitim podlogama (GC, GO i rGO). Odzivi koji se odnose na GO i rGO podlogu ukazuju na nagli porast struje na samom početku sinteze. Na GC podlozi u početku sinteze zabilježen je slabo izražen strujni maksimum koji karakterizira nukleacijski proces. U svim slučajevima se tijekom vremena uspostavlja vrijednost struje koja ne varira znatno. U otopini SDS blagi porast struje je zabilježen za GO i rGO podlogu, dok je u otopini PSS blagi porast struje zabilježen za GC podlogu. Najveća vrijednost struje uočena je za slojeve dobivene na podlozi GC, a najmanja za slojeve na podlozi GO.



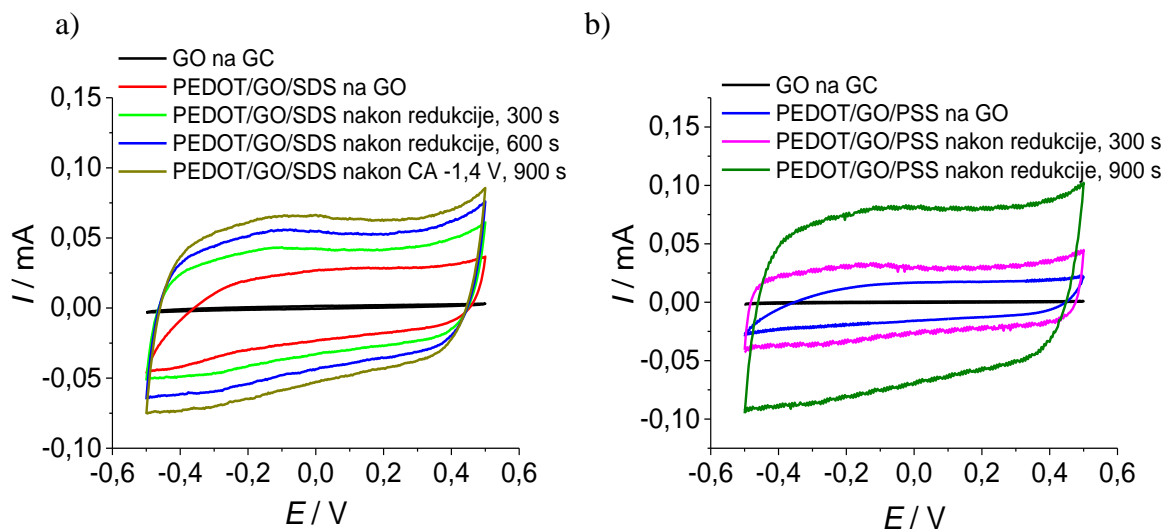
Slika 4.51. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT slojeva na različitim podlogama pri potencijalu od $1,00 \text{ V}$.

Polimerni sloj PEDOT/GO/SDS sintetiziran je na GC podlozi i reduciran 6 puta. Jedna redukcija odnosi se na negativnu polarizaciju elektrode u trajanju od 300 s. Odziv sloja zabilježen nakon redukcije prikazan je na slici 4.52a. Za usporedbu, sloj PEDOT/GO/SDS polariziran je metodom CV tijekom 14 ciklusa u području potencijala od -0,5 V do 0,5 V (slika 4.52b). Dobiveni odzivi ukazuju kako se u oba slučaja povećava stupanj reverzibilnosti sloja.

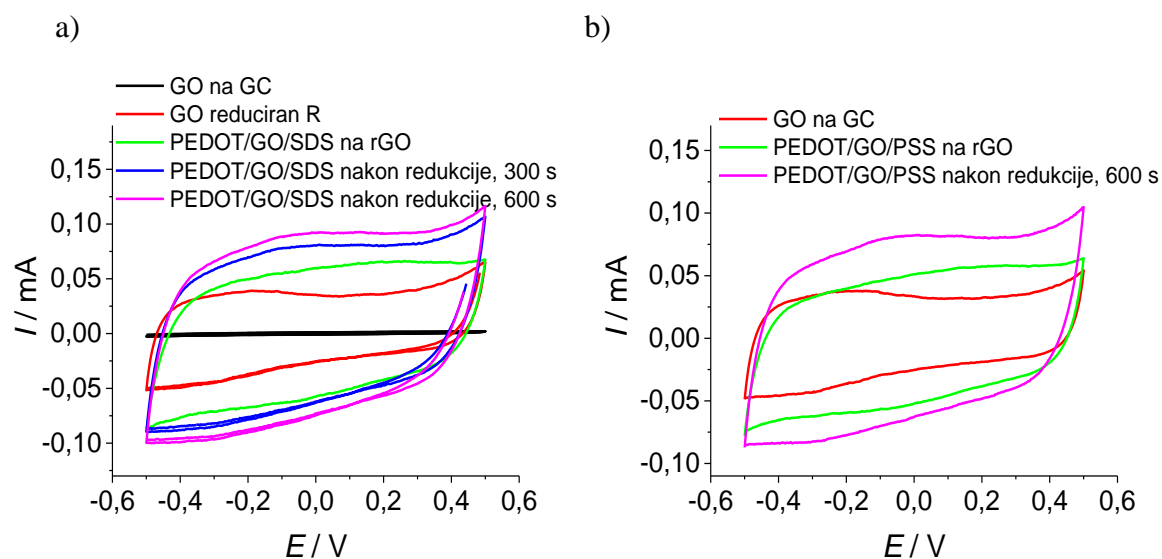


Slika 4.52. Ciklički voltamogrami sloja PEDOT/GO/SDS na GC elektrodi a) prije i nakon provedene redukcije i b) nakon ispitivanja CV tijekom 12 ciklusa. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slikama 4.53. i 4.54. prikazani su ciklički voltamogrami slojeva PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS koji su sintetizirani na podlozi GO i rGO, a zatim reducirani. Redukcija je provedena negativnom polarizacijom elektrode u trajanju od 300 s do 900 s. Nakon redukcije, vrijednosti struja su u cijelom području ispitivanih potencijala znatno veće, od struja dobivenih nakon sinteze slojeva na podlozi GO ili rGO, uz povećanje stupnja reverzibilnosti.



Slika 4.53. Ciklički voltamogrami zabilježeni za slojeve a) PEDOT/GO/SDS i b) PEDOT/GO/PSS sintetiziranih na podlozi GO i njihova redukcija. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Slika 4.54. Ciklički voltamogrami zabilježeni za slojeve a) PEDOT/GO/SDS i b) PEDOT/GO/PSS sintetiziranih na podlozi rGO i njihova redukcija. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

4.6. Primjena PEDOT i PPy slojeva u superkondenzatorima

Sinteza slojeva vodljivih polimera, PEDOT i PPy, za primjenu u superkondenzatorima provedena je metodom CA. PEDOT slojevi sintetizirani su iz otopine osnovnog elektrolita SDS ili PSS, a PPy iz SDS. Sinteze su provedene sa i bez prisustva GO ($c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$). Koncentracije monomera iznosile su $c(\text{EDOT}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(\text{Py}) = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, a koncentracija osnovnog elektrolita iznosila je $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Sinteze su provedene pri optimalnim uvjetima određenim prethodnim istraživanjima. Mase sintetiziranih slojeva prikazane su u tablici 4.9., a izračunane su prema jednadžbi 3.1. iz vrijednosti struja zabilježenih na slikama 4.55. i 4.74.

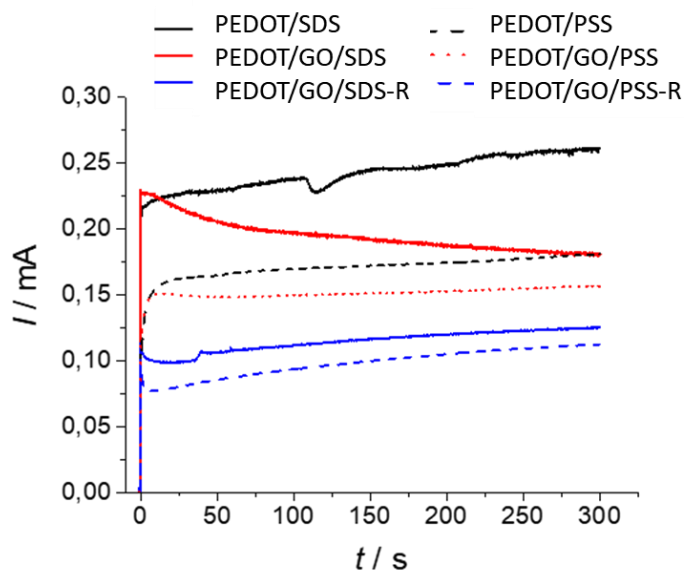
Tablica 4.9. Mase sintetiziranih slojeva vodljivih polimera PEDOT i PPy.

| Oznake elektroda | Sloj | Podloga | Masa sloja / mg |
|------------------------|------------|---------|-----------------|
| PEDOT/SDS | PEDOT | GC | 0,0528 |
| PEDOT/GO/SDS | PEDOT + GO | GC | 0,0424 |
| PEDOT/GO/SDS-R* | PEDOT + GO | GO | 0,0250 |
| PEDOT/PSS | PEDOT | GC | 0,0372 |
| PEDOT/GO/PSS | PEDOT + GO | GC | 0,0330 |
| PEDOT/GO/PSS-R* | PEDOT + GO | GO | 0,0214 |
| PPy/SDS | PPy | GC | 0,0177 |
| PPy/GO/SDS | PPy + GO | GC | 0,0165 |
| PPy/GO/SDS-R* | PPy + GO | GO | 0,0146 |

**Sloj vodljivog polimera sintetiziran je na podlozi GO nakon čega je provedena redukcija GO (u sloju i na podlozi) u rGO pri potencijalu od -1,4 V u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl tijekom 600 s.*

4.6.1. Sinteza i ispitivanje elektroda s PEDOT slojevima

Na slici 4.55. prikazani su kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze slojeva PEDOT iz kojih je vidljivo kako su dobivene veće vrijednosti struja kad je sinteza provedena uz SDS kao osnovni elektrolit, nego uz PSS. Također, dodatkom GO u otopinu za sintezu dobivene su manje vrijednosti struja, za oba elektrolita. Niže struje dobivene su pri sintezi slojeva na GO podlozi (PEDOT/GO/SDS-R i PEDOT/GO/PSS-R).



Slika 4.55. Krononoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT slojeva.

Elektrode s PEDOT slojevima ispitane su metodom CV u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, prije i nakon galvanostatskog punjenja/praznjenja superkondenzatora. Polarizacija elektroda provedena je u granicama potencijala od $-0,9 \text{ V}$ do $0,6 \text{ V}$. Nakon ispitivanja superkondenzatora pozitivne elektrode dodatno su ispitane metodom EIS u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Ispitivanja su provedena kod potencijala $E_{dc} = 0,0 \text{ V}$.

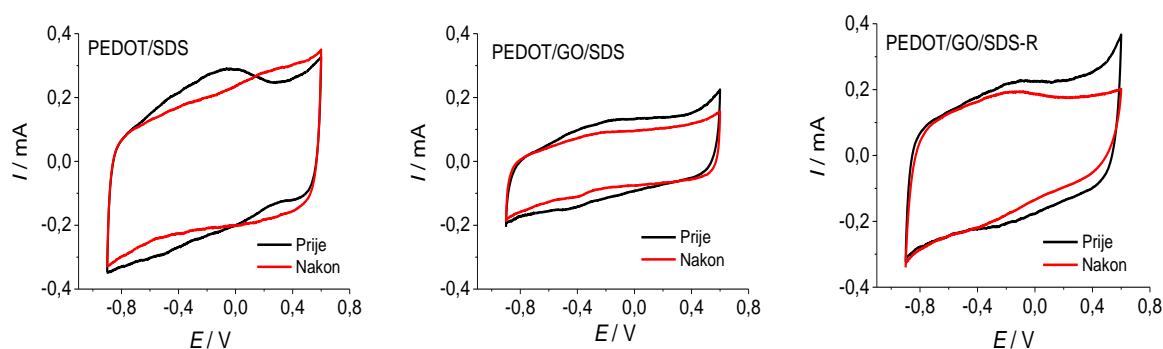
Na slici 4.56a prikazani su ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih uz SDS osnovni elektrolit na pozitivnoj elektrodi, prije i nakon ispitivanja superkondenzatora. Vidljivo je kako priređene elektrode pokazuju konstantnu struju s promjenom potencijala, što odgovara dobrim kapacitivnim svojstvima. Iznad potencijala $0,4 \text{ V}$ zabilježen je porast struje kod svih slojeva. Najmanja vrijednost struje dobivena je za sloj PEDOT/GO/SDS. Nakon ispitivanja superkondenzatora najviše su izražene promjene za sloj PEDOT/GO/SDS-R kod kojeg u uskom području potencijala od $-0,2 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$ dolazi do znatnog pada vrijednosti struje. Nakon

ispitivanja superkondenzatora struje su za sloj PEDOT/GO/SDS u cijelom području ispitivana potencijala manje.

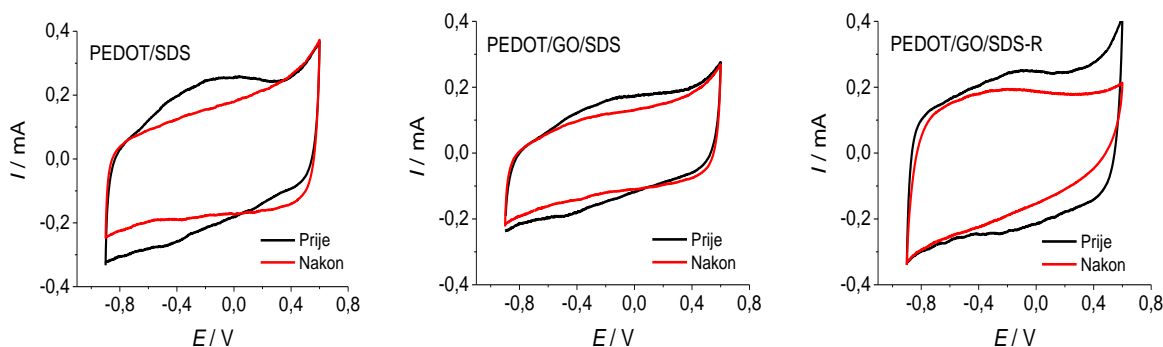
Na slici 4.56b prikazani su ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih uz SDS osnovni elektrolit na negativnoj elektrodi, prije i nakon ispitivanja superkondenzatora. Slojevi pokazuju konstantnu vrijednost struje s promjenom potencijala i porast anodne struje iznad 0,4 V. Najmanja vrijednost struje zabilježena je za sloj PEDOT/GO/SDS. Za sva tri sloja, nakon ispitivanja superkondenzatora, dobivene su manje vrijednosti struja u gotovo cijelom području ispitivanja potencijala, a najveću promjenu u cikličkom voltamogramu pokazuje sloj PEDOT/GO/SDS-R.

Ciklički voltamogrami navedenih slojeva pokazuju slabo izražene strujne vrhove, koji se nakon ispitivanja superkondenzatora više ne uočavaju.

a)



b)

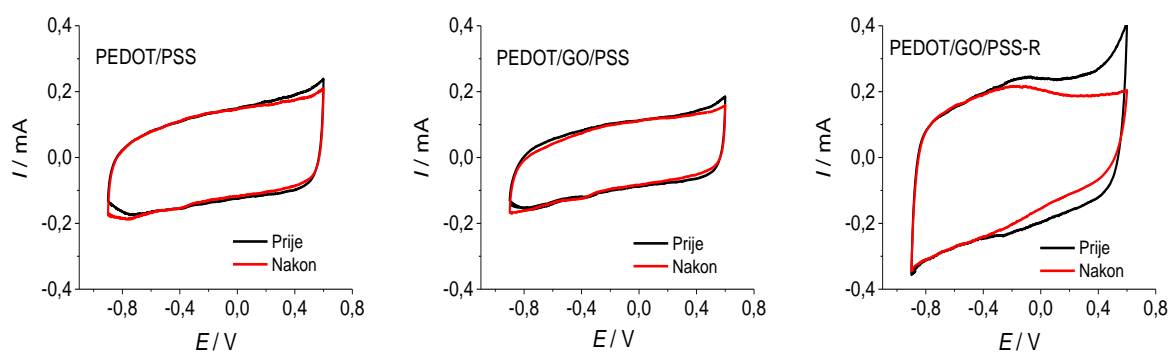


Slika 4.56. Ciklički voltamogrami zabilježeni za slojeve PEDOT sintetizirane uz SDS osnovni elektrolit prije i nakon ispitivanja superkondenzatora za a) pozitivnu i b) negativnu elektrodu.

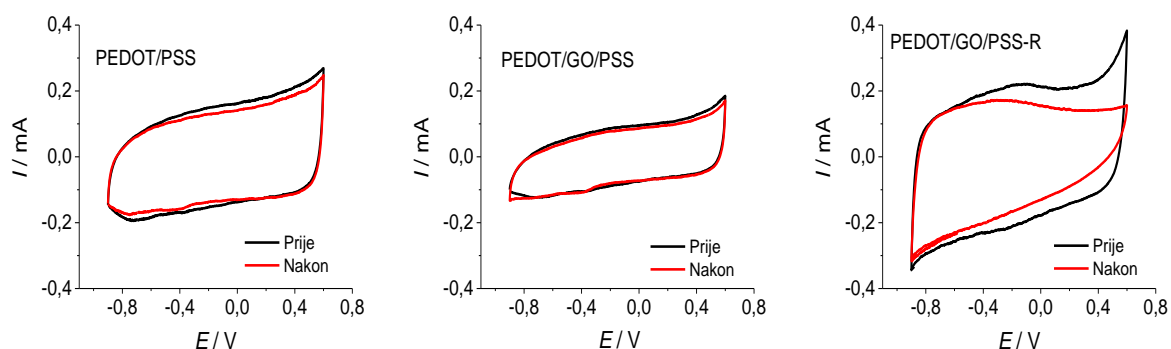
Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ciklički voltamogrami PEDOT slojeva sintetiziranih uz PSS osnovni elektrolit na pozitivnoj (slika 4.57a) i negativnoj elektrodi (slika 4.57b), prije i nakon ispitivanja superkondenzatora, pokazuju konstantnu vrijednost struje s promjenom potencijala. Kod obje elektrode (pozitivne i negativne) najmanja je vrijednost struje dobivena za sloj PEDOT/GO/PSS. U svim slučajevima iznad potencijala od 0,4 V raste vrijednost anodne struje. Nakon ispitivanja superkondenzatora slojevi PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS pokazuju približno iste vrijednosti struja kao prije ispitivanja, dok su za sloj PEDOT/GO/PSS-R dobivene manje vrijednosti u području potencijala od -0,2 do 0,5 V. Ova promjena nešto je više izražena za sloj sintetiziran na negativnoj elektrodi.

a)



b)



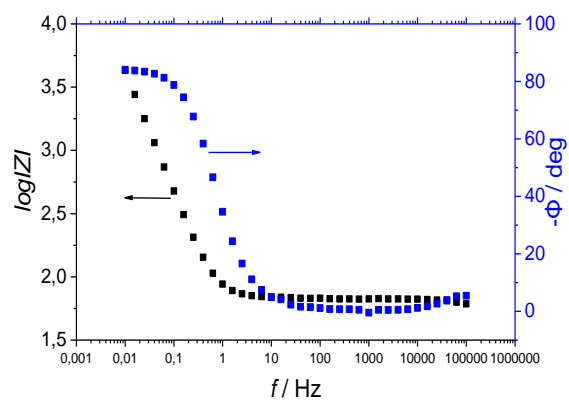
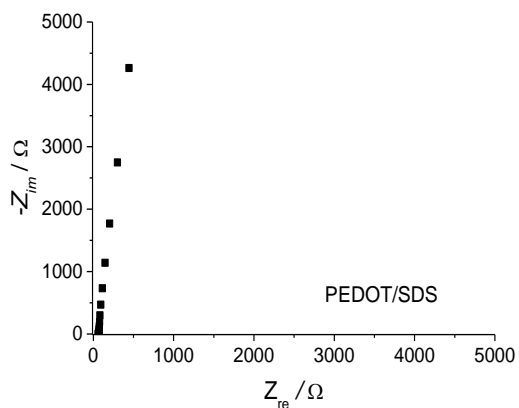
Slika 4.57. Ciklički voltamogrami zabilježeni za slojeve PEDOT sintetizirane uz PSS osnovni elektrolit prije i nakon ispitivanja superkondenzatora za a) pozitivnu i b) negativnu elektrodu.

Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

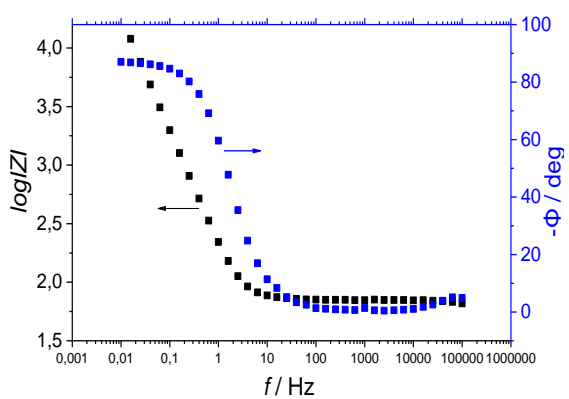
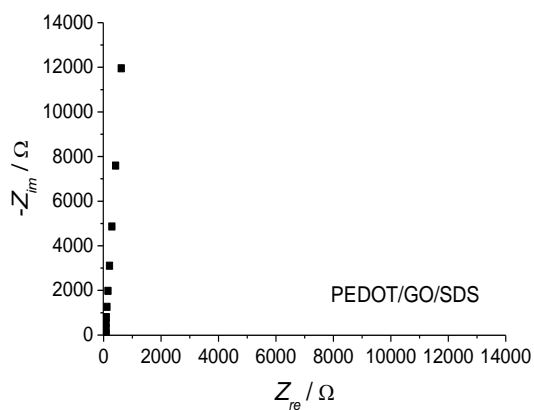
Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za pozitivne elektrode PEDOT slojeva sintetiziranih uz SDS osnovni elektrolit prikazani su na slici 4.58. Iz Nyquistovih prikaza, za sva tri sloja, vidljiv je porast imaginarne komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije, a njena najveća vrijednost zabilježena je za sloj PEDOT/GO/SDS. Realna komponenta impedancije za sloj PEDOT/GO/SDS pokazuje minimalne promjene vrijednosti sa smanjenjem frekvencije, dok se kod sloja PEDOT/GO/SDS-R uočava znatnija promjena realne komponente u niskofrekventnom području.

Iz dijagrama ovisnosti $\log|Z|$ vs. f , za sva tri sloja, uočavaju su dvije linearne ovisnosti. Jedna u području visokih frekvencija ($f \geq 10$ Hz) te druga s nagibom -1 u području niskih frekvencija ($f < 10$ Hz). Nagib iznosa -1 odgovara kapacitivnoj komponenti impedancije, dok područje u kojem ne dolazi do promjene impedancije odgovara omskoj komponenti impedancije. Ovisnost $-\Phi$ vs. f , za slojeve PEDOT/SDS i PEDOT/GO/SDS, pokazuje da krivulje u području niskih frekvencija ($f < 1$ Hz) teže vrijednosti faznog kuta od 90° , što je karakteristika elektroda koje pokazuju kapacitivno ponašanje. Za sloj PEDOT/GO/SDS-R u području srednjih frekvencija ($1 \text{ Hz} < f < 10 \text{ Hz}$) fazni kut teži prema 30° , dok se u niskofrekventnom području približava vrijednosti od 75° .

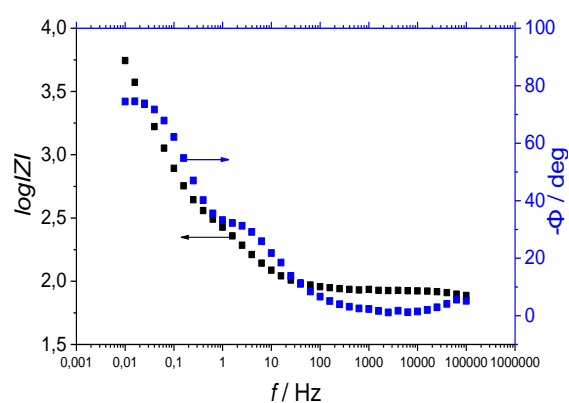
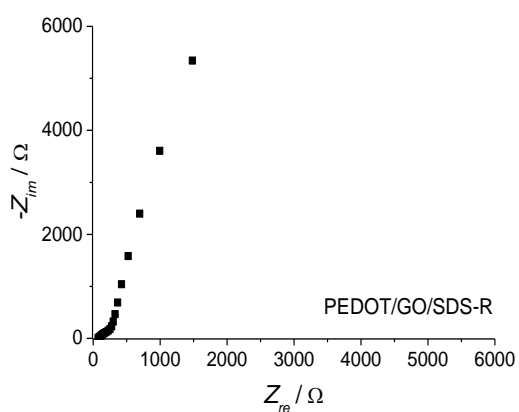
a)



b)



c)

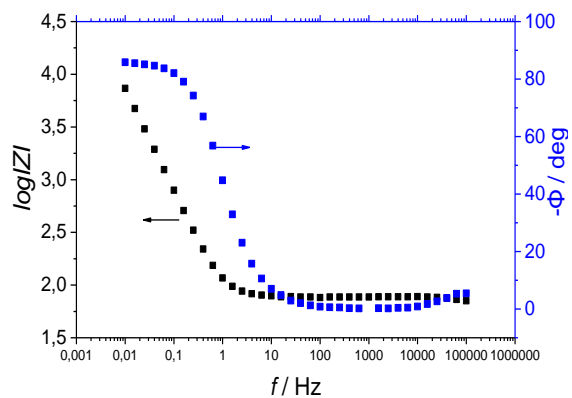
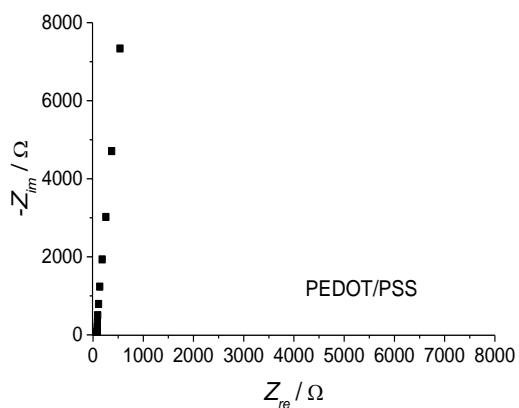


Slika 4.58. Nyquistov (lijevo) i Bodeov (desno) dijagram za elektrode a) PEDOT/SDS, b) PEDOT/GO/SDS i c) PEDOT/GO/SDS-R. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri 0,0 V.

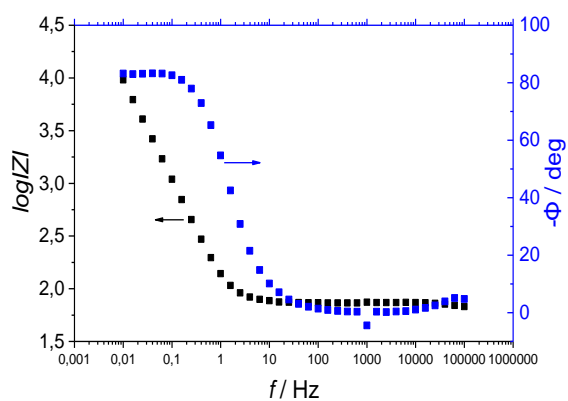
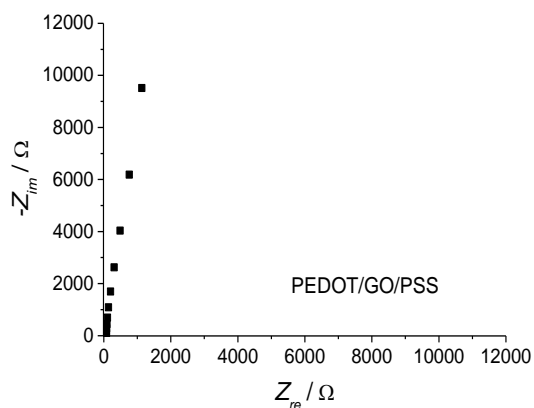
Na slici 4.59. prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za pozitivne elektrode PEDOT slojeva sintetiziranih uz PSS. Iz Nyquistovih dijagrama, za slojeve PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS, vidljivo je kako se imaginarna komponenta imedancije mijenja s frekvencijom, dok se realna komponenta impedancije mijenja znatno sporije, što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Za sloj PEDOT/GO/PSS-R uočava se značajnija promjena imaginarne i realne komponente impedancije. Najveća vrijednost imaginarne komponente impedancije zabilježena je za sloj PEDOT/GO/PSS.

Iz dijagrama ovisnosti $\log|Z|$ vs. f , za slojeve PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS, uočavaju su dvije linearne ovisnosti, jedna u visokofrekventnom području, a druga s nagibom -1 u srednjem i niskofrekventnom području. Za sloja PEDOT/GO/PSS-R vidljivo je više nejasno definiranih linearnih ovisnosti. Ovisnost $-\Phi$ vs. f , za slojeve PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS, pokazuje da krivulje teže vrijednosti faznog kuta od 90° , dok kod sloja PEDOT/GO/PSS-R u području srednjih frekvencija fazni kut teži prema 20° , a u niskofrekventnom području se približava vrijednosti od 80° .

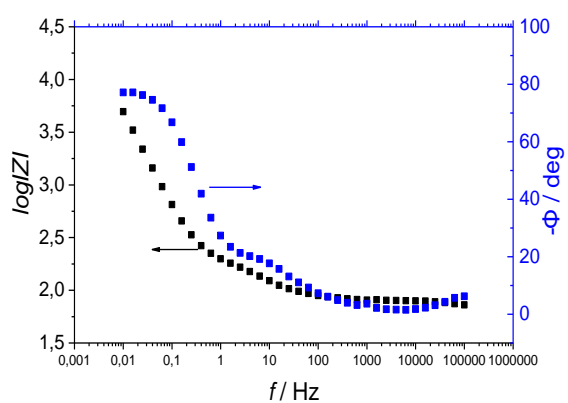
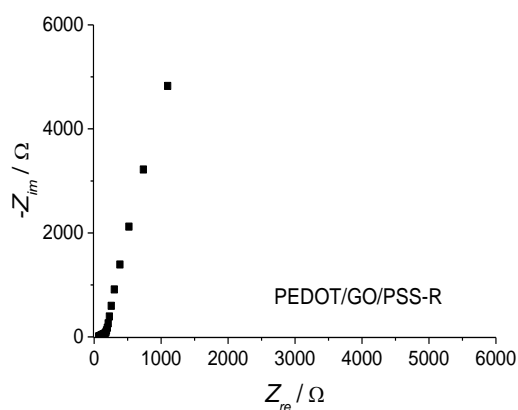
a)



b)



c)



Slika 4.59. Nyquistov (lijevo) i Bodeov (desno) dijagram za elektrode a) PEDOT/PSS, b) PEDOT/GO/PSS i c) PEDOT/GO/PSS-R. Ispitivanja su provedena u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri $0,0 \text{ V}$.

4.6.2. Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora s PEDOT slojevima

Nakon sinteze PEDOT slojeva sastavljeni su simetrični superkondenzatori i ispitani metodama CV, EIS i GCD. Kako bi se utvrdio utjecaj podloge na osnovne značajke superkondenzatora upotrijebljene su GC i GO podloga. U tablici 4.10. prikazana je gustoća struje i , specifični kapacitet C_s , ekvivalentni serijski otpor R_{ESR} , specifična energija W_s i specifična snaga P_s ispitanih superkondenzatora. C_s , W_s i P_s superkondenzatora izraženi su po masi aktivnog materijala jedne elektrode.

Tablica 4.10. Prikaz značajki superkondenzatora sastavljenih iz priređenih materijala tijekom 1000 ciklusa ispitivanja.

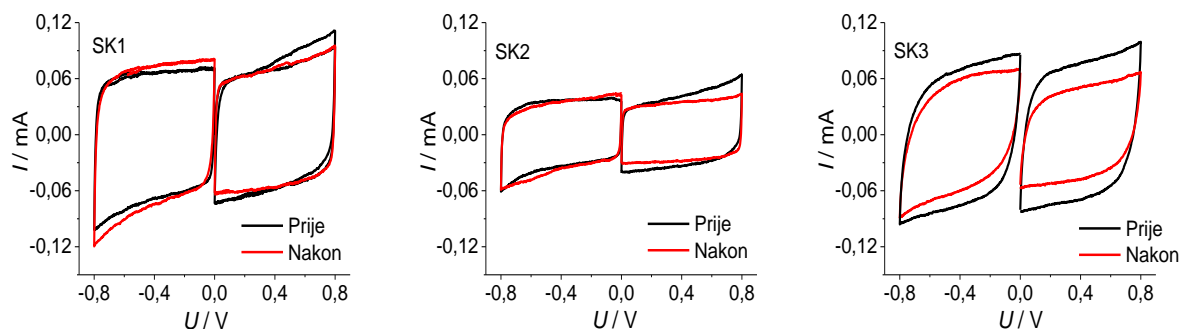
| Oznaka | Aktivni materijal | Podloga | $i / \text{A g}^{-1}$ | $C_{s2} / \text{F g}^{-1}$ | $C_{s1000} / \text{F g}^{-1}$ | R_{ESR1} / Ω | $R_{ESR1000} / \Omega$ | $W_s / \text{Wh kg}^{-1}$ | $P_s / \text{kW kg}^{-1}$ |
|--------|-------------------|---------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| SK-1 | PEDOT/SDS | GC | 1,5 | 28,71 | 27,1 | 103,93 | 94,77 | 2,06 | 23,62 |
| SK-2 | PEDOT/GO/SDS | GC | 1,5 | 19,67 | 17,33 | 107,5 | 110,88 | 1,33 | 27,13 |
| SK-3 | PEDOT/GO/SDS-R | GO | 1,5 | 59,92 | 43,34 | 235,5 | 324,5 | 4,19 | 21,4 |
| SK-4 | PEDOT/PSS | GC | 1,5 | 29,51 | 26,53 | 116,17 | 120,03 | 2,4 | 34,04 |
| SK-5 | PEDOT/GO/PSS | GC | 1,5 | 28,01 | 23,07 | 100,2 | 112,15 | 2,06 | 40,03 |
| SK-6 | PEDOT/GO/PSS-R | GO | 1,5 | 74,67 | 53,38 | 185,4 | 254,57 | 5,6 | 26,19 |

Na slici 4.60a. prikazani su ciklički voltamogrami dobiveni polarizacijom elektroda za SK1, SK2 i SK3 kod pozitivnih (od 0,0 V do 0,8 V) i negativnih (od 0,0 V do -0,8 V) vrijednosti napona, prije i nakon ispitivanja superkondenzatora. Pozitivno područje napona odgovara području u kojem je superkondenzator ispitan tijekom punjenja/pražnjenja. Negativno područje odgovara području u kojem je promijenjen polaritet elektrode. Struje u cikličkim voltamogramima približno su konstantne za sva tri superkondenzatora. Kod SK1 i SK2 je nešto izraženiji porast struje u polaznom ciklusu, odnosno tijekom nabijanja superkondenzatora. Za SK2 dobivene su najmanje vrijednosti struja, a SK3 pokazuje najveće odstupanje od pravokutnog oblika cikličkog voltamograma. Nakon ispitivanja superkondenzatora SK1 vrijednosti struja se nisu promijenile bez obzira na polaritet elektrode. Za SK3 vrijednost struje je manja nakon ispitivanja superkondenzatora, a kod SK2 vrijednost struje je manja samo kod pozitivnih vrijednosti napona.

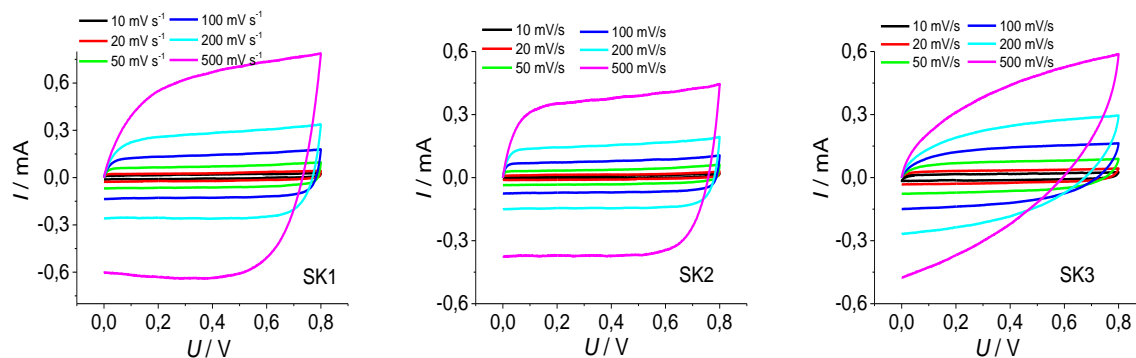
Slika 4.60b prikazuje cikličke voltamograme za SK1, SK2 i SK3 dobivene pri različitim brzinama promjene potencijala (od 10 do 500 mV s^{-1}). Za SK1 i SK2 struje su približno

konstantne kod svih brzina, što odgovara kapacitivnom ponašanju i ukazuje na visok stupanj reverzibilnosti sustava. Reverzibilnost je narušena jedino za SK1 pri $v = 500 \text{ mVs}^{-1}$. Kod SK3 reverzibilnost se znatno smanjuje povećanjem brzine promjene potencijala.

a)



b)

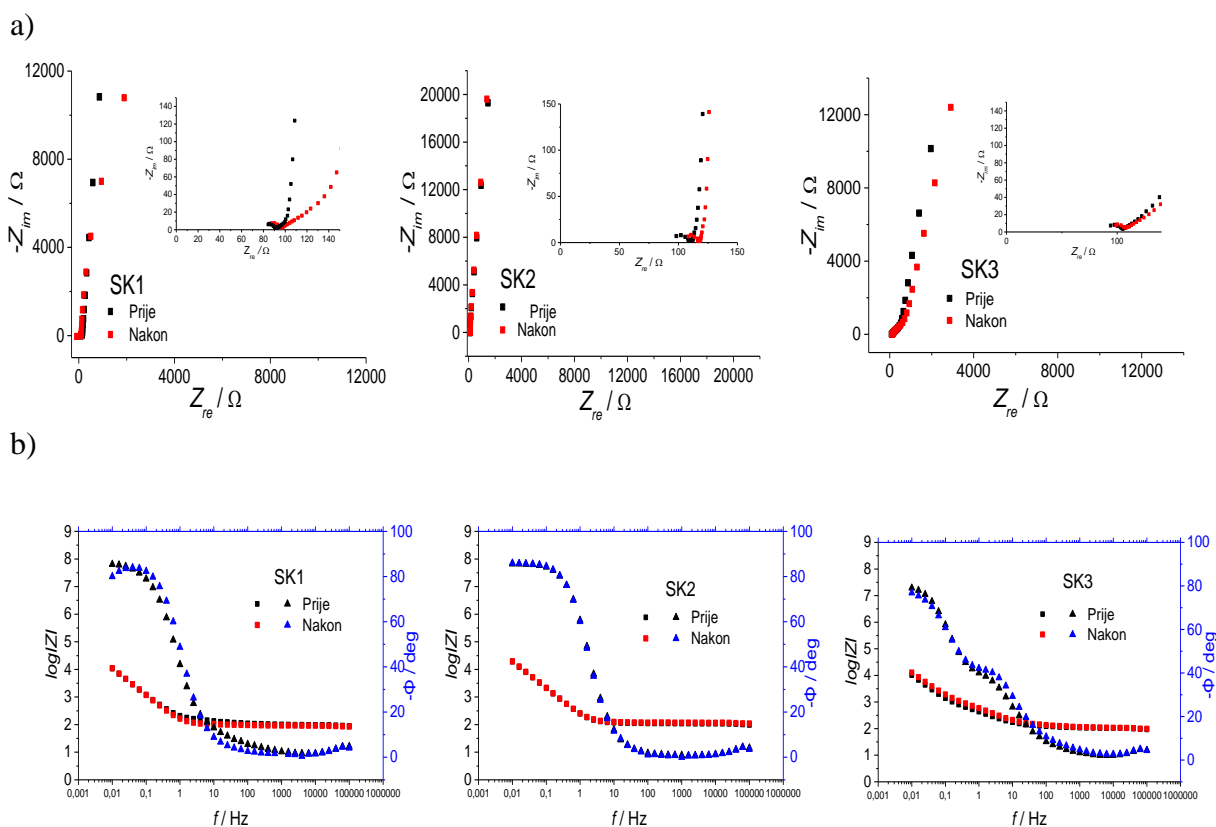


Slika 4.60. Ciklički voltamogrami zabilježeni za SK1, SK2 i SK3 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri a) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala.

Superkondenzatori SK1, SK2 i SK3 ispitani su metodom EIS u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl pri $0,0 \text{ V}$ prije i nakon galvanostatskog ispitivanja uz 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Iz Nyquistovih dijagrama (slika 4.61a) vidljivo je da smanjenjem frekvencije raste imaginarna komponenta impedancije, dok realna komponenta pokazuje minimalne promjene vrijednosti. Nakon punjenja/pražnjenja ne dolazi do znatnih promjena u impedancijskom odzivu. Polukrug u području visokih frekvencija ukazuje na otpor elektrolita R_e i otpor prijelazu naboja na međufazi elektroda/elektrolit R_{ct} . Zabilježene su slijedeće vrijednosti za R_e : 88Ω (SK1) < 94Ω (SK3) < 98Ω (SK2) i za R_{ct} 8Ω (SK1) < 10Ω (SK3) < 12Ω (SK2). Nakon ispitivanja superkondenzatora SK2 pokazuje najveće promjene R_e i R_{ct} tj. dolazi do njihovog porasta.

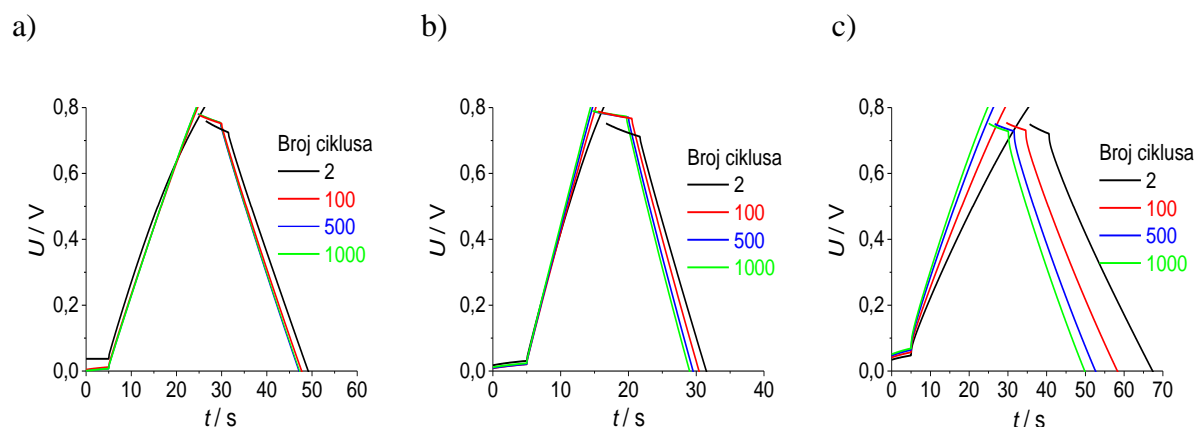
Difuzijska komponenta impedancije u visokofrekventnom području za SK3 izražena je prije i nakon ispitivanja, dok je za SK2 izražena samo prije ispitivanja superkondenzatora.

Iz Bodeova dijagrama (slika 4.61b) ovisnosti $\log|Z|$ vs. f oblik krivulje prikazuje dva različita tipa ponašanja. U visokofrekventnom području ($f \geq 10$ Hz) vidljiv je plato karakterističan za R_{el} , a u niskofrekventnom području ($f < 10$ Hz) dominira kapacitivno ponašanja, što se očituje kroz negativan nagib krivulje. Iz ovisnosti $-\Phi$ vs. f uočavaju se tri područja ovisnosti. U području visokih frekvencija ($f \geq 10$ Hz) fazni kut je 0° , što odgovara otporu elektrolita. Smanjenjem frekvencije fazni kut raste, što je posljedica kapacitivnog ponašanja. U području najnižih frekvencija ($f < 1$ Hz), fazni kut teži vrijednosti od 90° (za SK1 i SK2) i 80° (za SK3). Za SK3 u području srednjih frekvencija ($1 \text{ Hz} < f < 10 \text{ Hz}$) fazni kut teži prema 45° , što se pripisuje difuzijskoj komponenti impedancije. Najmanja promjena ukupne impedancije nakon punjenja/pražnjenja zabilježena je kod SK2 superkondenzatora.



Slika 4.61. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami zabilježeni za SK1, SK2 i SK3 kod 0 V prije i nakon punjenja/pražnjenja u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri 0,0 V.

Slika 4.62. prikazuje ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj vrijednosti struje punjenja/pražnjenja za SK1 (a), SK2 (b) i SK3 (c). Ispitivanje je provedeno u rasponu napona od 0,0 V do 0,8 V. Za ispitane superkondenzatore zabilježena je gotovo linearna ovisnost, što je karakteristika sustava koji pokazuju dobra kapacitivna svojstva. Iz dobivenih krivulja, prema jednadžbi 3.9., izračunane su vrijednosti C_s .

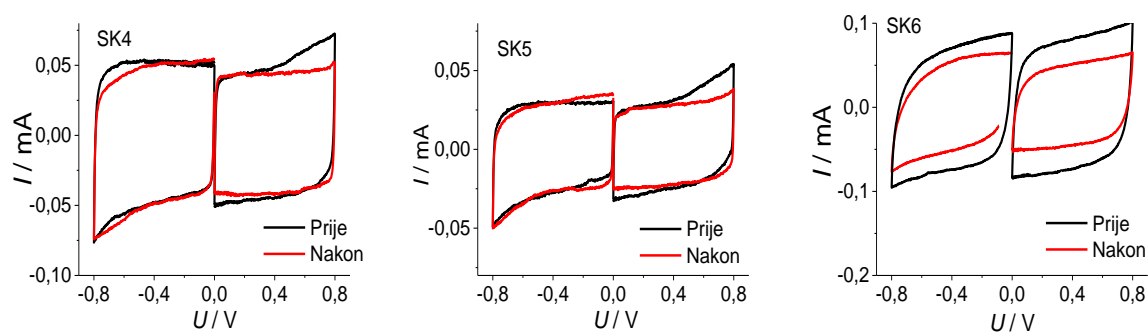


Slika 4.62. Krivulje zabilježene tijekom različitih ciklusa punjenja/pražnjenja za a) SK1, b) SK2 i c) SK3.

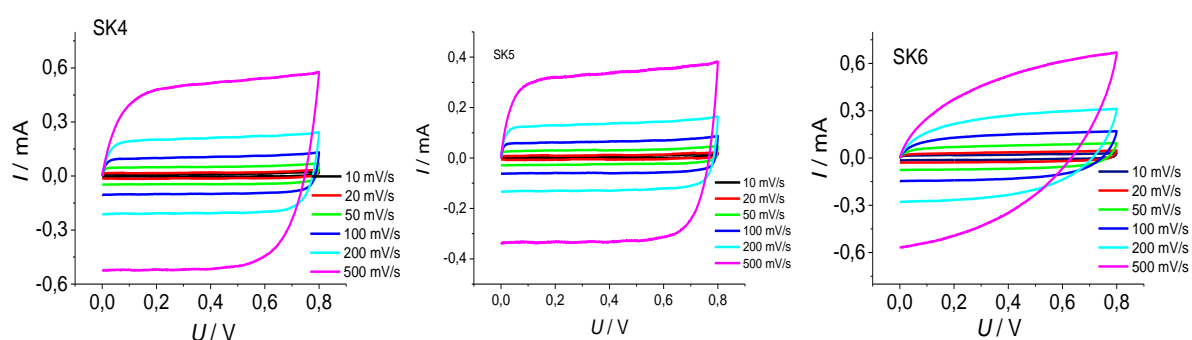
Na slici 4.63a prikazani su ciklički voltamogrami dobiveni polarizacijom elektroda SK4, SK5 i SK6 kod pozitivnih i negativnih vrijednosti napona, prije i nakon ispitivanja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Za sva tri superkondenzatora struje u cikličkom voltamogramu imaju približno konstantnu vrijednost. Kod SK4 i SK5 nešto je izraženiji porast struje tijekom nabijanja superkondenzatora. Za SK5 dobivene su najmanje vrijednosti struje, a SK6 pokazuje najveće odstupanje od pravokutnog oblika cikličkog voltamograma. Nakon punjenja/pražnjenja kod superkondenzatora SK4 i SK5 uočavaju se manje vrijednosti struje kod pozitivnih napona, dok je za SK6 vrijednost struje manja i kod pozitivnih i kod negativnih napona. Kod SK6 se uočava loša reverzibilnost odziva.

Ciklički voltamogrami zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala (slika 4.63b) ukazuju na dobru reverzibilnost sustava za SK4 i SK5. Kod SK6 povećanjem brzine polarizacije smanjuje se reverzibilnost sustava.

a)



b)

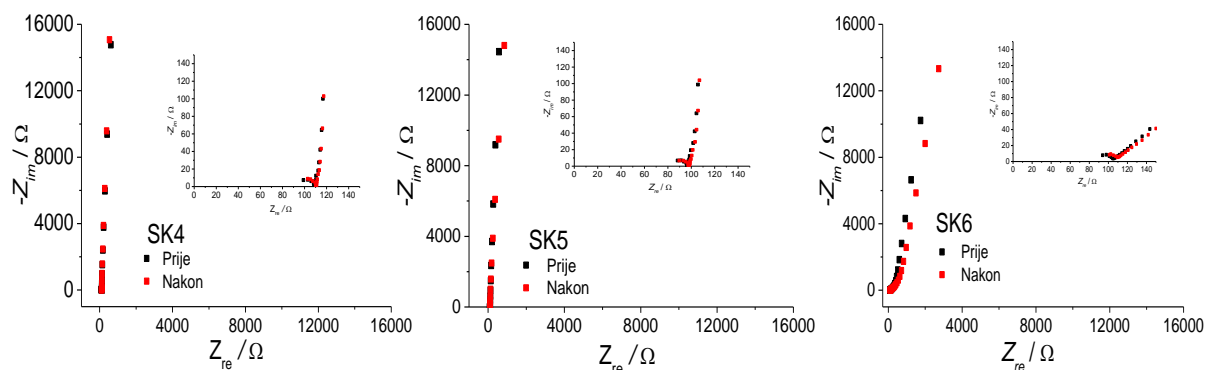


Slika 4.63. Ciklički voltamogrami zabilježeni za SK4, SK5 i SK6 u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri a) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala.

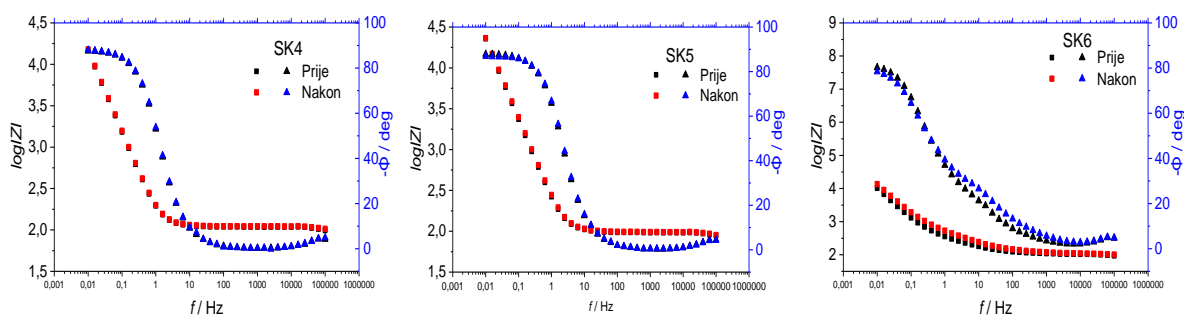
EIS ispitivanja superkondenzatora SK4, SK5 i SK6 provedena su u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl pri $0,0 \text{ V}$ prije i nakon galvanostatskog ispitivanja tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja (slika 4.64.). U Nyquistovim prikazima na slici 4.64a vidljivo je da smanjenjem frekvencije raste imaginarna komponenta impedancije, dok realna komponenta pokazuje minimalne promjene vrijednosti za SK4 i SK5. Kod SK6 nakon ispitivanja superkondenzatora uočava se značajna promjena realne komponente impedancije u području srednjih frekvencija. Također za SK6, prije i nakon punjenja/pražnjenja, u visokofrekventnom području je izražena difuzijska komponenta impedancije. Polukrug u području visokih frekvencija ukazuje na prisustvo R_e i R_{ct} . Određene su slijedeće vrijednosti R_e : $90 \text{ } \Omega$ (SK5) < $94 \text{ } \Omega$ (SK6) < $99 \text{ } \Omega$ (SK4) i R_{ct} : $8 \text{ } \Omega$ (SK5) < $10 \text{ } \Omega$ (SK6) < $11 \text{ } \Omega$ (SK4). Nakon punjenja/pražnjenja nije došlo do bitnih promjena ovih vrijednosti. Iz Bodeova prikaza (slika 4.64b) ovisnosti $\log|Z|$ vs. f u području visokih frekvencija vidljiv je plato karakterističan za R_e , a u području niskih frekvencija dominira kapacitivno ponašanja zbog čega nagib linearnog dijela krivulje iznosi -1 . Iz ovisnosti $-\Phi$ vs. f

u području najnižih frekvencija fazni kut se približava vrijednosti od 90° (za SK4 i SK5) i 80° (za SK6). Za SK6 u srednjem području frekvencija fazni kut teži prema 40° . Za SK4 i SK5 gotovo da i nema promjene ukupne impedancije nakon punjenja/praznjenja. Na slici 4.65. prikazane su krivulje punjenja/praznjenja za SK4, SK5 i SK6 koje pokazuju linearnu promjenu napona u vremenu.

a)

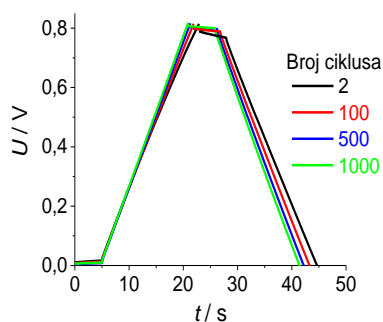


b)

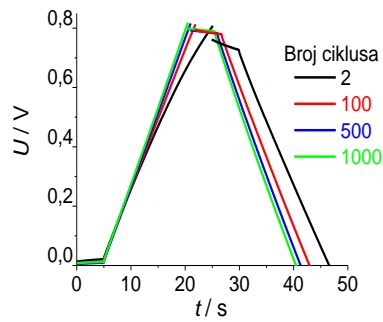


Slika 4.64. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami zabilježeni za SK4, SK5 i SK6 kod 0 V prije i nakon punjenja/praznjenja u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl.

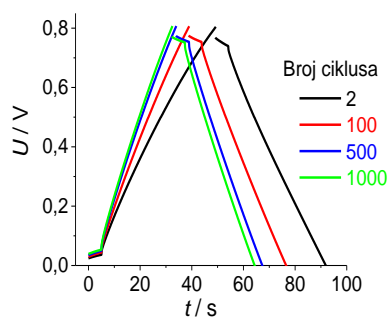
a)



b)

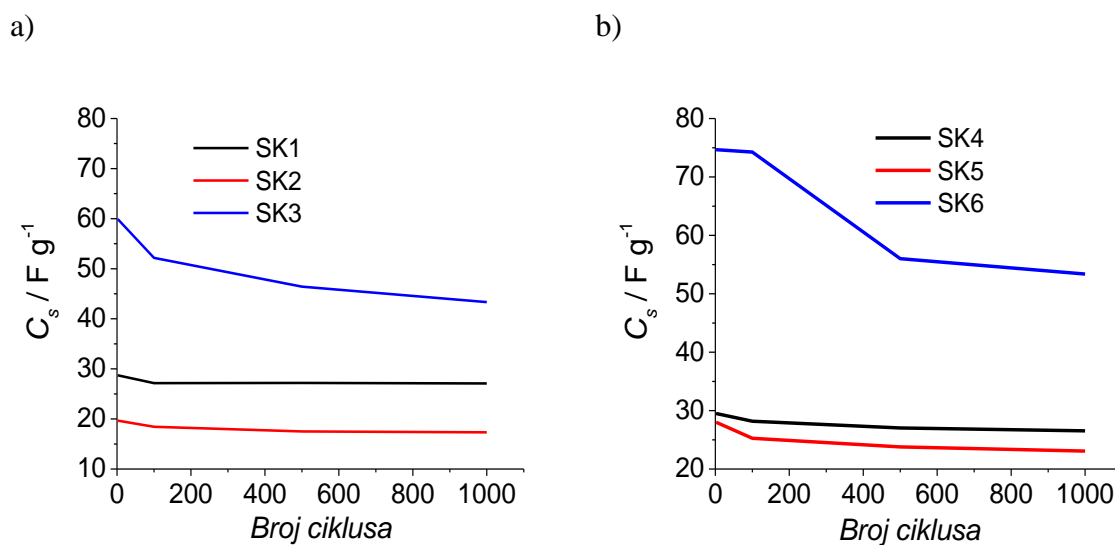


c)



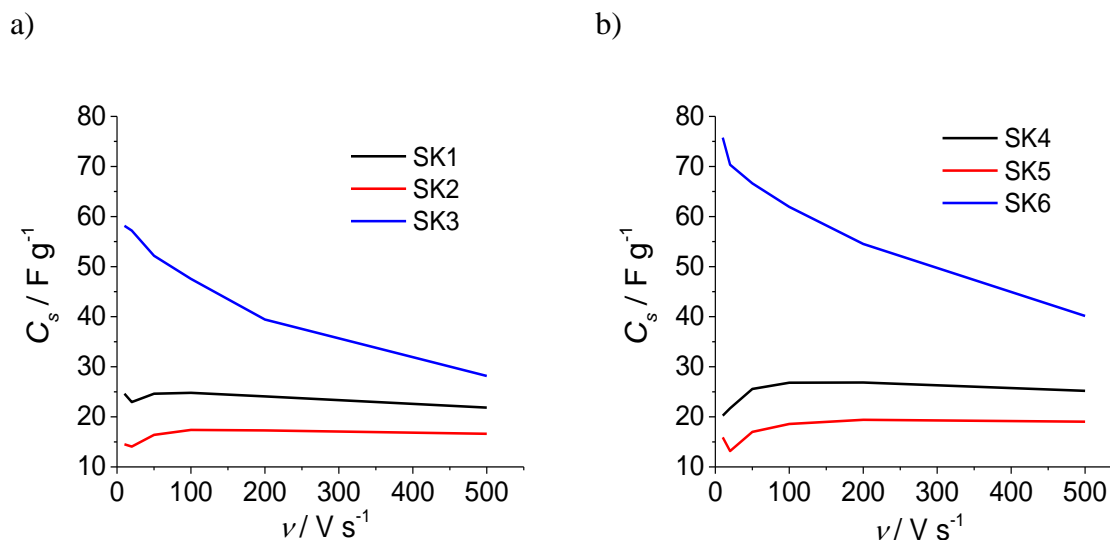
Slika 4.65. Krivulje zabilježene tijekom različitih ciklusa punjenja/praznjenja za a) SK4, b) SK5 i c) SK6.

Slika 4.66. prikazuje ovisnosti specifičnog kapaciteta superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja. Vrijednosti specifičnih kapaciteta izračunane su iz krivulja punjenja/pražnjenja (slike 4.62. i 4.65.). Za sve superkondenzatore specifični kapacitet, tijekom prvih 100 ciklusa punjenja/pražnjenja opada, a najviše za SK3. Nakon prvih 100 ciklusa, za SK1, SK2, SK4 i SK5 kapacitet se ne mijenja znatnije, dok je u slučaju SK3 zabilježeno njegovo kontinuirano smanjenje. Za SK6 kapacitet znatno opada u području od 100-tog do 500-tog ciklusa, nakon čega su promjene manje izražene. Najveća vrijednost specifičnog kapaciteta dobivena je za superkondenzator SK6 ($74,67 \text{ F g}^{-1}$), a najmanja za SK2 ($19,67 \text{ F g}^{-1}$).



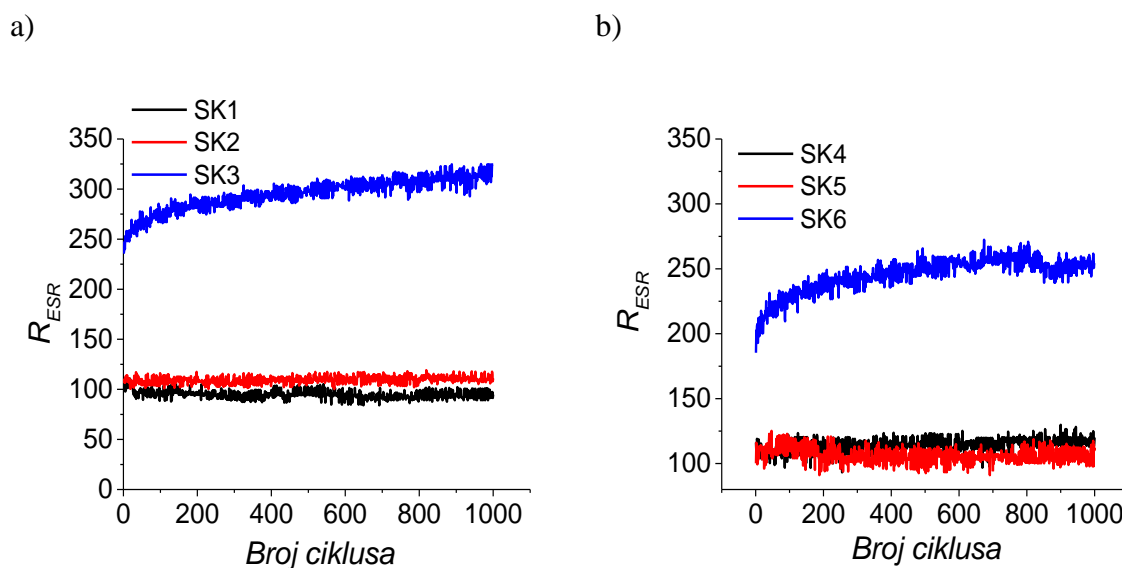
Slika 4.66. Ovisnost C_s superkondenzatora a) SK1, SK2, SK3 i b) SK4, SK5, SK6 o broju ciklusa punjenja/pražnjenja.

Vrijednosti specifičnih kapaciteta izračunanih iz cikličkih voltamograma superkondenzatora ispitanih pri različitim brzinama promjene potencijala u području napona od 0 V do 0,8 V prikazani su na slici 4.67. Najveća vrijednost specifičnog kapaciteta zabilježena je za SK6 ($75,77 \text{ F g}^{-1}$), a najmanja za SK2 ($14,52 \text{ F g}^{-1}$). Kapacitet za superkondenzatore SK1, SK2, SK4 i SK5 nakon početnog pada, raste te postiže stabilnu vrijednost. Za SK3 i SK6 dobiven je kontinuiran blagi pad specifičnog kapaciteta porastom brzine promjene potencijala.



Slika 4.67. Ovisnost C_s superkondenzatora a) SK1, SK2, SK3 i b) SK4, SK5, SK6 o brzini promjene potencijala.

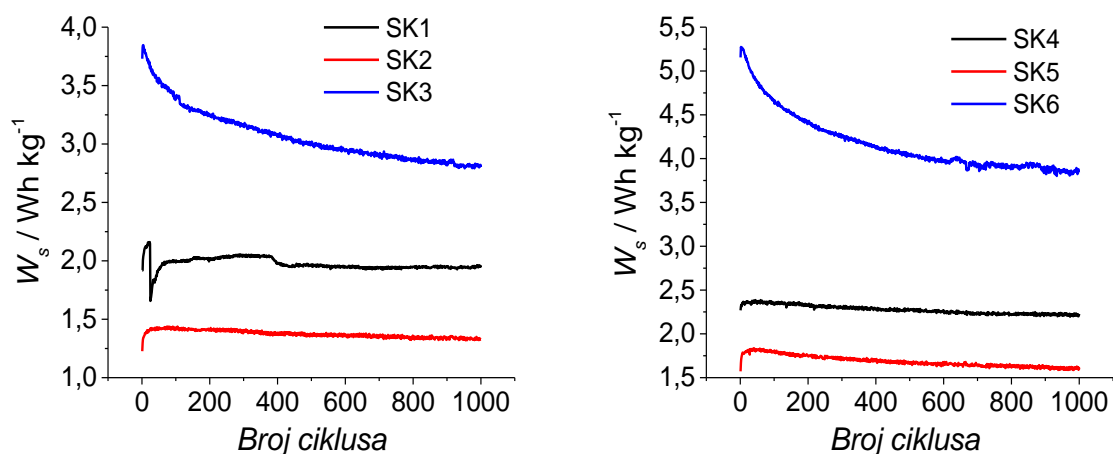
Na slici 4.68. prikazane su ovisnosti R_{ESR} superkondenzatora o broju ciklusa. PEDOT slojevi priređeni uz SDS elektrolit (slika 4.68a) pokazuju R_{ESR} SK3 > SK2 > SK1, s time da je R_{ESR} za SK3 gotovo 2,5 puta veći od ostala dva otpora. PEDOT slojevi priređeni uz PSS elektrolit (slika 4.68b) pokazuju R_{ESR} SK6 > SK4 > SK5, gdje je SK6 dvostruko veći od ostala dva otpora. Osim toga R_{ESR} za SK2, SK1, SK4 i SK5 su konstantni, a za SK3 i SK6 rastu s povećanjem broja ciklusa punjenja/pražnjenja.



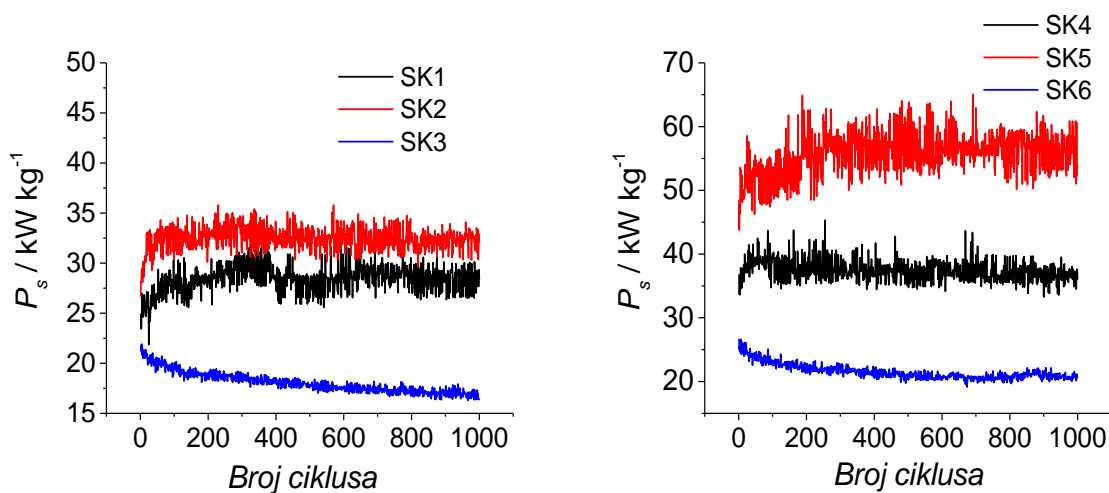
Slika 4.68. Prikaz R_{ESR} tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora.

Vrijednosti W_s i P_s ovisno o broju ciklusa punjenja/pražnjenja za sastavljene superkondenzatore prikazane su na slikama 4.69. Najveće W_s zabilježene su za SK3 i SK6, a najmanje za SK2 i SK5 (slika 4.69a). W_s za SK1, SK2, SK4 i SK5 postižu kontinuiranu vrijednost, dok za SK3 i SK6 kontinuirano opadaju s porastom broja ciklusa punjenja pražnjenja. Vrijednost P_s je za SK2 veća nego kod SK1, te za oba superkondenzatora postiže kontinuiranu vrijednost (slika 4.69b). Isti trend uočava se kod SK4 i SK5 superkondenzatora, gdje SK5 postiže najveću vrijednost P_s . Kod SK3 i SK6 zabilježene su najmanje vrijednosti P_s koje se povećanjem broja ciklusa smanjuju.

a)



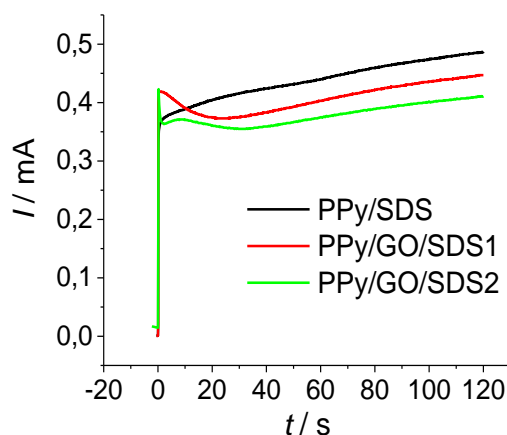
b)



Slika 4.69. Ovisnost a) W_s i b) P_s superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja.

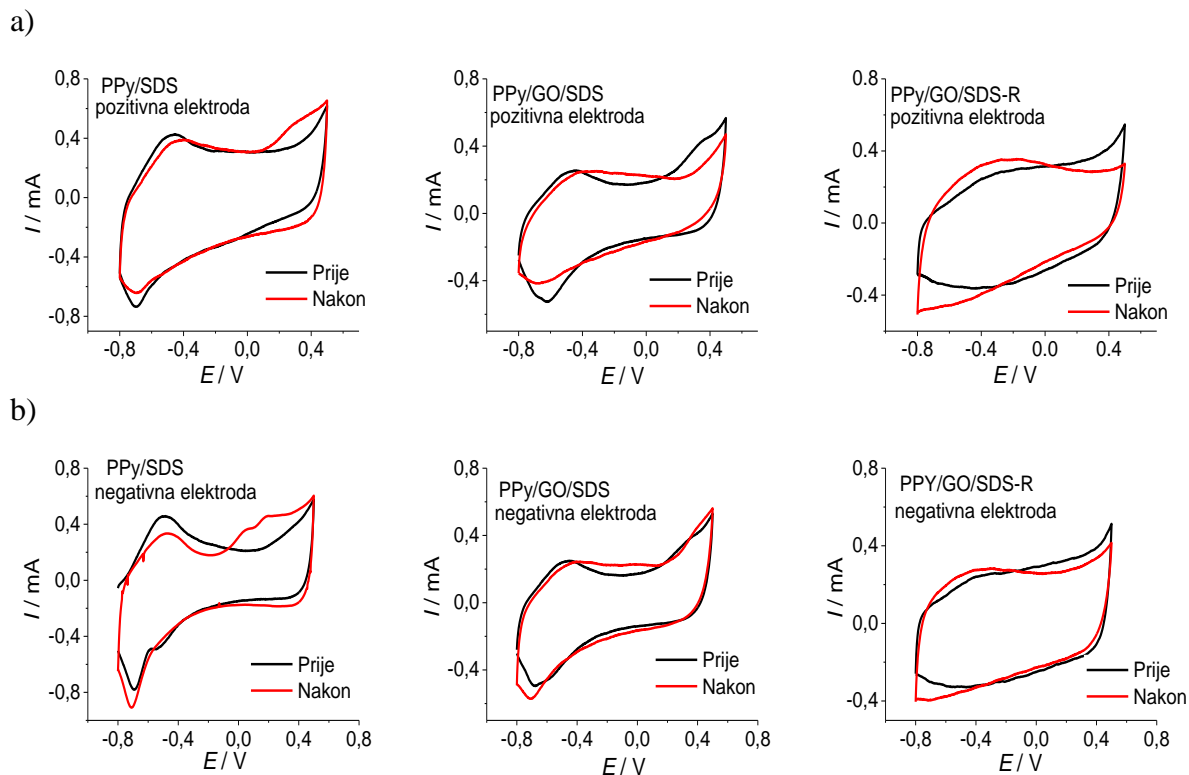
4.6.3. Sinteza i ispitivanje elektroda s PPy slojevima

Na slici 4.70. prikazani su kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze slojeva PPy uz SDS osnovni elektrolit. Cilj je bio pripremiti elektrode za primjenu u superkondenzatorima. Dodatkom GO u otopinu za sintezu zabilježene su niže vrijednosti struja, što je u skladu s izračunanim masama sintetiziranih slojeva prikazanim u tablici 4.9. Najmanje vrijednosti struja dobivene su kod sinteze sloja na GO podlozi (PPy/GO/SDS-R).



Slika 4.70. Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PPy slojeva.

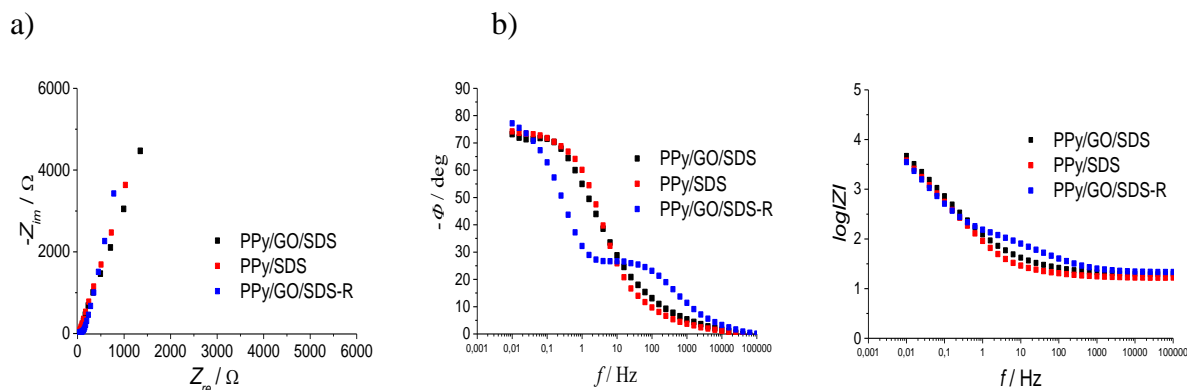
Elektrode s PPy slojevima ispitane su metodom CV u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, u granicama potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$. Nakon ispitivanja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa galvanostatskog punjenja/pražnjenja, pozitivne elektrode ispitane su EIS metodom u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 otopini pri $E_{dc} = 0,0 \text{ V}$. Ciklički voltamogrami za PPy slojeve na pozitivnoj (slika 4.71a) i negativnoj (slika 4.71b) elektrodi, prije i nakon ispitivanja superkondenzatora, pokazuju da su struje u području potencijala negativnijem od $-0,2 \text{ V}$ veće od struja u području potencijala iznad $-0,2 \text{ V}$. Za slojeve PPy/SDS i PPy/GO/SDS zabilježeni su anodni i katodni strujni vrhovi u području potencijala od $-0,40$ do $-0,75 \text{ V}$. Nakon ispitivanja superkondenzatora dolazi do promjena u cikličkim voltamogramima. Za slojeve PPy/SDS i PPy/GO/SDS kod pozitivnih elektroda katodni vrh se smanjuje, a kod negativnih elektroda se povećava. Kod sloja PPy/SDS zabilježeni su novi vrhovi pri potencijalima većim od $0,2 \text{ V}$, dok je kod sloja PPy/GO/SDS iznad navedenog potencijala zabilježen vrh prije ispitivanja superkondenzatora, koji nakon ispitivanja više nije uočljiv. Za sloj PPy/GO/SDS-R strujni vrhovi su slabo izraženi prije i nakon ispitivanja superkondenzatora. Najmanja vrijednost struje dobivena je za sloj PPy/GO/SDS.



Slika 4.71. Ciklički voltamogrami zabilježeni za slojeve PPy prije i nakon ispitivanja superkondenzatora za a) pozitivnu i b) negativnu elektrodu. Ispitivanja su provedena u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 , $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za pozitivne elektrode PPy slojeva prikazani su na slici 4.72. Iz Nyquistovih prikaza zabilježenih za slojeve PPy/GO/SDS, PPy/GO/SDS-R1 i PPy/GO/SDS-R2 vidljiva je promjena imaginarne komponente impedancije, dok je evidentirana mala promjena realne komponente impedancija sa smanjenjem frekvencije. Najveća vrijednost imaginarne komponente impedancije dobivena je za sloj PPy/GO/SDS.

Iz dijagrama ovisnosti $\log|Z|$ vs. f , za slojeve PPy/GO/SDS i PPy/GO/SDS-R1 uočavaju se dvije linearne ovisnosti. Prva ovisnost s nagibom krivulje nula koja odgovara R_{el} i druga s nagibom -1 koja se odnosi na kapacitivnu komponentu impedancije. Za sloj PPy/GO/SDS-R2 uz navedene linearne ovisnosti javlja se dodatna linearna ovisnost u području srednjih frekvencija. Ovisnost $-\Phi$ vs. f , za slojeve PPy/GO/SDS i PPy/GO/SDS-R1, pokazuje da krivulje u području niskih frekvencija teže vrijednosti faznog kuta od 75° . Za sloj PPy/GO/SDS-R2 u području srednjih frekvencija fazni kut teži prema 30° , dok se u niskofrekventnom području približava vrijednosti od 80° .



Slika 4.72. a) Nyquistovi i b) Bodeovi dijagrami za elektrode PPy/SDS, PPy/GO/SDS i PPy/GO/SDS-R. Ispitivanja su provedena u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 pri $0,0 \text{ V}$.

4.6.4. Elektrokemijska karakterizacija superkondenzatora s PPy slojevima

Ispitivanja simetričnih superkondenzatora s PPy slojevima provedena su metodama CV, EIS i GCD. Pri sintezi polimernih slojeva korištene su podloge GC i GO. U tablici 4.11. prikazana je gustoća struje i , specifični kapacitet C_s , ekvivalentni serijski otpor R_{ESR} , specifična energija W_s i specifična snaga P_s ispitanih superkondenzatora. C_s , W_s i P_s superkondenzatora izraženi su po masi aktivnog materijala jedne elektrode.

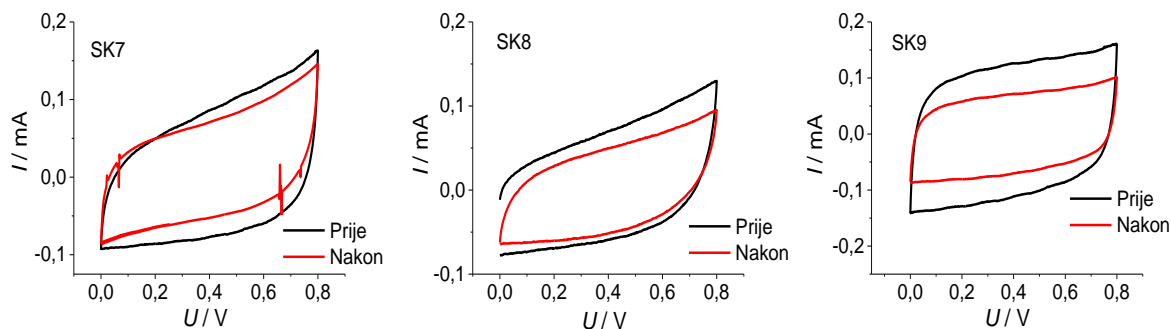
Tablica 4.11. Prikaz značajki superkondenzatora sastavljenih iz priređenih materijala tijekom 1000 ciklusa ispitivanja.

| Oznaka | Aktivni materijal | Podloga | $i / \text{A g}^{-1}$ | $C_{s2} / \text{F g}^{-1}$ | $C_{s1000} / \text{F g}^{-1}$ | $R_{\text{ESR}1} / \Omega$ | $R_{\text{ESR}1000} / \Omega$ | $W_s / \text{Wh kg}^{-1}$ | $P_s / \text{kW kg}^{-1}$ |
|--------|-------------------|---------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| SK-7 | PPy/SDS | GC | 3 | 95,88 | 76,27 | 124,1 | 153,43 | 6,5 | 57,65 |
| SK-8 | PPy/GO/SDS | GC | 3 | 72,8 | 71,13 | 238,85 | 375,56 | 4,5 | 29,58 |
| SK-9 | PPy/GO/SDS-R | GO | 3 | 182,45 | 118,11 | 97,05 | 167,03 | 13,5 | 85,24 |

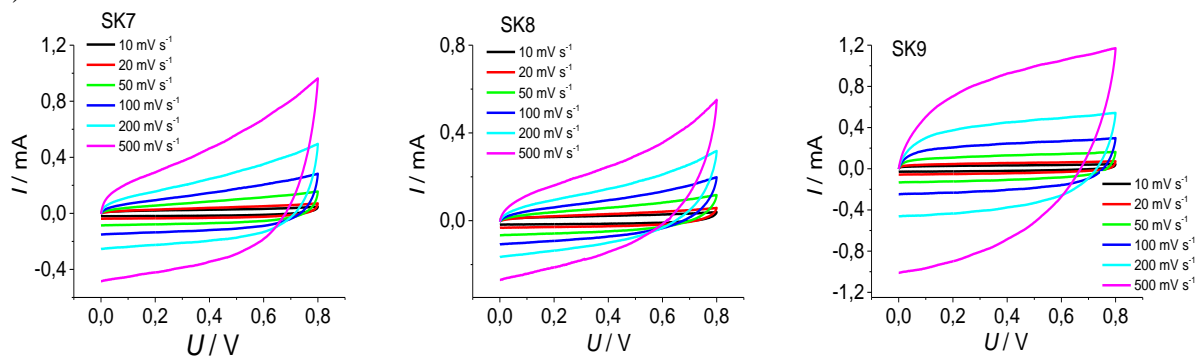
Slika 4.73a prikazuje cikličke voltamograme dobivene polarizacijom elektroda za SK7, SK8, SK9 u području napona od $0,0$ do $0,8 \text{ V}$ prije i nakon ispitivanja superkondenzatora tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Za SK9 struje imaju konstantnu vrijednost u navedenom području ispitivanja napona, dok su kod ostalih superkondenzatora dobivena veća odstupanja od pravokutnog oblika cikličkog voltamograma. Osim toga, za SK9 dobivene su i najveće vrijednosti struje. Nakon ispitivanja, za sva tri superkondenzatora, dobivene su manje vrijednosti struja od onih zabilježenih prije ispitivanja.

Slika 4.73b prikazuje cikličke voltamograme navedenih superkondenzatora dobivene pri različitim brzinama promjene potencijala. Za SK9 struje su približno konstantne u području napona od 0,0 do 0,8 V pri različitim brzinama promjene potencijala. Reverzibilnost sustava se smanjuje povećanjem brzine polarizacije kod SK7 i SK8.

a)



b)



Slika 4.73. Ciklički voltamogrami zabilježeni za SK7, SK8 i SK9 u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 pri a) $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ prije i nakon punjenja/pražnjenja i b) za različite brzine promjene potencijala.

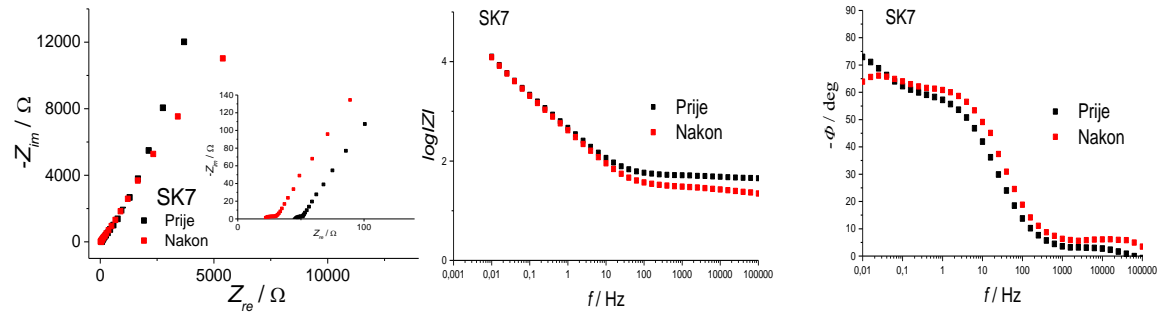
Ispitivanja metodom EIS provedena su u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 pri 0,0 V prije i nakon galvanostatskog ispitivanja tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

U Nyquistovim prikazima na slici 4.74. (lijevo) vidljivo je povećanje imaginarnih komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije. Realna komponenta impedancije se također mijenja, a ta je promjena nešto više izražena u visokofrekventnom području. Iz uvećanog prikaza uočava se polukrug u području visokih frekvencija jedino kod SK7.

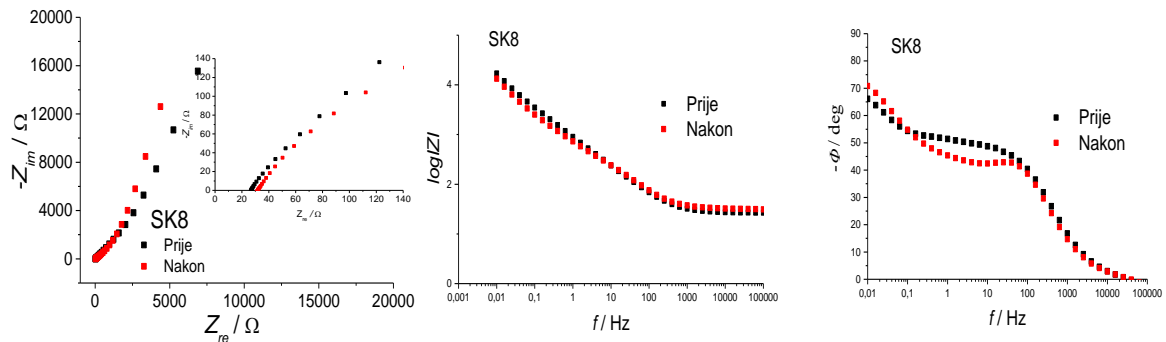
Iz Bodeova prikaza (slika 4.74. desno) ovisnosti $\log|Z|$ vs. f u području visokih frekvencija izražena je omska komponenta impedancije, dok je u području niskih frekvencija dominantno

kapacitivno ponašanje. Kod SK7 uočavaju se dvije linearne ovisnosti, a kod ostalih superkondenzatora više, ali ih je teško razlučiti. Ovisnost $-\Phi$ vs. f , prije i nakon ispitivanja, u području niskih frekvencija teži vrijednosti između 60° i 80° . U srednjem području frekvencija za SK8 i SK9 fazni kut teži prema 45° .

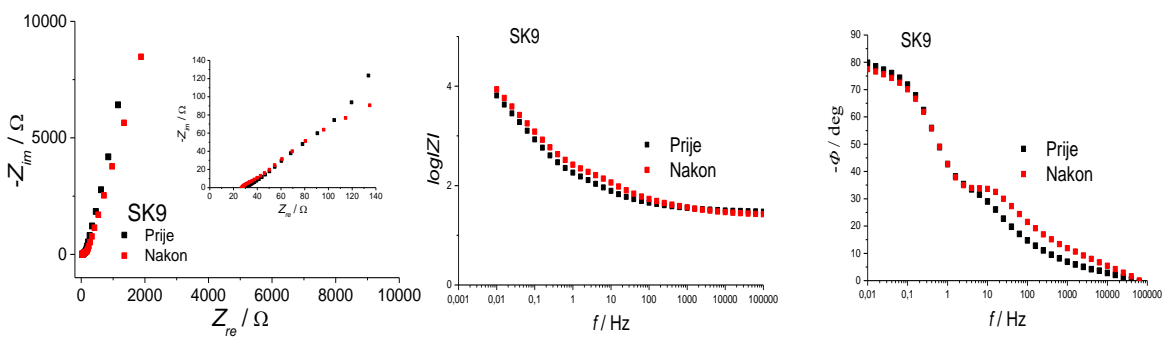
a)



b)

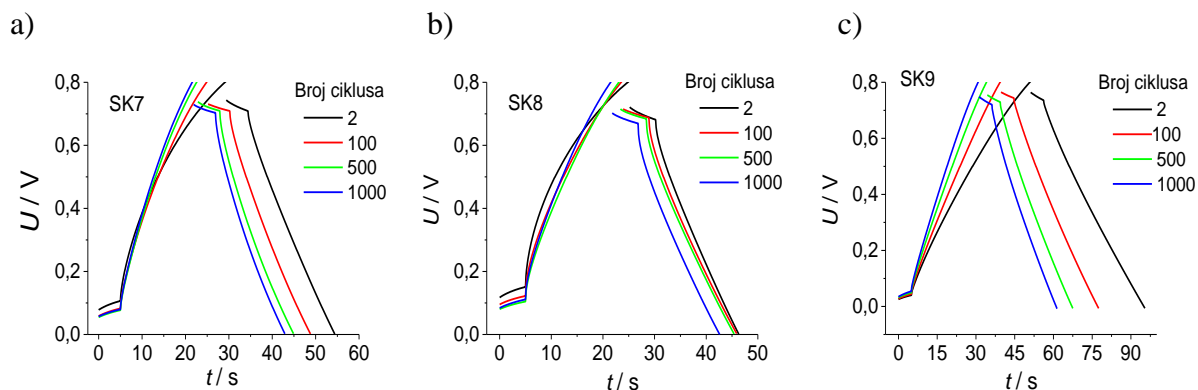


c)



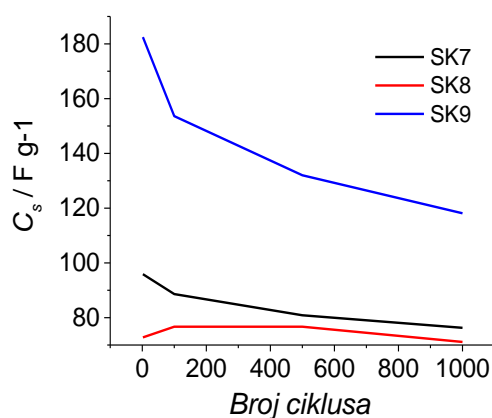
Slika 4.74. Nyquistovi (lijevo) i Bodeovi (desno) dijagrami zabilježeni kod 0,0 V prije i nakon punjenja/praznjenja za superkondenzatore a) SK7, b) SK8 i d) SK9.

Slika 4.75. prikazuje rezultate mjerenja ovisnosti napona o vremenu pri konstantnoj vrijednosti struje punjenja/pražnjenja kondenzatora do napona 0,8 V. Nije dobivena potpuno linearna ovisnost napona u vremenu, a vrijeme potrebno za punjenje/pražnjenje superkondenzatora do $U = 0,8$ V se smanjuje kako raste broj ciklusa ispitivanja. To je najviše izraženo kod SK9, a najmanje kod SK8.



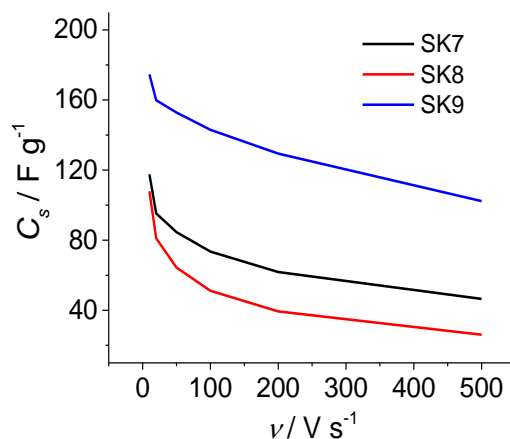
Slika 4.75. Krivulje zabilježene tijekom različitih ciklusa punjenja/pražnjenja za a) SK7, b) SK8 i c) SK9.

Slika 4.76. prikazuje ovisnost specifičnog kapaciteta superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja. Vrijednosti C_s izračunate su iz krivulja punjenja/pražnjenja (slika 4.75.). Najveća vrijednost C_s zabilježena je za SK9, a najmanja za SK8. Za SK9 i SK7 uočava se nagli pad u specifičnom kapacitetu tijekom prvih 100 ciklusa punjenja/pražnjenja, nakon čega kapacitet kontinuirano opada. Za SK8 kapacitet lagano raste tijekom prvih 100 ciklusa, nakon toga postiže konstantnu vrijednost, te nakon 500 ciklusa punjenja/pražnjenja sporo opada.



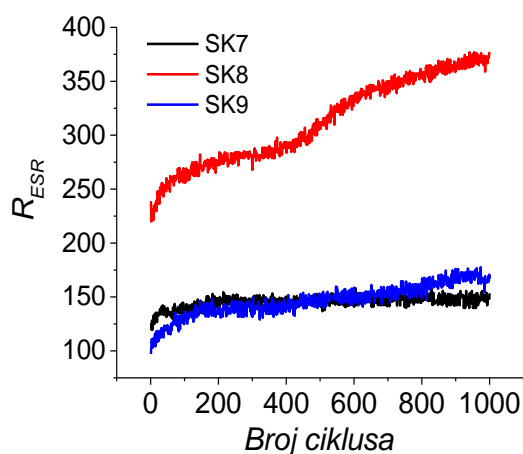
Slika 4.76. Ovisnost C_s superkondenzatora SK7, SK8 i SK9 o broju ciklusa punjenja/pražnjenja.

Slika 4.77. prikazuje vrijednosti C_s izračunanih iz cikličkih voltamograma superkondenzatora ispitanih pri različitim brzinama promjene potencijala. Najveća vrijednost C_s zabilježena je za SK9 (174,64 F g⁻¹), a najmanja za SK8 (107,9 F g⁻¹). Povećanjem brzine promjene potencijala nakon naglog pada kapaciteta, dolazi do njegovog kontinuiranog pada za sva tri ispitana superkondenzatora.



Slika 4.77. Ovisnost C_s superkondenzatora SK7, SK8 i SK9 o brzini promjene potencijala.

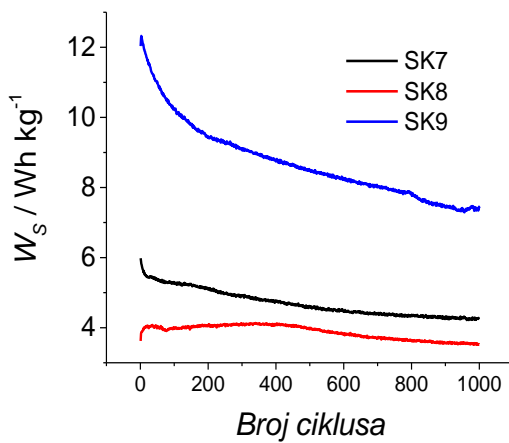
Slika 4.78. prikazuje ovisnost R_{ESR} ispitanih superkondenzatora o broju ciklusa. Najveća vrijednost R_{ESR} zabilježena je za SK8, a najmanja za SK9. S povećanjem broja ciklusa R_{ESR} za SK8 znatno raste, te postigne gotovo dvostruku vrijednost u odnosu na R_{ESR} za SK7 i SK9. Vrijednost R_{ESR} za SK9 je u početku manja od vrijednosti za SK7, no s povećanjem broja ciklusa postaje veće. Nakon 1000 ciklusa ispitivanja najmanji R_{ESR} dobiven je za SK7.



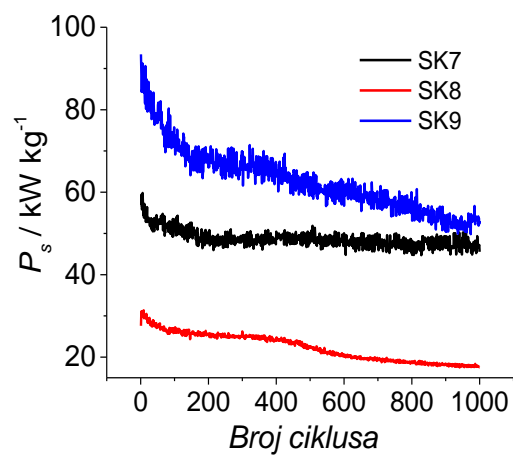
Slika 4.78. Prikaz R_{ESR} tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora.

Slika 4.79. prikazuje vrijednosti izmjerenih specifičnih energija i snaga za sastavljene superkondenzatore. Najveća vrijednost specifične energije uočena je za SK9. Također, vidljivo je kako vrijednosti specifičnih energija, za sve ispitane superkondenzatore, opadaju s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja, i to najviše u slučaju SK9. Najveća promjena zabilježena je unutar prvih 100 ciklusa. Najveća vrijednost specifične snage dobivena je za SK9, a čak tri puta manja za SK8. Specifična snaga za SK9 i SK8 opadaju s porastom broja ciklusa punjenja/pražnjenja, a pad je najviše izražen unutar prvih 50 - 100 ciklusa. U slučaju SK7 specifična snaga nakon početnog blagog pada postiže gotovo konstantnu vrijednost.

a)



b)



Slika 4.79. Ovisnost a) W_s i b) P_s superkondenzatora o broju ciklusa punjenja/pražnjenja.

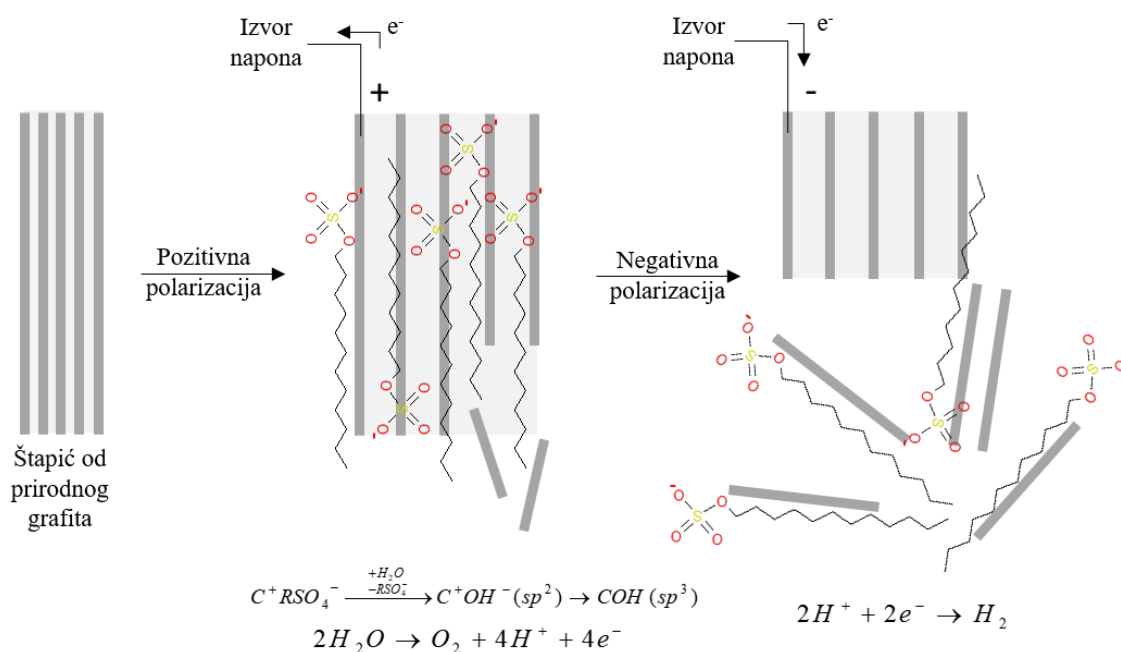
5. RASPRAVA

5.1. Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita

Proces elektrokemijskog raslojavanja prirodnog grafita proveden je s ciljem dobivanja grafenske strukture. Pri tome je bilo nužno optimirati uvjete raslojavanja, što uključuje odabir radne grafitne elektrode, elektrolita, vrijednost primijenjenog napona te odgovarajuće procedure za provedbu eksperimenta. Kao radne elektrode upotrijebljene su elektrode od prirodnog grafita: grafitni štapić i elektroda pripravljena u laboratoriju. Elektrokemijsko raslojavanje provedeno je pozitivnom i negativnom polarizacijom radne grafitne elektrode prema *Proceduri 1* ili *Proceduri 2*. Dosadašnja istraživanja su pokazala da je primjena pozitivne i negativne polarizacije djelotvornije od samo pozitivne ili samo negativne polarizacije [32]. Zbog toga su sva ispitivanja u ovom radu provedena kombinacijom pozitivne i negativne polarizacije. *Procedurom 1* primjenjuje se jedna anodna i jedna katodna polarizacija, dok *Procedura 2* uključuje izmjenu anodne i katodne polarizacije tijekom više ciklusa. Pozitivna polarizacija provedena je uz primjenu napona od 2,5 do 3,2 V. Pri naponima većim od 5 V stvara se crna disperzija s česticama koje se talože nakon eksperimenta, što ukazuje na mrvljenje radne elektrode bez raslojavanja. Pri naponima manjim od 2,5 V znatno se povećava trajanje raslojavanja. Zaključeno je kako je optimalna vrijednost napona, za pozitivnu polarizaciju radne elektrode od prirodnog grafita uz prisustvo PAT, u rasponu vrijednosti od 2,5 do 3,2 V. Negativna polarizacija provedena je uz primjenu napona od 2,8 V. Ta je vrijednost odabrana na temelju prethodnih istraživanja [32].

Elektrokemijsko raslojavanje grafita rezultat je različitih procesa na polariziranoj grafitnoj elektrodi [48]; oksidacije grafita, interkalacije/deinterkalacije PAT, elektrolize vode i razvijanja plinova. Tijekom pozitivne polarizacije grafitne elektrode oksidiraju se rubni dijelovi grafitne strukture hidroksilnim i kisikovim radikalima koji nastaju oksidacijom molekula vode na anodi [127, 128]. Oksidacija grafita dovodi do povećanja udaljenosti između njegovih slojeva, što olakšava interkalaciju anionskog PAT, vode i razvijanje kisika [31, 48, 129–133]. Interkalacija elektrolita SDBS i SDS u uvjetima anodne polarizacije moguća je zbog neutralizacije negativnog naboja na sulfonskoj i sulfatnoj skupini (slika 2.11.) s pozitivnim nabojem generiranim na grafitnoj elektrodi [127, 134]. Neutralizacija se prvo događa na kontaktu grafitne površine i elektrolita, a potom i u unutarnjoj strukturi grafita, gdje dodatno dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Na taj način u unutrašnjost grafita prodire i voda. Negativna polarizacija grafitne elektrode rezultira deinterkalacijom SDBS i SDS te razvijanjem

vodika. Tijekom procesa deinterkalacije, hidrofobni dio molekule PAT povlači grafitnu strukturu iz materijala u otopinu, dok hidrofilni dio osigurava laku disperziju produkta u otopini. Konačno, uslijed oslobađanja plina i stvaranja visokog tlaka između grafitnih slojeva, dolazi do ekspanzije grafitne elektrode, porasta njene površine i raslojavanja grafita. Na slici 5.1. ilustrirano je elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita primjenom pozitivne i negativne polarizacije radne elektrode u otopini PAT.



Slika 5.1. Shematski prikaz mehanizma elektrokemijskog raslojavanja grafita uz elektrolit SDS. Mehanizam uključuje pozitivnu i negativnu polarizaciju radne grafitne elektrode pri čemu dolazi do interkalacije aniona, oksidacije grafita, razvijanja kisika i vodika, što rezultira ekspanzijom i raslojavanjem strukture grafita.

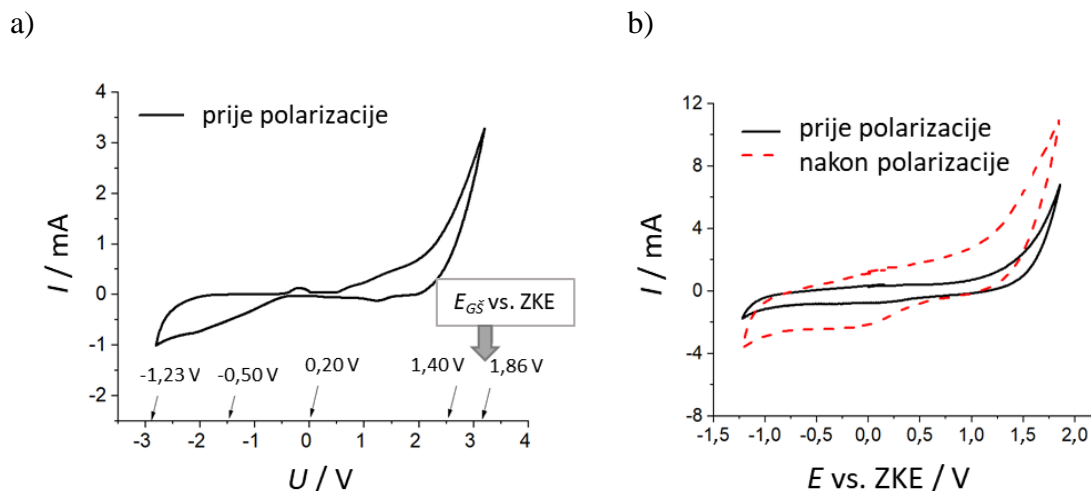
Vizualna zapažanja (slika 4.11.) tijekom polarizacije grafitne elektrode jasno ukazuju da bezbojni elektrolit postaje smeđi, što je posljedica prisustva GO i uspješno provedenog elektrokemijskog raslojavanja grafita [39, 47]. Intenzitet boje otopine elektrolita veći je kod *Procedure 2* nego kod *Procedure 1*, te se može zaključiti da je raslojavanje djelotvornije kada se primijeni *Procedura 2*. Naime, činjenica je da dugotrajna anodna polarizacija rezultira nakupljanjem oksidacijskih produkata na površini elektrode, što povećava prenapon ćelije i konačno smanjuje djelotvornost raslojavanja. Primjenom katodnih potencijala uklanjaju se produkti oksidacije razvijanjem vodika ili redukcijom grafitova oksida [38, 133]. Uklanjanje produkta oksidacije očekuje se i zbog razvijanja kisika, no zbog kontinuirane oksidacije u

anodnom procesu, dodatni katodni tretman sigurno povećava ukupnu učinkovitost procesa. Za razliku od *Procedure 1*, gdje se produkti oksidacije uklanjaju tek na kraju anodne polarizacije, *Procedura 2* uključuje njihovo intenzivnije uklanjanje, što rezultira djelotvornijim raslojavanjem. U skladu s tim, *Procedura 2* se smatra boljom elektrokemijskom metodom dobivanja grafena.

Grafitne elektrode ispitane su prije i nakon anodne i katodne polarizacije. Ciklički voltamogrami (slike 4.3. i 4.6.) ukazuju na veće struje nakon polarizacije elektrode, što je posljedica porasta elektrodne površine, odnosno ekspanzije elektrode. Nakon polarizacije postignut je veći stupanj ireverzibilnosti, koji se očituje kao veći nagib krivulje ovisnosti struje o potencijalu. Naime, idealno polarizibilna elektroda pokazuje konstantnu struju s promjenom potencijala, a odstupanje od takvog ponašanja posljedica je otpora prisutnih u sustavu koji dovode do ireverzibilnog odziva. Veći stupanj ireverzibilnosti izražen je u slučaju upotrebe SDBS elektrolita i primjenom većih vrijednosti napona, što pokazuje da pri ovim uvjetima dolazi do jače ekspanzije elektrode, uslijed čega raste i njen otpor.

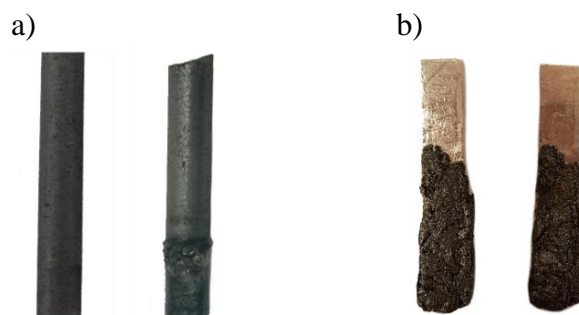
Grafitni štapić je ispitan u dvoelektrodnom i troelektrodnom sustavu (slika 5.2.) kako bi se dobio bolji uvid u ponašanje grafitne elektrode tijekom raslojavanja. Ciklički voltamogram grafitnog štapića u dvoelektrodnom sustavu pri anodnoj (od 0 V do 3,2 V) i katodnoj (od 0 V do -2,8 V) polarizaciji prikazan je na slici 5.2a. Navedeni naponi odgovaraju vrijednostima napona primijenjenih tijekom procesa raslojavanja grafita. U početku anodne polarizacije struja sporo raste, nakon čega slijedi njeno naglo povećanje (slika 5.2a). Porast anodne struje u rasponu napona od 0 V do 1,5 V odgovara nabijanju elektrokemijskog dvosloja i redoks reakcijama kisikovih funkcijskih skupina. Nagli porast struje pri naponu većem od 2,0 V može se pripisati razvijanju kisika i oksidaciji grafita. Nadalje, vidljivo je kako katodna struja kontinuirano raste u području napona od -0,5 V do -2,8 V, što je posljedica procesa nabijanja elektrokemijskog dvosloja i redukcije oksidiranog oblika grafita. Početak oštrog porasta struje pri -2,8 V odnosi se na proces razvijanja vodika [135, 136]. Navedeni procesi dodatno su potvrđeni ispitivanjem grafitnog štapića u troelektrodnom sustavu prije i nakon anodne polarizacije (slika 5.2b). Anodna polarizacija provedena je u dvoelektrodnom sustavu pri naponu od 3,2 V tijekom 30 min, a područje ispitivanja u troelektrodnom sustavu određeno je na temelju praćenja potencijala grafitnog štapića (E_{GS}) vs. ZKE u mjerenjima provedenim u dvoelektrodnom sustavu. Iz dobivenih cikličkih voltamograma (slika 5.2b) jasno se vidi kako su nakon anodne polarizacije dobivene veće vrijednosti struje u odnosu na one zabilježene prije

polarizacije, što ukazuje na povećanje površine grafitne elektrode [137]. Navedeni rezultati u skladu su s predloženim mehanizmom raslojavanja grafita (slika 5.1.).



Slika 5.2. Ciklički voltamogrami grafitnog štapića dobiveni u a) dvoelektrodnom i b) troelektrodnom sustavu prije i nakon anodne i katodne polarizacije u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDBS, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

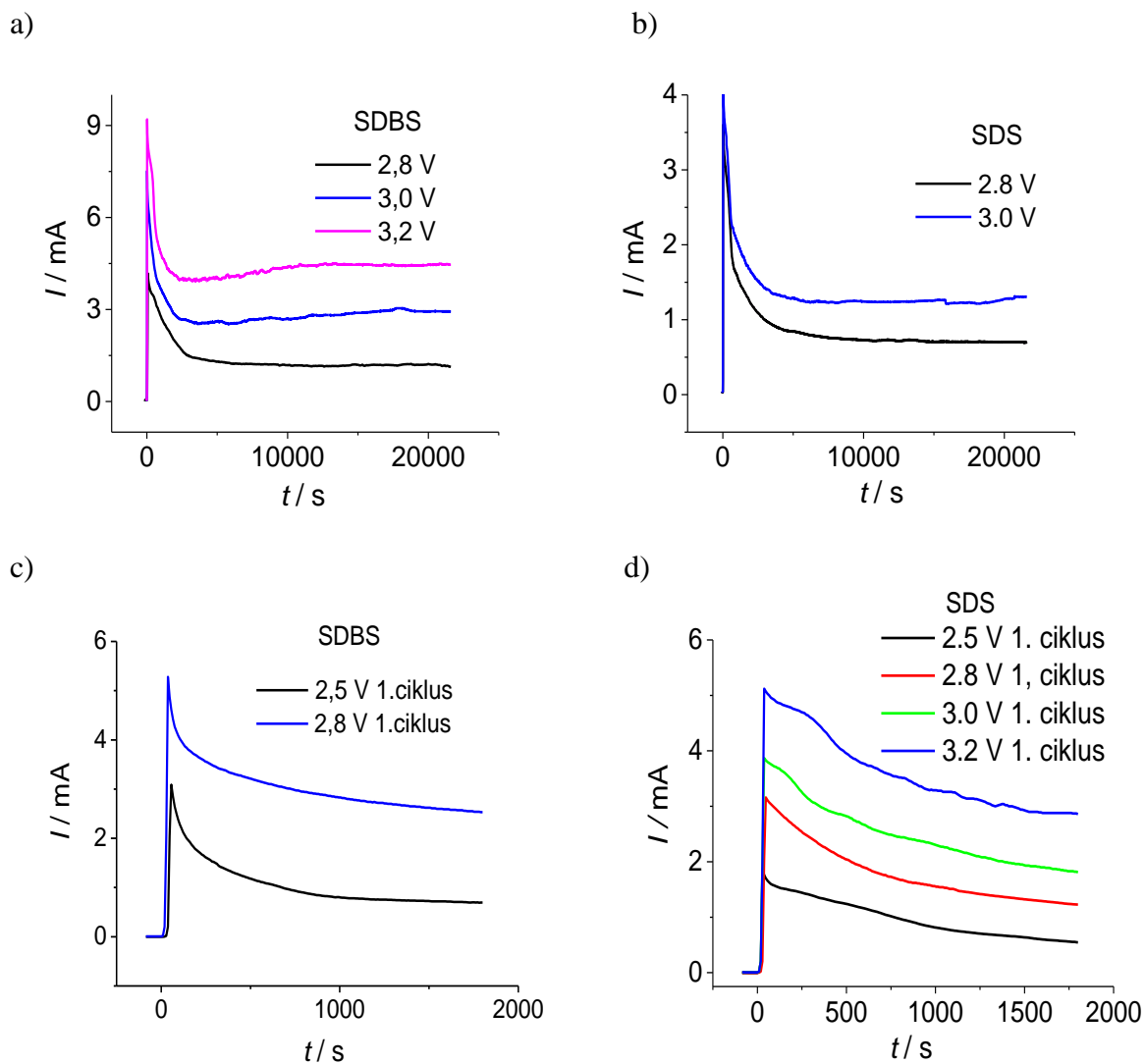
U dosadašnjim istraživanjima često se navodi kako u klasičnim elektrolitima uzorak grafita makroskopski bubri [48]. U ovom radu, pregled elektroda za vrijeme i nakon raslojavanja nije pokazao značajnu ekspanziju grafita (slika 5.3.), te je zbog toga površina elektrode analizirana SEM metodom. Iz dobivenih SEM snimki (slika 4.19.) može se vidjeti kako nakon raslojavanja dolazi do promjena u grafitnoj strukturi, što je povezano s bubrenjem vrlo tankog površinskog sloja. Ove promjene nije moguće uočiti vizualnim pregledom elektroda, jer nije došlo do njihove veće ekspanzije. Naime, mobilnosti SDBS i SDS unutar grafita je ograničena, što je posljedica njihove strukture s relativno velikim hidrofobnim lancem i jednim anionom (mali omjer naboj/masa) [125].



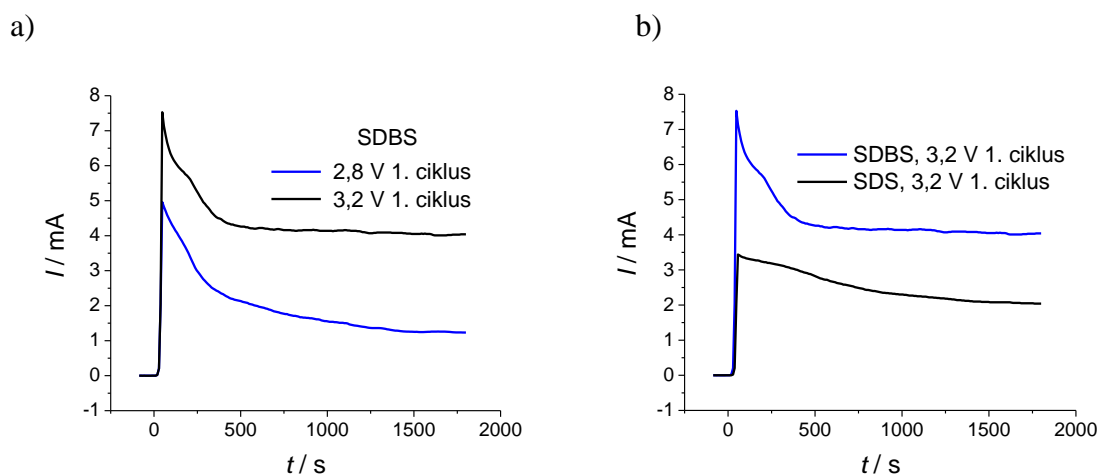
Slika 5.3. Fotografije a) grafitnog štapića i b) pripravljene grafitne elektrode prije i nakon procesa raslojavanja.

U ovom radu je po prvi put praćeno elektrokemijsko raslojavanje grafitna preko strujnih tranzijenata. Iz rezultata dobivenih pri anodnoj polarizaciji grafitne elektrode (4.1.a-c, 4.2.a,b, 4.4.a,b, 4.5.a-d, 4.7.a,b, 4.8.a i 4.9.a) uoćava se kako struja na samom poćetku naglo raste uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a nakon toga eksponencijalno opada u vremenu. Dobivena struja rezultat je prethodno opisanih procesa koji se odvijaju na površini i unutar elektrodnog materijala prilikom anodne polarizacije. Iz strujnih tranzijenata dobivenih pri katodnoj polarizaciji (4.1.d-f, 4.2.c,d, 4.4.c,d, 4.5.e-h, 4.7.c,d, 4.8.b i 4.9.b) vidljivo je da katodna struja naglo raste zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja, a zatim kontinuirano pada u vremenu. Ovo zapaćanje objašnja se prethodno navedenim procesima za katodnu polarizaciju elektrode.

Strujni tranzijenti zabiljećeni pri anodnoj polarizaciji grafitnog štapića *Procedurom 1* (slika 5.4a i b) i *Procedurom 2* (slika 5.4c i d) pokazuju da vrijednost dobivene struje ovisi o vrijednosti primijenjenog napona i vrsti elektrolita. Naime, uz veće vrijednosti napona dobivene su veće struje u slućaju oba elektrolita, što ukazuje na veću aktivnost elektrode. Anodne struje registrirane u otopini SDBS veće su od struja dobivenih u otopini SDS, pri istim vrijednostima napona. Dakle, u otopini SDBS proces raslojavanja grafitne elektrode je brži i intenzivniji. Isto je zabiljećeno pri anodnoj polarizaciji pripravljene grafitne elektrode (slika 5.5).



Slika 5.4. Kronoamperometrijski odzivi grafitnog štapića dobiveni *Procedurom 1* u otopini a) SDBS i b) SDS, te *Procedurom 2* u c) SDBS i d) SDS pri različitim vrijednostima napona.

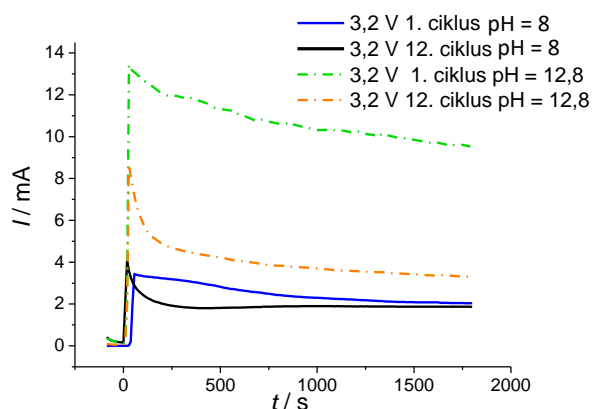


Slika 5.5. Kronoamperometrijski odzivi pripravljene grafitne elektrode dobiveni *Procedurom 2* a) pri različitim vrijednostima napona u otopini SDBS i b) SDBS i SDS pri 3,2 V.

Iz strujnih tranzijenata dobivenim *Procedurom 2* (slike 4.4.a,b i 4.7.a,b) vidljivo je kako su vrijednosti anodne struje u dvanaestom ciklusu polarizacije grafita u SDBS znatno veće od onih u prvom ciklusu. To ukazuje na promjenu elektrodne površine s povećanjem broja ciklusa. U prisutnosti SDS elektrolita zapažen je drukčiji odnos struje u prvom i dvanaestom ciklusu polarizacije, odnosno u duljim vremenima polarizacije za dvanaesti ciklus zabilježen je znatan pad struje (slike 4.5.a-d i 4.8.a). Navedeno ponašanje, uz manje vrijednosti struje kod SDS elektrolita, ukazuje na razlike u procesu raslojavanja u otopinama SDS i SDBS. Naime, interakcije SDS i grafita su slabije i rezultiraju nakupljanjem produkata oksidacije na površini elektrode, što povećava njezin otpor i usporava raslojavanje. Iz vrijednosti katodnih struja ne uočavaju se znatne razlike između prvog i dvanaestog ciklusa kod oba upotrijebljena elektrolita (slike 4.4.e,d, 4.5.e-h, 4.7.c,d i 4.8.b). Može se zaključiti da je proces raslojavanja djelotvorniji u prisustvu SDBS, u odnosu na SDS. To je potvrđeno rezultatima promjene boje otopine nakon raslojavanja iz kojih je vidljiv jači intenzitet obojenosti otopine uz SDBS elektrolit (slika 4.12.). Naime, u strukturi SDBS prisutan je aromatski prsten (slika 2.11a), te uz nepolarne interakcije dolazi i do π - π interakcija između aromatskog prstena i delokaliziranih π elektrona u grafitu. π - π interakcije olakšavaju proces interkalacije i povlačenja grafitne strukture u otopinu. Jasno je da struktura nepolarnog dijela molekule PAT ima veliki utjecaj na interakcije između PAT i grafita, proces interkalacije i djelotvornost elektrokemijskog raslojavanja grafita [134]. Nadalje, očito je kako je raslojavanje djelotvornije kod primjene većih vrijednosti napona (slika 4.13.) jer su osnovni procesi raslojavanja intenzivniji pri većem naponu. Međutim, povećanje napona iznad 3,2 V dovodi do značajnijeg razvoja plinova, što dovodi do raspada elektrode bez procesa raslojavanja.

S ciljem ispitivanja utjecaja pripreme grafitne elektrode na postupak raslojavanja upotrijebljen je komercijalni grafitni štapić (slika 5.3a) i elektroda pripravljena u laboratoriju (slika 5.3b). Obje elektrode izrađene su od prirodnog grafita. Na temelju razlike u intenzitetu boja otopina postignutih nakon raslojavanja elektroda, zaključeno je da djelotvornost raslojavanja ovisi o vrsti elektrode (slika 4.14.). Veći stupanj raslojavanja pokazuje grafitni štapić jer je njegova struktura mnogo kompaktnija, te doprinosi manjem kontaktnom otporu između grafitnih čestica i boljoj električnoj provodnosti elektrode. Kompaktnija struktura grafitnog štapića, u odnosu na elektrodu pripremljenu u laboratoriju, potvrđena je SEM snimkama (slika 4.19.).

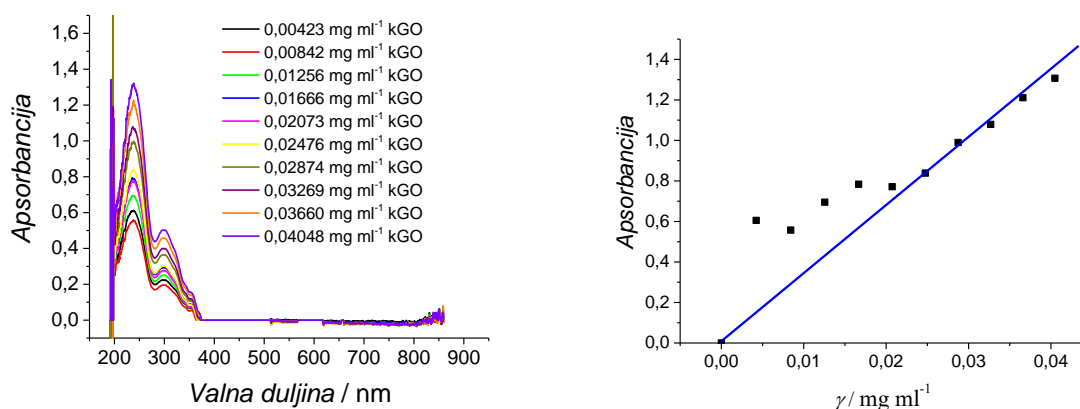
Elektrokemijsko raslojavanje pripremljene grafitne elektrode dodatno je provedeno u otopini SDS zaluženj s 1 mol dm^{-3} NaOH (pH = 12,8). Raslojavanje elektrode provedeno je *Procedurom 2* (slika 4.9.). Na slici 5.6. prikazani su kronoamperometrijski odzivi dobiveni anodnom polarizacijom pripremljene elektrode kod 3,2 V u SDS pri različitim pH vrijednostima otopine (pH=8 i pH=12,8). Veće vrijednosti anodne struje dobivene su kod veće pH vrijednosti otopine, što ukazuje na brže elektrodne procese u lužnatijem mediju. Također, usporedbom struja u prvom i dvanaestom ciklusu polarizacije (slika 4.9) i cikličkih volamograma (slika 4.10.) dobivenih pri pH = 12,8 uočava se drukčije ponašanje u usporedbi s ponašanjem zabilježenim kod niže vrijednosti pH. U otopini SDS pri pH = 12,8 vrijednost anodne struje znatno je manja u dvanaestom ciklusu polarizacije grafita nego u prvom, a struje dobivene metodom cikličke voltametrije se smanjuju nakon polarizacije. To ponašanje se može pripisati smanjenju površine pripremljene elektrode nakon intenzivnog raslojavanja (slika 5.6.). Intenzivnije raslojavanje elektrode posljedica je manje vrijednosti potencijala redoks reakcije razvijanja kisika s porastom pH (slika 4.3., 4.6. i 4.10.) [138].



Slika 5.6. Kronoamperometrijski odziv pripremljene grafitne elektrode pri različitim pH vrijednostima otopine SDS dobiveni *Procedurom 2* pri 3,2 V.

Otopinu dobivenu nakon raslojavanja grafita moguće je ispitati metodom UV/Vis spektrofotometrije [32, 139]. Na UV/Vis spektru (slika 4.15.) dobivenom nakon anodnih i katodnih polarizacija u SDS izražen je apsorpcijski maksimum između 200 i 250 nm, koji odgovara prijelazu $\pi \rightarrow \pi^*$ sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma u grafitnoj strukturi. Kod elektrokemijski dobivenog grafena apsorpcija je pomaknuta prema kraćim valnim duljinama u odnosu na apsorpciju registriranu za kGO [139–141]. Kraće valne duljine ukazuju na veću energiju $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza i manje sp^2 domena u uzorku dobivenom elektrokemijskim

raslojavanjem. Smanjenjem primijenjenog napona apsorpcijski maksimum se pomiče prema većim valnim duljima (slika 4.15.). Može se zaključiti da se kod različitih vrijednosti napona dobivaju produkti različitog stupnja oksidacije, što je u skladu s rezultatima dobivenim u prethodnim istraživanjima [32, 142]. Apсорpcijski maksimum kod većih valnih duljina na 300 nm odgovara $n \rightarrow \pi$ prijelazu karakterističnom za kisikove funkcijske skupine i dokazuje prisustvo kisika u strukturi grafena. Apсорpcijski maksimum javlja se kod kGO, dok za elektrokemijski pripravljene uzorke nije utvrđen. Međutim, za elektrokemijski pripravljene uzorke u širokom području valnih duljina od 270 do 340 nm vidljiva je jaka apsorpcija, što je u prethodnim istraživanjima utvrđeno kod struktura koje sadrže sp^2 veze [141, 143]. UV/Vis spektrofotometrija pokazala se korisnom pri određivanju koncentracije grafitne strukture u otopini. U tu svrhu, snimljeni su UV/Vis spektri za različita razrjeđenja kGO poznate koncentracije (c (kGO) = 4 mg ml⁻¹) (slika 5.7a) na temelju čega je izrađena baždarna krivulja (slika 5.7b).



Slika 5.7. a) UV/Vis spektri dobiveni za različita razrjeđenja kGO poznate koncentracije i b) baždarna krivulja.

Iz baždarne krivulje određena je koncentracija grafena u otopinama dobivenim elektrokemijskim putem pri različitim vrijednostima napona (2,5 - 3,2 V). Rezultati prikazani u tablici 5.1. u skladu su s prethodnim zaključcima vezanim za odnos primijenjenog napona i vrste radne elektrode. Koncentracija produkta raste s povećanjem napona, a veći stupanj raslojavanja postignut je za grafitni štapić u odnosu na pripravljenu elektrodu, što je u skladu sa slikama 4.14. i 5.5. U prethodnim istraživanjima, nakon elektrokemijskog raslojavanja grafita u PAT, dobivena je otopina koja sadrži grafenske listove u koncentraciji od 0,01 do 6,25 mg ml⁻¹ [32], a rezultati iz tablice 5.1. u skladu su s tim vrijednostima. Koncentracija grafenskih

listova, u otopini dobivenoj elektrokemijskim putem uz dodatni tretman u dimetilformamidu, iznosila je od 0,084 do 2,5 mg ml⁻¹ [144]. Potrebno je istaknuti da je koncentracija u ovom radu određena UV/Vis metodom, dok je u drugim radovima [32, 144] određena iz mase izoliranih grafenskih listova.

Tablica 5.1. Koncentracije produkta u otopini elektrolita SDS nakon raslojavanja grafitnog štapića (GŠ) i pripravljene elektrode (GE) pri različitim vrijednostima napona.

| Elektroda | Napon / V | Koncentracija / mg ml⁻¹ | Koncentracija* / mg ml⁻¹ cm⁻² |
|------------------|------------------|---|--|
| GŠ | 2,5 | 0,089 | 0,035 |
| | 2,8 | 0,186 | 0,073 |
| | 3,0 | 0,275 | 0,108 |
| | 3,2 | 0,460 | 0,180 |
| GE | 3,2 | 0,134 | 0,055 |

*Koncentracija normalizirana po površini elektrode

Ramanovom spektroskopijom analiziran je uzorak izoliran iz otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića pri 2,8 V u SDS. Raman spektar (slika 4.16.) pokazuje karakteristične vrpce za grafenske materijale; G (1603 cm⁻¹) i D (1365 cm⁻¹). Vrpca G povezana je s vibracijskim stanjima aromatskih domena, dok je vrpca D povezana s distorzijom aromatskih grafitnih domena i prisutnošću defekata u grafenskoj strukturi [145]. Dobiveni rezultati ukazuju na strukturne defekte u grafenu sintetiziranom elektrokemijskim raslojavanjem.

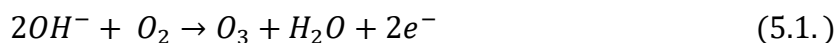
Kako bi se dokazalo sadrži li dobiveni grafen uz strukturne defekte i kisikove funkcijske skupine, produkt izoliran na nitro celuloznom filter papiru ispitan je FTIR spektroskopijom. Na slici 4.17. prikazana su dva FTIR spektra, spektar koji odgovara grafitnoj strukturi na nitro celuloznom filter papiru i spektar čistog filter papira. Tako je moguće odrediti dio spektra koji odgovara izoliranom uzorku. Filter papir s uzorkom pokazuje dodatne apsorpcijske vrpce pri 1724 cm⁻¹, 1545 cm⁻¹, 1175 cm⁻¹ i 1031 cm⁻¹ koje su dokaz prisustva kisikovih funkcijskih skupina u uzorku [146].

Metodom DLS ispitane su otopine dobivene nakon raslojavanja grafitnog štapića pri 2,8 V i 3,2 V, te nakon raslojavanja pripravljene elektrode pri 3,2 V u SDS elektrolitu (slika 4.18.). Iz slika

4.18.a i 4.18.b vidljive su razlike u raspodjeli veličine čestica dobivenih nakon raslojavanja različitih elektroda, pri istoj vrijednosti napona. Otopina dobivena nakon raslojavanja grafitnog štapića uglavnom sadrži čestice malih dimenzija (9 – 11 nm), dok su nakon raslojavanja pripravljene elektrode prisutne čestice nešto većih dimenzija (25 – 60 nm). Navedena razlika nije značajna, a može se objasniti drukčijim postupkom pripreme elektroda. Zabilježene dimenzije čestica odgovaraju dimenzijama grafenskih kvantnih točaka (eng. *graphene quantum dots*, GQD) [147], što je u skladu s istraživanjima koja su pokazala kako elektrokemijsko raslojavanje može biti uspješna metoda sinteze GQD [148]. Nakon raslojavanja grafitnog štapića pri 2,8 V, veličina čestica u otopini kretala se od 200 do 600 nm.

Uzorci izolirani iz SDS otopine nakon raslojavanja grafitnog štapića i pripravljene elektrode pri $\text{pH} = 12,8$ ispitani su AFM metodom (slike 4.20. i 4.21.). Određena je visina GO slojeva od ~ 3 nm. Rezultat ukazuje na nepotpuno raslojavanje uzorka, tj. dobivanje višeslojnog GO i u skladu je s rezultatima dobivenim raslojavanjem grafita u H_2SO_4 ili Na_2SO_4 [31, 40, 48, 149]. Poznato je da monosloj grafena ima debljinu od 0,34 nm [150], dok debljina oksidiranog oblika grafena iznosi oko 1 nm zbog prisustva kisika i hidratacije [151, 152]. Prema Stankovich i sur. [153] debljina za „*suhe*” GO listove iznosi 0,63 nm, a za hidratizirane listove 1,2 nm. Xia i sur. [149] su elektrokemijskom oksidacijom grafita dobili strukturu od nekoliko slojeva (*sandwich-like*) unutar koje su djelomično oksidirani grafenski listovi povezani po dva lista. Debljina jednog dvosloja iznosila je $8 \pm 2 \text{ \AA}$, i u skladu s tim naš se uzorak sastojao od ~ 3 dvoslojne strukture. S druge strane, Yang i sur. [133] dobili su vrijednost od 0,72 nm za jedan sloj, što ukazuje na to da naš uzorak ima ~ 4 sloja. S obzirom na navedeno, teško je uspoređivati dobivene rezultate i procjenjivati broj slojeva jer debljina jednog lista ovisi o stupnju oksidacije. AFM analiza uzorka koji sadrži uglavnom produkte malih dimenzija ($< 100 \text{ nm}$) nije bila uspješna. Usporedbom slika 4.20. i 4.21. jasno je vidljivo kako GO listovi dobiveni pri $\text{pH} = 12,8$ imaju šupljine i zaobljene rubove, dok listove priređene kod nižih pH vrijednosti karakteriziraju oštri rubovi i odsustvo šupljina. Dobivene šupljine mogu nastati za vrijeme anodne oksidacije grafitne elektrode u bazičnom mediju [154]. Naime, Wang i sur. [155] su 2017. godine pokazali kako pri elektrokemijskom raslojavanju grafitne folije u NaOH, pri maloj vrijednosti napona (3 V) dolazi do nastajanja ozona, koji je vrlo snažan oksidans, te pridonosi stvaranju tzv. šupljeg grafena (eng. *holey graphene*, hG). Ako su uvjeti elektrokemijskog raslojavanja takvi da nastane više ozona, u odnosu na količinu kisika i kisikovih slobodnih radikala, vidljiv je snažan oksidacijski efekt ozona i smanjenje udjela kisikovih funkcijskih skupina. Pri tome dolazi do oslobađanja CO_2 i djelomičnog odvajanja te uklanjanja ugljikovih

atoma, što stvara šupljine u strukturi grafena. U literaturi je pokazano kako se hG sastoji od mezo (2 - 50 nm) i mikro pora (< 2 nm) [156], te prema tome naš uzorak GO sadrži uglavnom mezo pore (2 – 3,5 nm). Elektrokemijska reakcija grafitne anode u bazičnom mediju opisana je jednadžbom:



Metodom DLS i AFM je pokazano da su u ovom radu dobivene manje dimenzije listova GO od onih navedenih u literaturi, u kojoj su grafen i GO dobiveni kemijskim [143, 153] i elektrokemijskim [144]. Naši rezultati su potvrđeni UV/Vis spektrofotometrijom; karakteristični apsorpcijski maksimumi pojavljuju kod kraćih valnih duljina, što ukazuje na manje vodljive domene.

Na temelju rezultata jasno je kako se elektrokemijskim raslojavanjem grafitne elektrode uz prisustvo PAT može dobiti otopina koja sadrži grafensku strukturu. Opisana metoda je jednostavna, brza i jeftina, a dobivena otopina se može direktno upotrebljavati kao osnovni elektrolit u sintezi kompozita vodljivi polimer/GO [157]. Treba naglasiti kako je proces elektrokemijskog raslojavanja proveden primjenom malih vrijednosti napona (2,5 – 3,2 V), što znači da je za njegovo odvijanje potrebno utrošiti vrlo male količine energije. Proizvodnja grafena kod većih vrijednosti napona (>10 V) znatno povećava potrošnju energija, a zahtijeva dodatne ultrazvučne tretmane i odgovarajuću opremu [158]. U ovom radu je prvi put izračunana potrošnja energije za proces elektrokemijskog raslojavanja grafita, prema jednadžbi 3.1. U tu svrhu razmatrane su samo SDS otopine poznate koncentracije grafenske strukture. Izračunane vrijednosti potrošnje energije, od 0,038 kWh g⁻¹ do 0,084 kWh g⁻¹, ovisne su o primijenjenom naponu i vrsti elektrode. Potrošnja energija za polarizaciju grafitnog štapića pri različitom naponu, 3,2 V i 2,5 V iznosila je 0,038 kWh g⁻¹ i 0,067 kWh g⁻¹. U slučaju polarizacije različitih elektroda, pri istom naponu od 3,2 V, utvrđena je veća potrošnja energija (0,084 kWh g⁻¹) za pripremljenu elektrodu nego za grafitni štapić (0,038 kWh g⁻¹). Navedeni rezultat se može objasniti većim kontaktnim otporom između čestica grafita pripremljene elektrode. Uzimajući u obzir cijene industrijske struje u prvoj polovici 2020. godine (0,0645 – 0,1781 EUR/kWh) [159] i trenutnu cijenu reduciranog GO (81,63 EUR/g) [160], može se zaključiti kako je elektrokemijsko raslojavanje grafita pri niskim vrijednostima napona visoko isplativ postupak.

5.2. Elektrokemijska sinteza i karakterizacija PEDOT i PPy slojeva

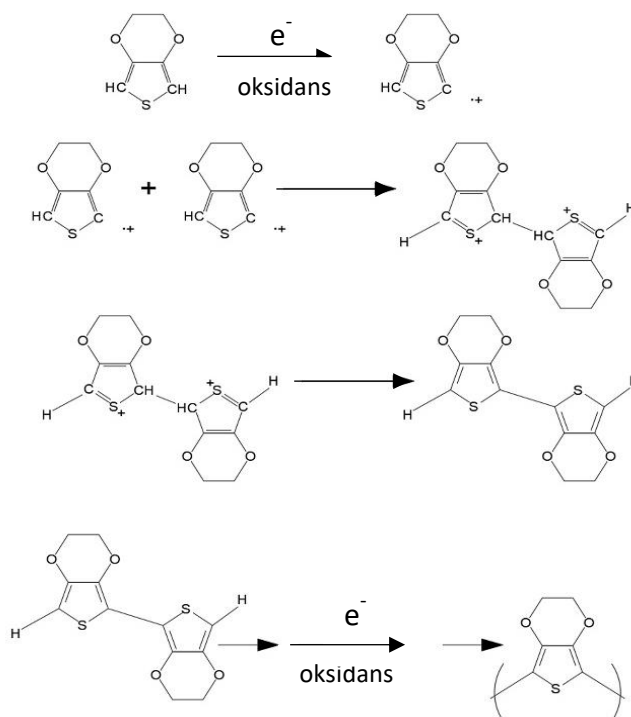
Cilj ovog rada bio je određivanje optimalnih uvjeta sinteze slojeva vodljivih polimera, PEDOT i PPy, za njihovu primjenu u superkondenzatorima. Navedeni polimeri izabrani su iz razloga što je njihova sinteza moguća u vodenim elektrolitima i pri neutralnim pH vrijednostima [161]. Slojevi vodljivih polimera sintetizirani su elektrokemijskim metodama na GC podlozi. GC elektroda je odabrana zbog relativno dobre reproducibilnosti rezultata te dobrih fizikalnih i kemijskih svojstva, kao što su inertnost, veliki raspon potencijala i niska permeabilnost za plinove i tekućine zbog malih pora [162]. S obzirom da je EDOT monomer slabo topiv u vodi ($2,1 \text{ g l}^{-1}$ pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [163] za dobivanje stabilne homogene vodene disperzije upotrijebljena je micelarna otopina PAT (SDS i SDBS) i polielektrolita (PSS). PAT povećavaju topivost EDOT monomera u vodi i smanjuju njegov oksidacijski potencijal E_{ox} [96, 101–105, 164]. Osim toga, slojevi PPy dobiveni uz prisustvo PAT pokazuju poboljšana fizikalna i mehanička svojstva u odnosu na slojeve priređene u uobičajenim elektrolitima [165–167].

Cilj ovog rada također je bio i provesti sintezu PEDOT i PPy iz otopine koja sadrži GO. Očekuje se ugradnja GO u sloj vodljivog polimera, što bi trebalo imati pozitivan utjecati na svojstva polimera. U dosadašnjim istraživanjima pokazano je kako se nešto lošija mehanička stabilnost vodljivih polimera može poboljšati sintezom njihovih kompozita s materijalima na bazi ugljika, kao što su ugljikove nanocijevi ili grafenski materijali [111, 168–170]. Osim toga, ako je GO homogeno dispergirano u sloju vodljivog polimera onda znatno povećava njegovu poroznost, što olakšava proces izmjene iona i poboljšava reverzibilnost redoks reakcije [109, 157]. Dodatno, hidrofilni karakter GO može povećati vlažnost priređenog kompozita i tako pozitivno utjecati na njegova svojstva u vodenim elektrolitima [171]. Dobiveni slojevi ispitani su metodama CV, EIS, UV/Vis spektrofotometrijom i SEM metodom. Elektrokemijska ispitivanja PEDOT slojeva provedena su u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, a PPy u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini Na_2SO_4 . Navedeni elektroliti odabrani su na temelju informacija iz literature [109, 157, 161, 172, 173].

5.2.1. PEDOT slojevi

PEDOT slojevi dobiveni metodom CV

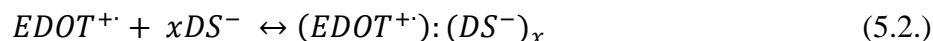
Sinteza PEDOT slojeva provedena je iz otopina SDS/EDOT i SDBS/EDOT metodama CV, CP i CA. Na slikama 4.22. i 4.23. prikazani su ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom 1. i 10. ciklusa sinteze PEDOT sloja pri različitim konačnim potencijalima, 0,9 V (PEDOT10-1), 1,0 V (PEDOT10-2), 1,2 V (PEDOT10-3). Tijekom sinteza dobiven je porast anodne struje pri vrijednosti potencijala od $\sim 0,76$ V koji se pripisuje oksidaciji monomera. Nakon oksidacije monomera dolazi do radikal kationske polimerizacije i taloženja vodljivog polimera na površini elektrode. Slika 5.8. prikazuje mehanizam polimerizacije EDOT monomera gdje u prvom koraku oksidacijom monomera nastaje EDOT radikal kation. Dva radikal kationa reagiraju, nastaje dimer dikation, te se posljedično formira dimer. Proces dimerizacije stabiliziran je deprotonacijom. Daljnjom oksidacijom dimera, ponavljanjem procesa vezanja radikala i deprotonacije dolazi do propagacije lanca polimera [173].



Slika 5.8. Shematski prikaz polimerizacije EDOT monomera.

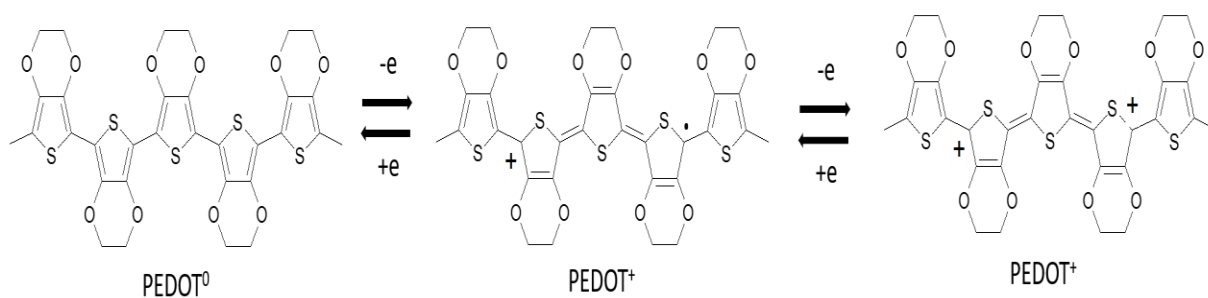
Vrijednost potencijala od 0,76 V manja je u odnosu na vrijednost oksidacijskog potencijala EDOT monomera u vodenom mediju bez prisustva PAT ($E_{ox} = 0,865$ vs. ZKE [101, 102]). Može se zaključiti kako prisustvo SDS i SDBS u otopini za sintezu utječe na potencijal

oksidacije monomera. Sackmeche i sur. [102] potvrdili su da porastom koncentracije PAT do kritične micelarne koncentracije (eng. *critical micelle concentration*, CMC) dolazi do pada oksidacijskog potencijala EDOT monomera, zbog elektrostatske interakcije između radikal-kation EDOT^{•+} i aniona PAT (dodecil sulfat DS⁻ ili dodecilbenzen sulfonat DBS⁻), uslijed čega se formira pseudokompleks prema jednadžbi:



Naime, iz literature je poznato da se može očekivati promjena formalnog potencijala, ako jedan oblik redoks para neke organske molekule ulazi u interakciju s medijem [174–176]. U ovom radu upotrijebljena je koncentracija PAT iznad CMC, pri čemu se u otopini stvaraju asocirani molekularni oblici koloidne veličine tzv. micle [177]. S obzirom da se u prisustvu micela dobiva manja vrijednost E_{ox} monomera u odnosu na vrijednosti dobivene bez PAT može se zaključiti da između micela i jednog oblika redoks para EDOT/EDOT^{•+} postoje specifične interakcije. Nasybulin i sur. [101] pokazali su da kationske PAT utječu na E_{ox} drukčije od anionskih. Radikal-kation EDOT^{•+} i kation PAT se elektrostatski odbijaju, time EDOT^{•+} nije stabiliziran, a potencijal oksidacije EDOT monomera se povećava. Iz navedenog je jasno da ne samo koncentracija, nego i naboj PAT, utječe na stabilizaciju oksidirane monomerne jedinice [178].

Iz cikličkih voltamograma prikazanim na slikama 4.22. i 4.23. uočeno je kako su u slučaju PEDOT10-3 sloja struje oksidacije manje u zadnjem ciklusu, nego u prvom. Dakle, porastom broja ciklusa sinteze dolazi do porasta otpora u sustavu. Za slojeve PEDOT10-2 i PEDOT10-3 struje su u širokom području potencijala, od -0,5 V do 0,7 V, veće u 10. nego u 1. ciklusu. Ovo je dokaz formiranja sloja vodljivog polimera na površini elektrode. Kod sloja PEDOT10-1 polimer najvjerojatnije nije istaložen, ili su istaložene vrlo male količine, jer nema značajnije razlike u strujama između 1. i 10. ciklusa. Struja dobivena u širokom području potencijala posljedica je redoks reakcije PEDOT sloja prikazane na slici 5.9.



Slika 5.9. Redoks reakcije PEDOT vodljivog polimera.

Elektrode s polimernim slojevima ispitane su metodom CV u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl. Polarizacija elektroda provedena je u rasponu potencijala od $-0,5 \text{ V}$ do $0,5 \text{ V}$ [157] jer pri vrijednostima potencijala većim od $0,5 \text{ V}$, u odsutnosti monomera, može doći do ireverzibilne oksidacije vodljivog polimera. Pri tome dolazi do negativnih promjena u elektrokemijskim i morfološkim svojstvima materijala. Tijekom ireverzibilne oksidacije dolazi do djelomičnog pucanja lanaca vodljivog polimera i stvaranja kristalnih područja u strukturi, što može dovesti do djelomičnog ili potpunog odvajanja sloja vodljivog polimera od elektrodne površine. Oksidativna razgradnja PEDOT sloja detaljno je proučavana metodama CV, EIS i elektronskom spinskom rezonancijom (ESR) [179–182].

Iz dobivenih cikličkih voltamograma zaključeno je da većina ispitanih slojeva pokazuje konstantnu struju s promjenom potencijala, što ukazuje na dobra pseudokapacitivna svojstva i dobru reverzibilnost (slike 4.24. i 4.25.). Takvo ponašanje odlika je materijala koji su kandidati za primjenu u superkondenzatorima. Porastom konačnog potencijala sinteze ($0,9 \text{ V} > 1,0 \text{ V} > 1,2 \text{ V}$) raste brzina polimerizacije, ali iznad određene vrijednosti, brzina se ponovno smanjuje, što je posljedica ireverzibilne oksidacije polimera. Tako su za sloj PEDOT10-3 pri $E_{kon} = 1,2 \text{ V}$ postignute najmanje vrijednosti struje i najmanji stupanj reverzibilnosti, a za sloj PEDOT10-2 pri $E_{kon} = 1,0 \text{ V}$ najveće struje i najveći stupanj reverzibilnosti.

Pri $E_{kon} = 1,0 \text{ V}$ provedeno je dodatnih deset ciklusa sinteze (PEDOT20-2). Kod ovog sloja (slika 4.24b) struje dodatno rastu i izražen je reverzibilni anodni strujni vrh. Poznato je da se reverzibilnost sustava smanjuje porastom struje, odnosno porastom debljine polimernog sloja, jer je otežana difuzija protuiona unutar vodljivog polimera. Međutim, za sloj PEDOT20-2 dobiveno je reverzibilno ponašanje. Visok stupanj reverzibilnosti sloja vodljivog polimera vidljiv je kada se anodni i katodni dio cikličkog voltamograma odnose kao predmet i zrcalna slika. Iz vrijednosti struja zabilježenih tijekom ispitivanja navedenih slojeva može se zaključiti kako je sinteza uz prisustvo SDBS sporija od sinteze uz SDS (slike 4.24. i 4.25.). Zbog toga je u daljnjem radu upotrijebljena samo otopina SDS. Struktura SDBS i SDS je slična (slika 2.11), međutim benzenov prsten na ugljikovodičnom lancu bitno mijenja utjecaj PAT na rast polimernog sloja. Navedeno zapažanje detaljno je objašnjeno u nastavku rasprave.

PEDOT slojevi dobiveni metodom CP

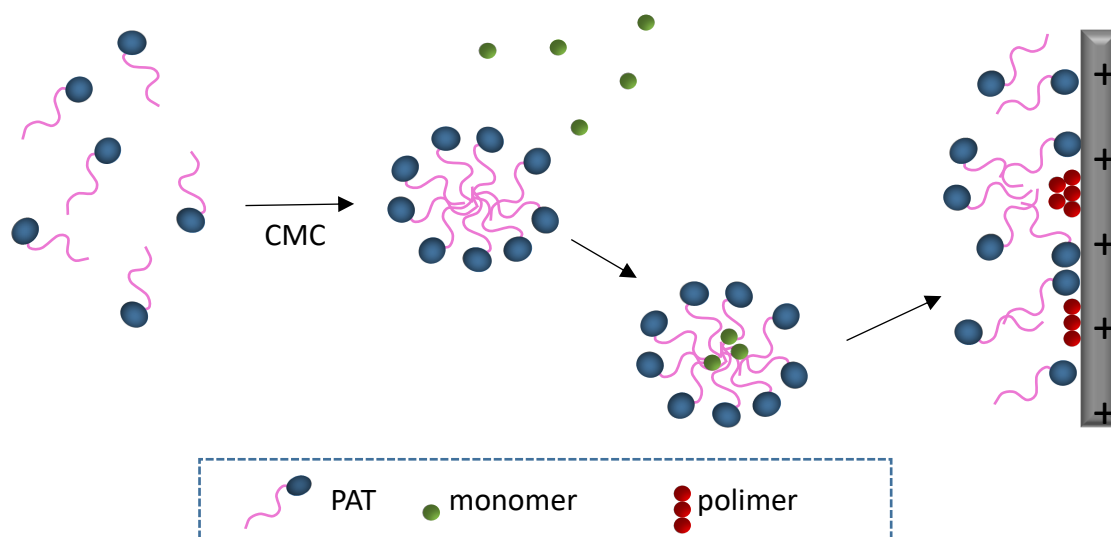
Sinteza PEDOT sloja metodom CP provedena je pri različitim vrijednostima struje iz otopina s različitim koncentracijama EDOT monomera, $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (PEDOT-CE1) i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ (PEDOT-CE2) tijekom 250 s. Kao PAT upotrijebljena je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina SDS. U početku polarizacije potencijal naglo raste na vrijednosti između 0,84 i 0,92 V (slika 4.26.). Nakon toga, uspostavlja se konstantan potencijal kod kojeg se odvija oksidacija monomera, te dolazi do taloženja vodljivog polimera na površini elektrode. Vrijednost potencijala ovisi o vrijednosti primijenjene struje i koncentraciji monomera. Veći potencijali postignuti su uz veće vrijednosti struje i manju koncentraciju EDOT monomera te se pri ovim uvjetima reakcija odvija uz veće prenapone. Uz manju koncentraciju monomera ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) pri najvećoj vrijednosti struje (0,08 mA) (slika 4.26a) u sedamdesetj sekundi dolazi do naglog porasta potencijala radne elektrode. Iz navedenog se može zaključiti da je sav monomer uz površinu elektrode iscrpljen te da njegova koncentracija na površini elektrode pada na nulu. Priređeni slojevi ispitani su metodom CV (slika 4.27.) koja ukazuje da s porastom struje sinteze i koncentracije monomera rastu struje odziva [183].

PEDOT slojevi dobiveni metodom CA

Na temelju potencijala zabilježenih metodom CP (slika 4.26.) i elektrokemijskog odziva slojeva (slika 4.27.) odabrani su optimalni potencijali i koncentracija EDOT monomera za pripremu polimernih slojeva metodom CA. Cilj je bio dobiti slojeve dobrih pseudokapacitivnih svojstava. Sinteza PEDOT sloja provedena je polarizacijom elektrode pri konstantnom potencijalu od 0,88 V, 0,90 V ili 1,0 V uz koncentraciju EDOT monomera $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$. Koncentracija SDS iznosila je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ili $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Zabilježeni kronoamperometrijski odzivi (slika 4.28.) pokazuju početni nagli porast vrijednosti struje zbog nabijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Nakon naglog porasta, vrijednost struje znatno pada, što je uobičajeno za difuzijski kontrolirane procese, a potom se pad usporava ili dolazi do blagog porasta struje. Porast struje ukazuje na proces polimerizacije i povećanje broja aktivnih mjesta na površini elektrode, što ubrzava polimerizaciju [184]. Za navedene slojeve zabilježeni su i strujni vrhovi karakteristični za nukleaciju koja je posljedica formiranja nove faze na površini elektrode [185, 186]. Veće vrijednosti struje tijekom sinteze dobivene su pri većoj vrijednosti potencijala, što ukazuje na veću količinu istaloženog vodljivog polimera. Ispitivanjem slojeva sintetiziranih pri 0,88 V i 0,90 V (slika 4.29a) metodom CV dobivene su konstantne struje s

promjenom potencijala. Kod sinteze sloja pri potencijalu od 1,00 V formiran je strujni vrh, te se može zaključiti da je došlo do narušavanja dobrih pseudokapacitivnih svojstava. Konstantan pad struje tijekom sinteze ovog sloja (slika 4.28a), što nije zabilježeno kod ostalih slojeva, ukazuje na činjenicu da se razlikuje od ostalih. Dobiveni rezultati ukazuju da će dobra pseudokapacitivna svojstva pokazati slojevi priređeni pri potencijalima manjim od 1 V.

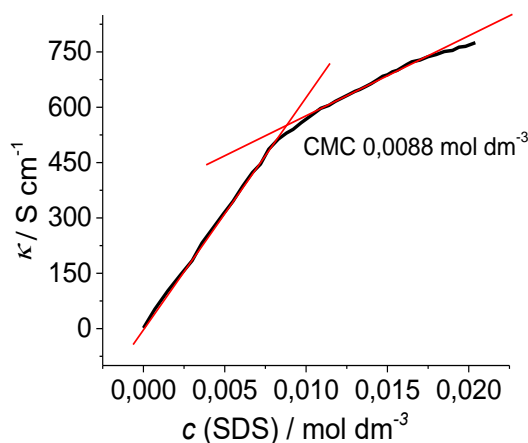
Koncentracija PAT bitan je čimbenik za osiguranje dovoljne količine EDOT monomera potrebne za rast polimernih lanaca [187]. Starbird i sur. [188] utvrdili su kako je micelarna struktura PAT nužna za disperziju i stabilizaciju EDOT monomera. Pri CMC pojedinačne molekule PAT spontano se povezuju u micelle, gdje se u vodenoj otopini ugljikovodični lanci orijentiraju prema unutrašnjosti micelle, a hidrofilni, nabijeni dijelovi molekule prema otopini [177]. Unutar hidrofobnog dijela micelle dolazi do ugradnje EDOT monomera, što rezultira povećanjem njegove topivosti [106]. Interakcijom hidrofilnog dijela micelle s površinom elektrode micela se destabilizira tj. oslobađa se EDOT monomera koji podliježe procesu polimerizacije na površini elektrode (slika 5.10.).



Slika 5.10. Shematski prikaz nastajanja micela pri CMC, ugradnja EDOT monomera u hidrofobnu jezgru micelle, destabilizacija micelle, oslobađanje monomera i njegova polimerizacija na površini elektrode.

U ovom radu određena je CMC od SDS. Postoji više metoda kojima je to moguće utvrditi, a najčešće se prati osmotski tlak, površinska napetost ili električna provodnost ovisno o koncentraciji. U području koncentracija gdje se formiraju micelle, dolazi i do naglih promjena navedenih svojstava. Na slici 5.11. prikazana je ovisnost električne provodnosti o koncentraciji

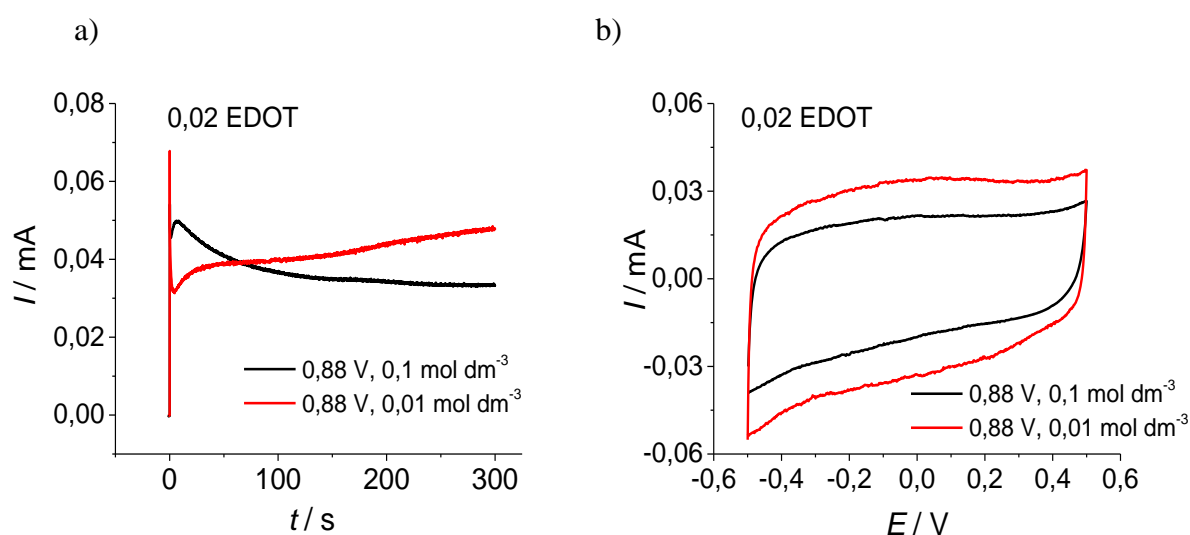
SDS. Iz dobivenog grafa određena je CMC (SDS) iznosa $0,0088 \text{ mol dm}^{-3}$. Navedena vrijednost u skladu je s literaturnim podacima [189]. SDS micelle su u području koncentracije od $0,0088 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ sferičnog oblika, a povećanjem koncentracije PAT u otopini prelaze u elipsoidni i štapičasti oblik [177].



Slika 5.11. Određivanje CMC (SDS) na temelju ovisnosti električne provodnosti o koncentraciji SDS.

Prethodno je navedeno kako SDBS ima drugačiji utjecaj na rast sloja vodljivog polimera od SDS. Treba naglasiti kako je upotrijebljena koncentracija od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDBS i SDS veća od CMC za obje PAT ($\text{CMC}(\text{SDBS}) = 0,0012 \text{ mol dm}^{-3}$). To znači da su u otopini za sintezu u oba slučaja prisutne micelle. Agregacijski broj N je broj molekula PAT u miceli i za SDS iznosi 62, a za SDBS 51 [190]. Povećanjem njegove vrijednosti smanjuje se koncentracija micela, no nastaju micelle s većim volumenom micelarne jezgre koje imaju veći stupanj solubilizacije hidrofobnih tvari [191]. Prema tome, SDS molekule formiraju veće micelle od SDBS te mogu smjestiti više EDOT monomer, što povoljno utječe na brzinu polimerizacije [192]. Tome u prilog idu i istraživanja F. Palazzesi i sur. [193] koji su analizom konformacijskih i dinamičkih svojstava lanaca pokazali da su SDS micelle fleksibilnije od SDBS. Dakle, u prisustvu SDS micela lakša je interkalacija i deinterkalacija monomera u micelarnu jezgru te brža polimerizacija. Struktura SDBS micela je kompaktnija, što je posljedica π - π interakcija aromatskih prstenova. Kako bi se odredila optimalna koncentracija PAT za sintezu PEDOT sloja, uspoređeni su strujni tranzijenti i ciklički voltamogrami zabilježeni iz otopina različitih koncentracija SDS, a većih od CMC. Strujni tranzijenti (slika 5.12a) ukazuju na brži proces nukleacije uz veću koncentraciju SDS ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$), dok je uz manju koncentraciju SDS ($0,01$

mol dm⁻³), nukleacijski proces spor. Brzina nukleacije se procjenjuje iz položaja strujnog maksimuma koji je za 0,1 mol dm⁻³ SDS zabilježen kod 5 s, dok se za 0,01 mol dm⁻³ SDS strujni maksimum ne ističe jasno, ali je očito da se nukleacijski proces odvija kod većih vremena. U 0,1 mol dm⁻³ SDS očekuje se veća koncentracija micela te će unutar jedne micelle biti ugrađen manji broj EDOT monomera [194, 195]. Ove micelle će lakše difundirati do površine elektrode, što im osigurava brz nukleacijski proces. U 0,01 mol dm⁻³ SDS nukleacijski proces je sporiji, a posljedica toga je porozniji sloj s većim brojem aktivnih mjesta za njegov rast. Zbog toga u otopini manje koncentracije SDS sloj raste brže. Kao posljedica različite brzine rasta sloja dobivene su i različite morfologije PEDOT slojeva (slika 4.36.). Odzivi cikličkih voltamograma (slika 5.12b) su reverzibilni, no u slučaju manje koncentracije SDS zabilježene su veće struje, što je očekivano jer su i tijekom sinteze sloja dobivene veće struje (slika 5.12a).



Slika 5.12. a) Kronoamperometrijski odzivi i b) ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze slojeva PEDOT iz 0,1 mol dm⁻³ i 0,01 mol dm⁻³ otopina SDS tijekom 300 s pri 0,88 V. $c(\text{EDOT}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$.

Optimalno trajanje sinteze određeno je sintezom PEDOT slojeva uz različito vrijeme (400 – 1200 s) iz otopine SDS/EDOT. Koncentracija SDS iznosila je 0,01 mol dm⁻³. Povećanjem vremena sinteze taloži se više polimera, ali uz narušavanje pseudokapacitivnih svojstava (slika 4.30.), što je utvrđeno kod slojeva dobivenih tijekom 800 i 1200 s koje karakterizira smanjena reverzibilnost. Sinteza slojeva u vremenu >1200 s nije bila moguća. Vizualnim pregledom površine elektrode utvrđeno je kako dolazi do pucanja slojeva i njihovog odvajanja od površine elektrode.

Optimalni uvjeti sinteze PEDOT sloja

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se primjenom elektrokemijskih metoda CV, CP i CA mogu uspješno sintetizirati PEDOT slojevi uz prisustvo PAT. Brzina polimerizacije ovisi o potencijalu, koncentraciji PAT i koncentraciji monomera. Posebnu pažnju treba posvetiti odabiru potencijala pri kojem će se provoditi polarizacija. Potencijal polarizacije za 0,01 mol dm⁻³ otopinu SDS ne smije biti veći od 1,00 V jer bi došlo do ireverzibilne oksidacije polimera i narušavanja strukture PEDOT sloja. U daljnjem radu za sintezu polimera upotrijebljena je metoda CA. Rezultati su pokazali da se dobra pseudokapacitivna svojstva PEDOT slojeva postižu primjenom potencijala u rasponu vrijednosti od 0,94 do 1,00 V, te pri trajanju sinteze do 600 s. Zaključeno je kako je optimalna koncentracija EDOT monomera 0,02 mol dm⁻³, a SDS 0,01 mol dm⁻³.

5.2.2. PEDOT slojevi uz dodatak GO

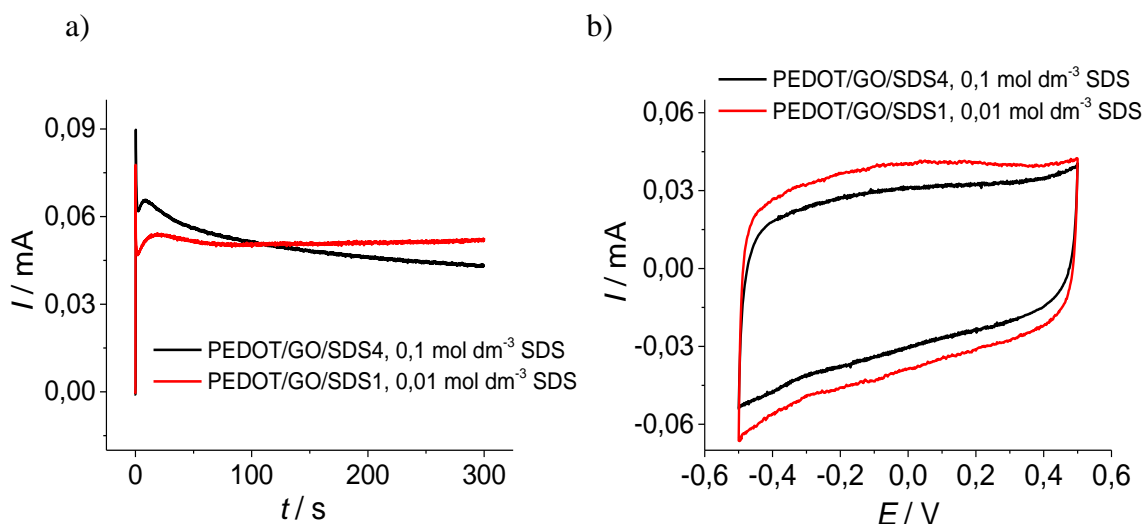
Sinteza kompozita PEDOT/GO provedena je iz otopine koja je sadržavala 1 mg ml⁻¹ GO i 0,02 mol dm⁻³ EDOT monomer, a sinteza kompozita PEDOT/GO/SDS iz iste otopine uz dodatak 0,01 mol dm⁻³ ili 0,1 mol dm⁻³ SDS. Slojevi su sintetizirani pri različitim vrijednostima potencijala (0,88 – 1,1 V). Pri sintezi vodljivog polimera upotrijebljena je otopina kemijski priređenog GO (kGO), a ne otopina GO dobivena elektrokemijskim postupkom. Na temelju preliminarnih ispitivanja došlo se do zaključka kako je jednostavnije pratiti ugradnju GO u strukturu vodljivog polimera ako se primjeni kGO. Ukoliko u otopini za sintezu nisu prisutne PAT, GO će kompenzirati pozitivan naboj na lancu polimera te će preuzeti ulogu protuiona [109]. S obzirom da je u ovom radu uspješno provedena sinteza PEDOT sloja iz otopine GO bez PAT, potvrđeno je da GO može preuzeti ulogu protuiona. Pri tome je dobiven izrazito kompaktan sloj s naborima karakterističnim za GO (slika 4.36b). Ako je u otopini za sintezu uz GO prisutan PAT, funkciju glavnog protuiona preuzeti će PAT, s obzirom na manje dimenzije i bolju pokretljivost od GO. Ipak, pri navedenim uvjetima određeni udio GO će imati ulogu protuiona i biti ugrađen u sloj vodljivog polimera. Dokaz za to je SEM snimka (slika 4.36c i d.) gdje se u sloju PEDOT/GO/SDS uočava prisutnost GO.

Iz kronoamperometrijskih odziva dobivenih tijekom sinteze oba kompozitna sloja, PEDOT/GO i PEDOT/GO/SDS (slika 4.31.), vidljivo je kako pri polarizaciji na samom početku sinteze dolazi do naglog porasta struje, nakon čega njena vrijednost znatno pada, što odgovara nabijanju elektrokemijskog dvosloja. Zatim, za sloj PEDOT/GO struja kontinuirano raste. Kod

sloja PEDOT/GO/SDS formira se maksimum karakterističan za nukleaciju. Nakon nukleacijskog procesa uz manju koncentraciju SDS, $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 4.31b) struja raste, dok uz veću koncentraciju, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, struja pada (slika 4.31c). Dobiveno ponašanje u skladu je s ponašanjem zabilježenim za otopine bez GO i ukazuje da uz manju koncentraciju SDS broj aktivnih mjesta za rast polimera raste s vremenom, što nije uočeno uz veću koncentraciju SDS. U prisustvu GO (slika 4.36.) dobivena je kompaktnija morfologija te se očekuje da je smanjen broj aktivnih mjesta u odnosu na čisti PEDOT. Osim toga, GO u otopini usporava difuziju monomera do površine elektrode, što utječe na brzinu polimerizacije [161, 196, 197], a loša električna provodnost GO smanjuje električnu provodnost polimernog sloja, što također usporava sintezu.

Porastom potencijala sinteze, za sva tri kompozitna sloja, raste vrijednost struje. Ciklički voltamogrami za slojeve PEDOT/GO i PEDOT/GO/SDS dobiveni uz veću koncentraciju SDS (slika 4.32 a i c) pokazuju kako su manje struje dobivene tijekom sinteze pri potencijalu od 1,1 V nego pri 1,04 V, što se objašnjava ireverzibilnom oksidacijom polimera. Kod navedenih slojeva uočava se narušavanje pseudokapacitivnih svojstava (slika 4.33.). U slučaju sinteze PEDOT/GO/SDS sloja sintetiziranog uz manju koncentraciju SDS (slika 4.32b) nije zabilježeno narušavanje kapacitivnih svojstava pri većim brzinama. Razlog tome je sporiji nukleacijski proces koji dovodi do poroznije strukture. U slučaju PEDOT/GO sloja teško je uspoređivati brzinu nukleacije jer se nukleacijski vrhovi ne uočavaju. Međutim, svojstva sloja dobivenog u prisustvu GO bez dodatka SDS biti će drugačija, što je potvrđeno morfološkom analizom (slika 4.36.).

Promatranjem strujnih tranzijenata i cikličkih voltamograma (slika 5.13.) zabilježenih tijekom sinteze PEDOT/GO/SDS sloja iz otopina različitih koncentracija SDS, dolazi se do istih zaključaka kao za PEDOT sloj (slika 5.12.), odnosno optimalna vrijednost koncentracije SDS iznosi $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Tome u prilog idu i EIS rezultati (slika 4.33.). Oba sloja pokazuju kapacitivno ponašanje, a realna komponenta impedancije se znatno mijenja za sloj dobiven uz veću koncentraciju SDS. Kod ovog sloja u Nyquistovom prikazu polukrug u području visokih frekvencija ukazuje na dodatne otpore.



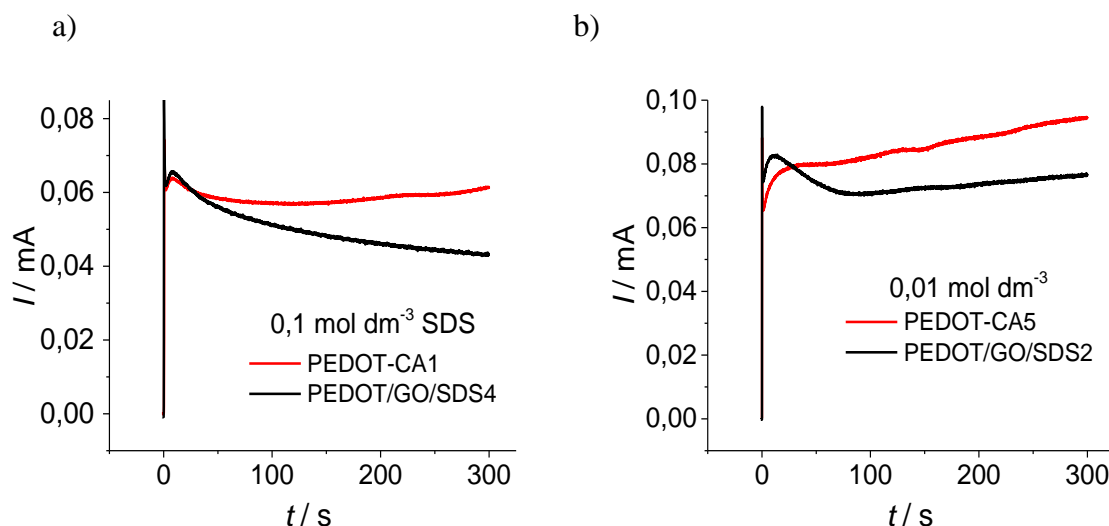
Slika 5.13. a) Kronoamperometrijski odzivi i c) ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze slojeva PEDOT/GO/SDS iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS tijekom 300 s pri $0,88 \text{ V}$. $c(\text{EDOT}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{GO}) = 1 \text{ mg ml}^{-1}$.

Sinteza sloja PEDOT/GO/SDS provedena je u vremenima od 400 do 2000 s iz otopine manje koncentracije SDS. Iz cikličkih voltamograma (slika 4.34.) dobivena su slična zapažanja kao u slučaju sinteze PEDOT/SDS sloja (slika 4.30.). Povećanjem vremena trajanja sinteze dobiva se veća količina istaloženog polimera, ali slojevi sintetizirani tijekom vremena $>600 \text{ s}$ pokazuju narušena pseudokapacitivna svojstva. Sinteza slojeva u trajanju $>2000 \text{ s}$ nije bila moguća zbog pucanja sloja na površini elektrode.

Optimalni uvjeti sinteze PEDOT sloja uz GO

Optimalna vrijednost potencijala za dobivanje PEDOT/GO sloja je $1,00 \text{ V}$, a za PEDOT/GO/SDS u rasponu vrijednosti od $0,94$ do $1,04 \text{ V}$ te uz $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS. Slojevi dobrih kapacitivnih svojstava dobivaju se do 600 s trajanja sinteze. Usporedbom strujnih tranzijenta slojeva PEDOT/SDS i PEDOT/GO/SDS dobivenih pri istim uvjetima moguće je utvrditi utjecaj GO na sintezu PEDOT sloja (slika 5.14.). Rezultati ukazuju na sporiju polimerizaciju i drugačiju morfologiju sloja (slika 4.36.) ukoliko je u otopini za sintezu prisutan GO. U prisustvu GO zabilježene su veće struje nukleacije (slika 5.14.). Naime, u ovim otopinama dio monomera veže se na GO, a što je manja koncentracija SDS veći je udio monomera vezanog na GO. Očito je da GO ubrzava nukleacijski proces, time povećava

kompaktnost sloja i usporava njegov rast. Interkalacija GO u strukturu vodljivog polimera moguća je zbog njegovog anionskog karaktera [171, 198], ali s obzirom da GO nije vodljiv smanjuje se provodnost sloja i brzina polimerizacije. Uz prisustvo GO očekivalo se dobivanje poroznijeg sloja [109, 157], no iz SEM prikaza na slici 4.36. vidi se da je PEDOT/GO/SDS sloj kompaktniji od PEDOT/SDS.



Slika 5.14. Kronoamperometrijski odzivi dobiveni za slojeve PEDOT i PEDOT/GO/SDS priređenim uz a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i b) $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS.

5.2.3. PEDOT slojevi iz otopine PSS

PEDOT slojevi sintetizirani su uz prisustvo anionskog polielektrolita, PSS (slika 4.37.). Sinteza slojeva, sa i bez GO, provedena je metodama CP i CA. Iz dobivenih rezultata određena je optimalna koncentracija PSS kao i vrijednost potencijala za sintezu slojeva koji će se kasnije primijeniti kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Slojevi su priređeni iz otopine koja je sadržavala $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT monomer i 1 mg ml^{-1} GO. Sinteza PEDOT slojeva prvo je provedena metodom CP uz konstantnu struju od $0,03 \text{ mA}$ iz otopina PSS različitih koncentracija, $0,001$, $0,01$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Navedene koncentracije su iznad CMC (NaPSS ; $M_w \sim 70 \text{ kDa} = 0,000228 \text{ mol dm}^{-3}$) [188]. Iz potenciometrijskog odziva (slika 4.37.) vidljivo je kako je najveća vrijednost potencijala dobivena za $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu PSS. Kod ove koncentracije smanjuje se topivost EDOT monomera i vodljivost otopine, te je sintezu nužno provoditi uz veće prenapone, što nije povoljno. U otopinama u kojima je koncentracija PSS iznosila $0,01$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ dobivena je identična vrijednost potencijala ($0,84 \text{ V}$), te je za daljnji eksperimentalni rad odabrana koncentracija PSS od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Za sintezu PEDOT sloja na

temelju prikaza na slici 4.37. odabrane su vrijednosti potencijala: 0,84, 1,0 i 1,2 V. Slojevi su sintetizirani iz otopine koja je sadržavala 0,01 mol dm⁻³ PSS i 0,02 mol dm⁻³ EDOT tijekom 300 s (PEDOT-CA7, PEDOT-CA8 i PEDOT-CA9). Iz strujnih tranzijenata dobivenih anodnom polarizacijom radne elektrode (slika 4.38.) uočava se kako za sve slojeve na samom početku dolazi do naglog porasta vrijednosti struje uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja, nakon čega struja za slojeve PEDOT-CA7 i PEDOT-CA8 polako raste, dok za sloj PEDOT-CA9 pada. Može se zaključiti da kod PEDOT-CA7 i PEDOT-CA8 slojeva dolazi do porasta broja aktivnih mjesta na površini elektrode i bržeg procesa polimerizacije. Strujni vrh karakterističan za nukleacijski proces nije uočen, a pretpostavlja se da se struje nukleacije preklapaju sa strujama rasta polimernih lanaca. Kod sloja PEDOT-CA9 zabilježen je nukleacijski vrh koji ukazuje na nastajanje kompaktnog sloja, što za posljedicu ima usporen rast sloja te pad kronoamperometrijske struje u vremenu. Da je sloj PEDOT-CA9 kompaktan vidljivo je sa slike 4.39. gdje je zabilježeno smanjenje njegove aktivnosti pri potencijalima negativnijim od -200 mV te narušena pseudokapacitivna svojstva. Slojevi PEDOT-CA7 i PEDOT-CA8 pokazuju konstantnu struju s promjenom potencijala.

PEDOT-CA8 sloj priređen je za različita vremena sinteze (300 – 2500 s) jer su kod njega zabilježene najveće struje i dobra reverzibilnost. Ciklički voltamogrami (slika 4.40.) pokazuju da porastom vremena sinteze, rastu struje tj. količina istaloženog polimera. Dobivene su konstantne vrijednosti struja u ispitivanom području potencijala. PEDOT-CA8 slojevi sintetizirani tijekom različitih vremena ispitani su pri različitim brzinama promjene potencijala (slika 4.41.). Utvrđeno je kako se reverzibilnost sustava smanjuje s povećanjem brzine polarizacije kod slojeva koji su sintetizirani tijekom duljeg vremena (2100 i 2500 s), te da samo sloj sintetiziran tijekom 300 s zadržava visok stupanj reverzibilnosti kod svih brzina. S obzirom na dobivene rezultate, može se zaključiti kako slojevi sintetizirani od 300 do 600 s pokazuju dobru reverzibilnost sustava i dobra pseudokapacitivna svojstva. Slojevi sintetizirani tijekom dulje sinteze imaju znatno smanjen stupanj reverzibilnosti.

Optimalni uvjeti sinteze PEDOT sloja iz PSS

Na temelju dobivenih rezultata, zaključeno je kako se sinteza PEDOT sloja iz otopine PSS koncentracije 0,01 mol dm⁻³ uspješno odvija pri potencijalu od 1,00 V. Pri ovom potencijalu dobivena je najveća vrijednost struje u cikličkom voltamogramu i sloj koji pokazuje dobra pseudokapacitivna svojstva. Optimalno trajanje sinteze je do 600 s.

5.2.4. PEDOT slojevi iz otopine PSS uz dodatak GO

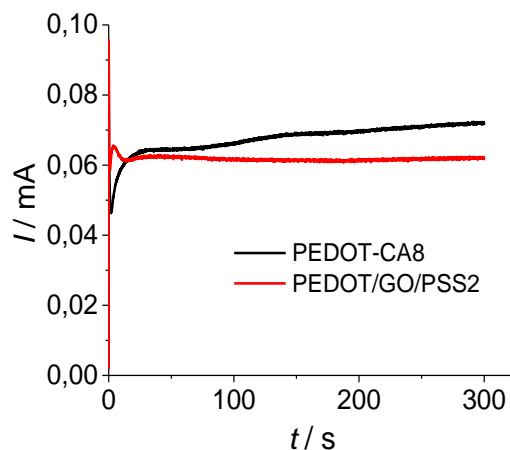
Nakon određivanja optimalnih uvjeta sinteze za PEDOT sloj iz otopine PSS odredili su se i uvjeti pri kojima će se dobiti PEDOT/GO/PSS sloj najboljih karakteristika. Provedena je sinteza uz konstantnu struju od 0,04 mA. Potenciometrijski odziv (slika 4.42.) pokazuje konstantnu vrijednost potencijala (0,97 V) u vremenu, stoga su za sintezu metodom CA odabrani potencijali: 0,97, 1,0 i 1,04. Dobiveni strujni tranzijenati (slika 4.43.) pokazuju, kako za sva tri slučaja, dolazi do formiranja karakterističnih strujnih maksimuma koji odgovaraju procesu nukleacije sloja na površini elektrode. Može se zaključiti da je nukleacija brža kod sinteze PEDOT sloja uz dodataka GO, što je u skladu s rezultatima dobivenim u SDS otopini. Međutim, razlike u odzivu sloja PEDOT/PSS i PEDOT/GO/PSS manje su od onih kod SDS otopine. To navodi na zaključak da je u PSS otopini manji utjecaj GO na strukturu sloja. Ovo ponašanje se može objasniti većim dimenzijama PSS i drugačijim konformacijama lanaca PSS u odnosu na SDS, što ima utjecaj na kompetitivan proces vezanja monomera za GO i daljnji tijek polimerizacije.

Ciklički voltamogram na slici 4.44. ukazuje na to da odziv sloja sintetiziran pri 1,04 V pokazuje najveću vrijednost struje, uz blago odstupanje u reverzibilnosti u odnosu na sloj dobiven pri 1,0 V. Na temelju cikličkih voltamograma prikazanim na slici 4.45. može se zaključiti da je optimalno vrijeme trajanja sinteze od 300 do 600 s. Kod slojeva sintetiziranih tijekom duljih vremena dolazi do narušavanja pseudokapacitivnih svojstava.

Optimalni uvjeti sinteze PEDOT sloja iz PSS uz dodatak GO

Za dobivanje PEDOT kompozitnih slojeva priređenih iz otopine PSS koje karakteriziraju dobra pseudokapacitivna svojstva kao optimalni potencijal sinteze odabrana je vrijednost od 1,0 V, a optimalno trajanje sinteze je do 600 s.

Usporedbom strujnih tranzijenata PEDOT slojeva priređenih iz otopine PSS, sa i bez dodatka GO (slika 5.15.), dolazi se do istog zaključka kao i u slučaju sinteze u otopini SDS. GO prisutan u otopini za sintezu usporava brzinu polimerizacije bez obzira na vrstu osnovnog elektrolita koji se upotrebljava.



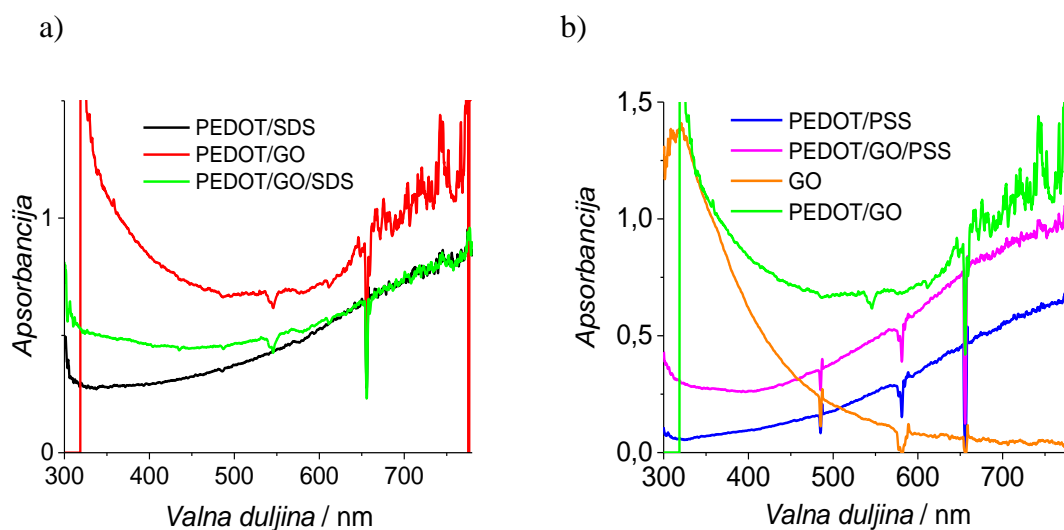
Slika 5.15. Kronoamperometrijski odzivi dobiveni za slojeve PEDOT-CA8 i PEDOT/GO/PSS2 pri 1,0 V tijekom 300 s.

5.2.5. Dodatna ispitivanja PEDOT slojeva

PEDOT slojevi dodatno su ispitani metodom UV/Vis spektrofotometrije (slika 4.35. i slika 4.46.). Zabilježeni apsorpcijski maksimumi na 550 nm odgovaraju $\pi \rightarrow \pi$ prijelazima u reduciranom obliku polimera. Kako potencijal polarizacije postaje negativniji dolazi do porasta apsorpcijskog maksimuma, odnosno postiže se sve veći stupanj redukcije i apsorbancija u tom području postaje izraženija. Kod pozitivnih vrijednosti potencijala polimer se oksidira pri čemu nastaju polaroni i bipolaroni. Pri tome $\pi \rightarrow \pi$ prijelazi dolaze sve manje do izražaja, odnosno gubi se apsorpcijski maksimum kod 550 nm. Apsorbancija vezana za polarone i bipolarone javlja se kod većih valnih duljina, a zbog ograničenja instrumenta nije ju bilo moguće zabilježiti. Dobiveni odzivi karakteristični su za PEDOT sloj bez obzira je li polimerizacija provedena u prisustvu ili bez prisustva GO [101].

Kako bi se dokazala prisutnosti GO u kompozitnim PEDOT slojevima uspoređeni su apsorpcijski spektri PEDOT/GO, PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS slojeva pri potencijalu od 200 mV (slika 5.16.). Kod PEDOT/GO sloja postoji velika apsorbancija u rasponu valnih duljina od 300 do 400 nm koja odgovara $\pi \rightarrow \pi$ prijelazima u GO i posljedica je velike količine grafena u strukturi sloja. Kod PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS slojeva apsorbancija je slabije izražena i može se zaključiti kako ti slojevi imaju manju količinu grafena nego PEDOT/GO. Očekivano, najmanja apsorbancija dobivena je za slojeve PEDOT/SDS i PEDOT/PSS jer je sinteza provedena iz otopine koja nije sadržavala GO. Iz rezultata je jasno

da je GO ugrađen u slojeve vodljivih polimera koji su dobiveni iz otopine koja je sadržavala GO. Znatno veća količina GO je ugrađena u slučaju kada je sinteza provedena iz otopine čistog GO, nego kad je sinteza provedena iz smjese SDS/GO ili PSS/GO.



Slika 5.16. Usporedba UV/Vis spektara različitih slojeva PEDOT priređenih iz otopine a) SDS i b) PSS kod potencijala 200 mV.

SEM metodom dobiven je uvid u morfološka svojstva PEDOT slojeva i dodatno potvrđena ugradnja GO (slika 4.36. i 4.47.). PEDOT slojevi dobiveni iz organskog otapala pokazuju kompaktnu strukturu s 2D rastom. Sintezom PEDOT slojeva uz prisustvo PAT dobivaju se strukture sfernog oblika ravnomjerno raspoređene po površini. Rast PEDOT sloja je vertikalna jer se između polimera vjerojatno nalaze molekule ili micelle SDS odnosno PSS [102, 199]. Kao posljedica vertikalnog rasta formiraju se sferni oblici. Morfologija sloja PEDOT/GO je kompaktna, što je posljedica prisustva velikog dopant iona tj. GO. Na SEM prikazima vidljivi su nabori karakteristični za grafensku strukturu [161, 200]. Kod sloja PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS uočavaju se sferni oblici karakteristični za sloj bez GO, međutim vidi se i grafenska struktura, što je dokaz njegove ugradnje u sloj vodljivog polimera. Morfologija sloja PEDOT/GO/SDS dobivenog uz manju koncentraciju SDS ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) (slika 4.36d) drugačija je od morfologije sloja dobivenog uz veću koncentraciju SDS ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) (slika 4.36c). Navedeno ukazuje da se promjenom koncentracije PAT može kontrolirati morfologija i svojstva vodljivog polimera [195].

5.2.6. PPy slojevi

Elektrokemijska sinteza PPy uz prisustvo PAT dobro je istražena u literaturi [166, 199, 201–205]. Tako priređeni PPy slojevi pokazuju bolja mehanička svojstva u odnosu na slojeve dobivene uz neki drugi anion, kao što je NO_3^- ili ClO_4^- [206]. Na temelju podataka iz literature, u ovom radu provedena je sinteza PPy slojeva metodom CA pri potencijalu od 0,9 V [111]. Slojevi su priređeni iz otopine koja je sadržavala 0,2 mol dm^{-3} Py monomer, 0,1 ili 0,01 mol dm^{-3} SDS, te je u slučaju dodatka GO u otopinu za sintezu njegova koncentracija iznosila 1 mg ml^{-1} GO.

Strujni tranzijenti dobiveni tijekom sinteze slojeva PPy/SDS1, PPy/GO/SDS1 i PPy/GO/SDS2 (slika 4.48.) pokazuju da je struja tijekom polimerizacije konstantna ili blago raste. Usporedbom rezultata zabilježenih tijekom sinteze slojeva, sa i bez GO, jasno su vidljive razlike u rastu polimernog sloja (slika 4.48a). Ako je GO prisutan u otopini za sintezu, postižu se manje struje (0,43 mA), od onih dobivenih sintezom iz otopine bez GO (0,50 mA). Može se zaključiti kako GO, kao i u slučaju sinteze PEDOT slojeva, usporava brzinu polimerizacije. Međutim, ovdje nisu izraženi nukleacijski maksimumi. Osnovna razlika u sintezi PPy i PEDOT sloja je znatno veća koncentracija monomera u otopini za sintezu. Naime, topivost Py monomera u vodi je veća (445 g l^{-1}) u odnosu na topivost EDOT monomera (2,1 g l^{-1}). U skladu s time, u ovom radu je koncentracija Py monomera iznosila 0,1 mol dm^{-3} , a EDOT monomera 0,02 mol dm^{-3} . Osim toga, činjenica je da je E_{ox} Py monomera niži (0,5 V) [207] od E_{ox} EDOT monomera (0,7 V). S obzirom na veću koncentraciju monomera i nižu vrijednost E_{ox} očekivala se puno veća brzina polimerizacije pirola. Pri navedenim uvjetima nisu bili izraženi nukleacijski maksimumi [185]. Zanimljivo je da je brzina polimerizacije manja, u slučaju manje koncentracije SDS (0,01 mol dm^{-3}), što nije bio slučaj kod PEDOT sloja. Očito je kako na brzinu polimerizacije pirola najviše utječe električna provodnost otopine koja je veća uz veću koncentraciju SDS.

Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom karakterizacije slojeva (slika 4.49a.) pokazuju manje struje za sloj PPy/GO/SDS1, nego sloj PPy/SDS1, što je u skladu sa strujnim tranzijentima. Zabilježeni su karakteristični strujni vrhovi na -330 mV i -790 mV za sloj PPy/SDS1, i na -380 mV i -740 mV za sloj PPy/GO/SDS1. Prema vrijednosti potencijala jasno je da, kad je u sloju prisutan GO, strujni vrh ne varira znatno. Ugradnja GO u sloj vodljivog polimera potvrđena je SEM snimkom (slika 4.50.). Strujni vrhovi nisu u potpunosti reverzibilni. Na potencijalima većim od 0,2 V dobivene su visoke struje, što ukazuje na dobru redoks aktivnost sloja u otopini Na_2SO_4 . Redoks aktivnost u širokom području potencijala je bitna za primjenu materijala u superkondenzatorima jer područje potencijala definira napon superkondenzatora. Oblici

cikličkih voltamograma (slika 4.49b) slojeva dobivenih pri različitim koncentracijama SDS znatno se razlikuju, jer su postignuti slojevi različite debljine. Sinteza sloja iz otopine manje koncentracije SDS ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) je sporija te je dobiven tanji sloj i veći stupanj reverzibilnosti. Uz veću koncentraciju SDS ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) dobiven je deblji sloj koji pokazuje lošu reverzibilnost, što je posljedica otežane difuzije protuiona unutar vodljivog polimera. S obzirom da je brzina rasta PPy i PEDOT sloja slična u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS, ova je koncentracija odabrana kod sinteze PPy.

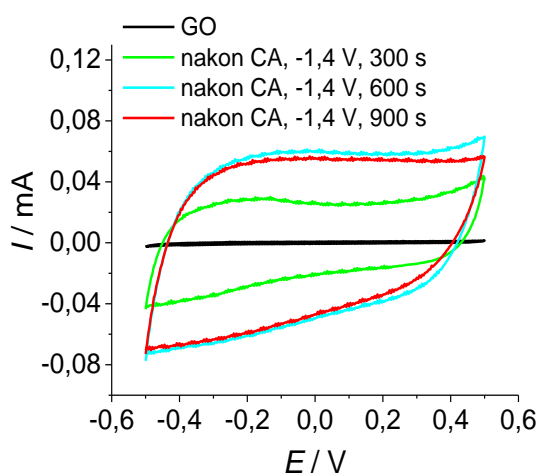
5.3. Elektrokemijska redukcija GO u sloju vodljivog polimera

Cilj ovog djela rada bio je ugraditi GO u sloj vodljivog polimera kako bi mu se povećala poroznost, a time i kapacitivna svojstva. Međutim, iz SEM prikaza (slika 4.36.) nije bilo moguće uočiti povećanje poroznosti, a elektrokemijska ispitivanja su pokazala da je sinteza uz GO sporija i da kod nižih vrijednosti struja dolazi do smanjenja stupnja reverzibilnosti. Pretpostavlja se da je loša reverzibilnost i sporiji rast posljedica loše električne provodnosti GO. Zbog toga je nakon sinteze vodljivog polimera bilo nužno provesti redukciju GO [157]. Tim postupkom GO prelazi u vodljivi oblik tj. reducirani grafenov oksid (rGO). Redukcijom GO uklanjaju se kisikove funkcijske skupine i ostvaruje visok stupanj regeneracije sp^2 veza u strukturi grafena. U dosadašnjim istraživanjima najčešće se provodila kemijska redukcija GO u vodenim otopinama hidrazina [140, 208] ili NaBH_4 [209, 210]. Iako je kemijskim postupkom moguće znatno smanjiti udio kisikovih funkcijskih skupina nakon redukcije zaostaju nečistoće u sloju. Elektrokemijskom redukcijom GO izbjegnuta je primjena skupih i agresivnih reducensa, te zbrinjavanje nastalih nusprodukata. Dodatno, daje mogućnost jednostavne kontrole uvjeta redukcije, a u odnosu na kemijsku ekološki je prihvatljivija [198].

U ovom radu je za redukciju GO u polimernim slojevima PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS odabrana elektrokemijska metoda. Provedena je negativna polarizacija pri $-1,4 \text{ V}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl.

Kako bi se utvrdilo ponašanje čistog GO pri negativnim potencijalima odnosno kako bi se detaljnije utvrdila redukcija GO provedeno je ispitivanje čistog GO pri potencijalima gdje dolazi do njegove redukcije, što je prikazano na slici 5.17. Redukcijom sloja dobiva se rGO koji je također značajan s obzirom da je u ovom radu kao podloga korišten i rGO. Na slici 5.17. prikazan je odziv elektrode na koju je nanesen GO prije i nakon redukcije pri konstantnom potencijalu od $-1,4 \text{ V}$. Nakon 300 s redukcije došlo je do znatnog porasta kapacitivnih struja,

od 0,001 mA do 0,025 mA, što potvrđuje da je dobiven rGO. S obzirom da rGO pokazuje dobru električnu provodnost i veliku specifičnu površinu dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja pri čemu struje znatno rastu. Na temelju porasta kapacitivnih struja moguće je zaključiti da je došlo do redukcije GO. Daljnjom polarizacijom elektrode pri -1,4 V, tijekom 600 s struje rastu do 0,06 mA. Ukoliko se postupak nastavi, dolazi do pada vrijednosti struje (nakon 900 s polarizacije zabilježena je vrijednost struje od 0,055 mA). Ovo ukazuje na ireverzibilne promjene, odnosno moguće kemijsko ili mehaničko oštećenje sloja. Navedeni rezultati pokazuju da je GO moguće reducirati metodom CA pri potencijalu od -1,4 V koji je u skladu je s literaturnim vrijednostima [211]. Pokazano je da vremena redukcije > 600 s ne poboljšavaju kapacitivna svojstva te je za optimalano vrijeme redukcije određen period od 300 do 600 s.



Slika 5.17. Ciklički voltamogrami zabilježeni prije i nakon redukcije podloge GO. Ispitivanja su provedena u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Sloj PEDOT/GO/SDS sintetiziran je na podlozi GC nakon čega je provedena redukcija sloja 6 puta. Između svake redukcije sloj je ispitan metodom CV po 2 ciklusa polarizacije u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl (ukupno je provedeno 12 ciklusa polarizacije). Iz dobivenih odziva (slika 4.52a) vidljivo je da nema porasta struje, ali je povećan stupanj reverzibilnosti cikličkog voltamograma tj. njegov odziv se približava idealnom pravokutnom obliku. Iako bi se moglo zaključiti da je došlo do redukcije GO, dobiveni odziv je sličan odzivu sloja koji je podvrgnut polarizaciji metodom CV tijekom 14 ciklusa (slika 4.52b). Jasno je kako dobivena promjena nije posljedica redukcije GO već promjena u strukturi polimera uslijed procesa

dopiranja/dedopiranja. Uzrok otežane redukcije GO može biti činjenica da PEDOT nije vodljiv pri -1,4 V, što sprječava prijelaz elektrona s elektrode na GO izoliran unutar PEDOT sloja.

S obzirom da redukcija sloja vodljivog polimera sintetiziranog na podlozi GC nije dala dobre rezultate provedene su redukcije slojeva na poroznim podlogama GO i rGO. Pretpostavljena je mogućnost ugradnja PEDOT sloja u poroznu strukturu podloge, što će omogućiti bolju interakciju podloge i GO interkaliranog u polimernom sloju. Na taj način olakšava se redukcija interkaliranog GO. Postupak pripreme podloga i sinteze slojeva opisan je u poglavlju 3.3.3. Slika 4.51. prikazuje kronoamperometrijske odzive sinteze slojeva PEDOT na različitim podlogama iz otopina SDS i PSS. Prilikom sinteze vodljivog polimera PEDOT/GO na podlozi GC izražen je nukleacijski vrh, što je u suglasnosti s prethodnom sintezom provedenom uz iste uvjete. U slučaju slojeva na rGO podlozi izražene su struje nabijanja dvosloja i nukleacijski vrhovi se ne zapažaju. Struje nabijanja dvosloja kod GO podloge su znatno manje, što je očekivano jer se radi o nevodljivoj podlozi te do nabijanja dvosloja dolazi na dijelu GC podloge koja je u kontaktu s elektrolitom. Elektrolit najvjerojatnije do GC površine dolazi kroz pore. Kod većih vremena, najveća struja je zabilježena za slojeve sintetizirane na GC podlozi, neovisno o PAT. Vrijednost struje je manja za slojeve priređene na rGO podlozi, a najmanja na GO podlozi. Veća vrijednost struje ukazuje na veću brzinu polimerizacije, pa se prema tome može zaključiti da je najveća količina polimera dobivena sintezom na GC podlozi.

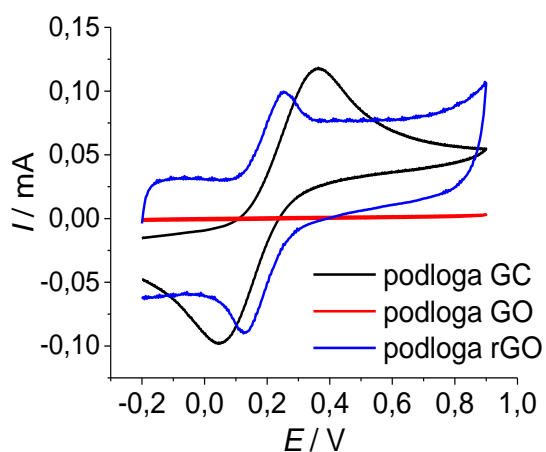
Primjenom metode CV moguće je zaključiti dolazi li do nabijanja dvosloja, što će se dogoditi jedino u slučaju kad grafenska struktura provodi električnu struju. Na temelju toga može se zaključiti je li došlo do povećanja sp^2 domena. Odzivi u cikličkom voltamogramu za slojeve PEDOT na GO (slika 4.52.) i rGO (slika 4.53.) podlozi, prije i nakon redukcije, pokazuju da su veće vrijednosti struja i veći stupanj reverzibilnosti dobiveni nakon redukcije GO, odnosno da je redukcija uspješno provedena [212]. Naime, redukcijom GO dolazi do regeneracije sp^2 domena, smanjenja kisikovih funkcijskih skupina i povećanja električne provodnosti. Povećana električna provodnost omogućuje nabijanje dvosloja na površini rGO, što utječe na kapacitivna svojstva materijala [141].

Ciklički voltamogrami feri-cijanida

Kako bi se pobliže ispitao utjecaj podloge na sintezu vodljivog polimera GC elektroda je modificirana slojevima GO (GC-GO) i rGO (GC-rGO). Elektrode su ispitane u 0,02 mol dm⁻³ otopini K₄(Fe(CN)₆) u 0,1 mol dm⁻³ KCl. Ciklički voltamogrami (slika 5.18.) GC i GC-rGO elektroda pokazuju izražene oksidacijske vrhove koji odgovaraju oksidaciji [Fe(CN)₆]⁴⁻ u [Fe(CN)₆]³⁻ i redukcijske vrhove koji odgovaraju suprotnom procesu tj. redukciji [Fe(CN)₆]³⁻ u [Fe(CN)₆]⁴⁻. Navedena redoks reakcija se vrlo često koristi za karakterizaciju elektroda. Iz dobivenih odziva je vidljivo kako dolazi do promjene u odzivu kod modificirane GC-rGO elektrode, odnosno vrijednost anodnog strujnog vrha se negativira, a katodnog pozitivira, u odnosu na vrhove nemodificirane GC elektrode. Razlika potencijala između anodnog i katodnog strujnog vrha za GC elektrodu iznosi 358 mV, a za GC-rGO elektrodu iznosi 123 mV. Reverzibilnost sustava nakon modifikacije elektrode s rGO je povećana, što se vidi iz manje razlike anodnog i katodnog vrha (ΔE_p). Ovo ukazuje na brži prijenos elektrona kod GC-rGO, što može biti posljedica olakšanog prijenosa elektrona u slučaju rGO sloja u odnosu na GC podlogu. Prema navedenom bi se očekivalo da će i brzina polimerizacije biti veća na rGO sloju nego na GC podlozi. Iz strujnih tranzijenata (slika 4.51.) je vidljivo kako je sinteza sporija u odnosu na sintezu na GC elektrodi. Odziv zabilježen na rGO sloju (slika 5.18.) uključuje kapacitivne struje uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja na rGO i struje koje odgovaraju redoks reakciji feri-cijanida. Iako su struje nabijanja dvosloja na rGO veće u odnosu na osnovne struje kod GC (slika 4.51.), strujni vrh koji odgovara redoks reakciji feri-cijanida je manji (slika 5.18.). Razlog tome može biti činjenica da ioni KCl koji služe za nabijanje dvosloja lako prodiru u strukturu filma, dok feri-cijanid koji je znatno većih dimenzija od KCl, ne uspijeva prodrijeti duboko u rGO sloj tako da reagira isključivo na površini sloja. Iz istog razloga je brzina polimerizacije sporija na rGO podlozi.

Elektroda modificirana slojem GO (GC-GO) pokazuje potpuno drugačiji odziv od GC i GC-rGO elektrode. Izrazito male struje GC-GO elektrode posljedica su odbojnih elektrostatskih sila između negativno nabijenog GO na površini elektrode i negativno nabijenih aniona [Fe(CN)₆]³⁻ i [Fe(CN)₆]⁴⁻ u otopini, zbog čega je njihova difuzija do GC podloge koja je vodljiva i na kojoj bi bila moguća reakcija oksidacije, otežana. Osim što GO na površini elektrode predstavlja elektrostatsku barijeru između otopine i elektrode, on blokira prijenos elektrona jer nije vodljiv. Samim time se usporava i elektrokemijska reakcija. Međutim, iz strujnih tranzijenata na slici 4.51. jasno je vidljivo da dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja i sinteze sloja vodljivog polimer na GC-GO elektrodi. Nabijanje dvosloja je moguće kroz pore GO odnosno na dijelu

GC elektrode koja je u kontaktu s elektrolitom. S obzirom da je moguće provesti polimerizaciju na podlozi od GO, pretpostavlja se da su monomerne jedinice također dopremljene do površine elektrode kroz GO sloj. To je moguće jer je kod GO udaljenost među grafenskim listovima veća u odnosu na rGO. Monomerna EDOT molekula nema naboj ili ima pozitivan naboj te u ovom slučaju proces difuzije kroz sloj neće ometati odbojne sile.



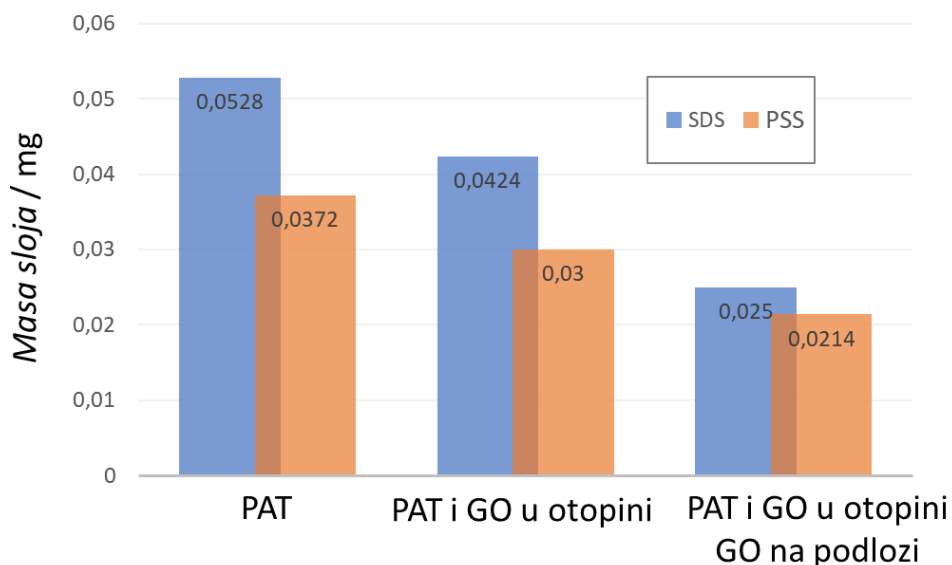
Slika 5.18. Ciklički voltamogrami GC elektrode i modificirane elektrode (GC-GO i GC-rGO) snimljeni u otopini $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

5.4. Primjena PEDOT i PPy slojeva u superkondenzatorima

U poglavlju 5.2. ovog rada detaljno su ispitane različite elektrokemijske metode sinteze vodljivih polimera (PEDOT i PPy) iz otopina PAT. Određeni su optimalni uvjeti sinteze koji rezultiraju materijalima dobrih pseudokapacitivnih svojstava. Pokazano je kako je moguće ugraditi GO u sloj vodljivog polimera i time utjecati na njegova morfološka svojstva. Osim toga, uspješno je provedena redukcija GO u sloju vodljivog polimera. U ovom dijelu rada slojevi PEDOT i PPy, sa i bez GO, priređeni su iz otopina SDS i PSS prema prethodno određenim optimalnim uvjetima sinteze. Slojevi su sintetizirani na GC pločici koja je drugačije geometrije od GC disk elektrode te su u ovom radu prikazani i odzivi zabilježeni na GC pločici. Osim toga, sinteza slojeva je provedena i na podlozi GO, što bi trebalo olakšati redukciju GO interkaliranog u sloju vodljivog polimera kako je pokazano u poglavlju 5.3. Elektrode sa slojevima vodljivih polimera ispitane su metodom CV i EIS prije i nakon ispitivanja superkondenzatora. Ispitivanje simetričnih superkondenzatora provedeno je metodama CV, EIS i GCD.

5.4.1. PEDOT superkondenzatori

Iz strujnih tranzijenata (slika 4.55.) dobivenih tijekom sinteze PEDOT slojeva priređenih u prisustvu GO vidljivi su nukleacijski vrhovi. Oni ukazuju na brzu nukleaciju i kompaktnu morfologiju slojeva dobivenih uz prisustvo GO. S obzirom da je kod kompaktne morfologije manji broj aktivnih mjesta, rast sloja je spor. Osim toga, GO u otopini usporava difuziju monomera do površine elektrode te utječe na brzinu polimerizacije. Ako se usporede vrijednosti struja (slika 4.55.) i masa (slika 5.19.) slojeva dobivenih, sa i bez GO, jasno je kako GO usporava brzinu polimerizacije kada se nalazi u otopini, ali i na površini elektrode, neovisno o PAT. Također, vrijednosti struja i masa su manje kada se u otopini za sintezu nalazi PSS, u odnosu na SDS, što ukazuje na manju brzinu polimerizacije. Prisustvo polielektrolita poput PSS utjecat će na mehanizam polimerizacije, tako što ne dolazi do formiranja micela već PSS služi kao predložak za rast vodljivog polimera [213]. Razlike u odnosu struja i masa u ovisnosti o prisustvu GO nešto su manje izražene uz PSS (slika 4.55. i 5.19.). Dobiveni rezultati za GC pločicu su u skladu su s rezultatima koji se odnose na GC disk elektrodu. Slojevi na GC pločici ispitani su metodama CV i EIS te upotrijebljeni kao aktivni materijali u superkondenzatorima.



Slika 5.19. Dijagram usporedbe mase slojeva vodljivih polimera u ovisnosti o vrsti PAT i dodatku GO u otopini za sintezu.

Elektrode s PEDOT slojevima priređenim iz SDS (slika 4.56.) i PSS (slika 4.57.) elektrolita prije sastavljanja superkondenzatora, ispitane su metodom CV u širokom rasponu potencijala, od -0,9 V do 0,6 V. Struje pokazuju konstantne vrijednosti s promjenom potencijala, što je karakteristika materijala dobrih kapacitivnih svojstva [146, 214, 215]. Najveće vrijednosti struja dobivene su za PEDOT slojeve sintetizirane na GC podlozi iz otopine PAT (PEDOT/SDS i PEDOT/PSS), a najmanje na GC podlozi iz otopine koja je uz PAT sadržavala i GO (PEDOT/GO/SDS i PEDOT/GO/PSS). To je u skladu sa strujnim tranzijentima na slici 4.55. Slojevi PEDOT/GO/SDS-R i PEDOT/GO/PSS-R sintetizirani su na GO podlozi. Sinteza ovih slojeva je vrlo spora, međutim, u konačnici se za ove slojeve dobivaju najveće vrijednosti struja. Razlog tome je provedena redukcija GO u rGO, što je povećalo električnu provodnost sloja. Porast anodne struje pri potencijalima većim od 0,4 V ukazuje na dobru redoks aktivnost slojeva u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl [96].

Pozitivne (slika 4.56a i 4.57a) i negativne (slika 4.56b i 4.57b) elektrode pokazuju sličan odziv u cikličkom voltamogramu, što znači da na pozitivnoj elektrodi nije došlo do ireverzibilne oksidacije vodljivog polimera. Nakon ispitivanja superkondenzatora tijekom 1000. ciklusa punjenja/pražnjenja slojevi sintetizirani na podlozi GO pokazuju najveće promijene, osobito u pozitivnom području potencijala gdje dolazi do znatnog pada u vrijednosti struja. Navedeno ukazuje na najveću nestabilnost ovog sustava tijekom procesa punjenja/pražnjenja, što je vjerojatno posljedica promjena vezanih uz podlogu. Naime, elektrode s GO podlogom su prije sastavljanja superkondenzatora negativno polarizirane s ciljem redukcije GO u sloju vodljivog polimera i na podlozi. Moguće je da ovaj proces smanjuje mehaničku stabilnost sloja na elektrodi te tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja dolazi do njegovog oštećenja. Elektrode s ostalim slojevima nakon ispitivanja superkondenzatora pokazuju približno iste (PEDOT/PSS, PEDOT/GO/PSS) ili manje (PEDOT/SDS, PEDOT/GO/SDS) vrijednosti struja u gotovo cijelom području ispitivanja. Približno iste vrijednosti struja za slojeve s PSS ukazuju na veću stabilnost tog sustava u odnosu na SDS. Nakon ispitivanja superkondenzatora nisu vidljivi strujni vrhovi koji su zabilježeni prije ispitivanja superkondenzatora. To ukazuje da je nakon velikog broja ciklusa punjenja/pražnjenja došlo do promjena u strukturi vodljivog polimera koje su olakšale interkalaciju/deinterkalaciju iona. Time su se poboljšala kapacitivna svojstva materijala.

Pozitivne elektrode sa sintetiziranim PEDOT slojevima ispitane su EIS metodom u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl (slike 4.58. i 4.59.). Iz Nyquistovih prikaza je vidljivo kako slojevi pokazuju kapacitivno ponašanje. Realna komponenta impedancije se u niskofrekventnom području nešto

više mijenja za sloj sintetiziran na GO podlozi u odnosu na ostale slojeve, što ukazuje da su u ovom sustavu prisutni veći omski otpori. Promatrajući Bodeov dijagram ovisnosti $\log|Z|$ vs. f , za slojeve sintetizirane na GC podlozi vidljivo je da u području visokih frekvencija impedancija ne ovisi o frekvenciji, što je karakteristika otpornika. U području niskih i srednjih frekvencija linearna ovisnost s nagibom -1 odnosi se na kapacitivno ponašanja te se u skladu s time iz ovisnosti $-\Phi$ vs. f u području niskih frekvencija fazni kut približava vrijednosti od 90° . Za slojeve sintetizirane na GO podlozi, u području srednjih frekvencija, zabilježeno je više nejasno definiranih linearnih ovisnosti, a fazni kut teži prema 75° (PEDOT/GO/SDS-R) i 80° (PEDOT/GO/PSS-R). Dodatni otpori i dodatna vremenska konstanta kod slojeva sintetiziranih na GO podlozi ukazuju na narušena pseudokapacitivna svojstva. Osim toga, uočeno je da R_e ovisi o vrsti podloge. Veći otpor elektrolita dobiven je u slučaju GO podloge: (PEDOT/SDS (61Ω) < PEDOT/GO/SDS (63Ω) < PEDOT/GO/SDS-R (77Ω)). R_e uključuje otpor elektrolita i omski otpor materijala na elektrodi, te je očito da je omski otpor materijala veći u slučaju GO podloge.

Sastavljeni simetrični superkondenzatori, SK1 - SK6, ispitani su metodama CV, EIS i GCD u dvoelektrodnom sustavu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl, a njihove karakteristike dane su u tablici 4.10. Na slikama 4.60. i 4.63. prikazani su ciklički voltamogrami superkondenzatora prije i nakon punjenja/pražnjenja. Poznato je da idealni kondenzator u cikličkom voltamogramu treba zadržavati konstantnu vrijednost struje tijekom ispitivanja prema relaciji $I(t) = C(dU/dt)$ [77] i pokazivati pravokutni oblik krivulje. Prema tome, ispitane superkondenzatore karakteriziraju dobra kapacitivna svojstva i visok stupanj reverzibilnosti. Najmanje vrijednosti struja dobivene su za SK2 i SK5, a najveće kod SK3 i SK6, odnosno kod superkondenzatora kod kojih je provedena redukcija GO. Navedeni rezultati su u skladu s cikličkim voltamogramima zabilježenim za pojedinačne elektrode (4.56. i 4.57).

Polarizacija elektroda provedena je kod pozitivnih (od $0,0 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$) i negativnih ($0,0 \text{ V}$ do $-0,8 \text{ V}$) vrijednosti napona. Pozitivno područje napona odgovara području u kojem je superkondenzator ispitivan tijekom punjenja/pražnjenja, a negativno područje odgovara onome u kojem je promijenjen polaritet elektrode. S obzirom da se radi o simetričnim superkondenzatorima dobiveni su isti odzivi u cikličkom voltamogramu neovisno o polaritetu. Međutim, nakon ispitivanja superkondenzatora tijekom 1000. ciklusa punjenja/pražnjenja dolazi do pada u vrijednosti struje, a promjena je više izražena u pozitivnom području napona. Može se zaključiti kako je degradacija aktivnog materijala za vrijeme GCD ispitivanja drugačija za pozitivnu i negativnu elektrodu. Osim toga, najveća promjena je zabilježena za SK3 i SK6

superkondenzatore čiji slojevi su sintetizirani na GO podlozi koja je naknadno reducirana. Slično ponašanje zabilježeno je kod simetričnih superkondenzatora s elektrodama rGO/ α -Fe₂O₃ [77]. Nadalje, PEDOT je i kao pozitivna i kao negativna elektroda vrlo stabilan materijal [216–218], te se može zaključiti kako rGO doprinosi većoj degradaciji svojstava superkondenzatora, pogotovo ako se primjenjuje kao pozitivna elektroda. S obzirom da kompozit PEDOT i rGO pokazuje bolja svojstva kao negativna elektroda mogao bi se primijeniti u asimetričnim superkondenzatorima. Kod njih se kombinacijom različitih materijala povećava područje napona u kojem je materijal aktivan, što rezultira većom količinom uskladištene energije [219, 220].

Ciklički voltamogrami (slike 4.60 i 4.63.) dobiveni pri različitim brzinama promjene potencijala (od 10 do 500 mV s⁻¹) pokazuju približno konstantne vrijednosti struja kod svih brzina za SK1, SK2, SK4, SK5. To odgovara kapacitivnom ponašanju i ukazuje na visok stupanj reverzibilnosti sustava. Kod superkondenzatora na podlozi GO (SK3 i SK6) reverzibilnost je donekle smanjena povećanjem brzine promjene potencijala, što je u skladu s prethodnim zapažanjima (slika 4.60. i 4.63.) i zaključcima da su veći omski otpori zabilježeni kod ovog sloja (slike 4.61. i 4.64.). Iz cikličkih voltamograma prema jednadžbi 3.5. izračunane su vrijednosti C_s i prikazane u ovisnosti o brzini promjene potencijala (slika 4.67.). Kapaciteti za SK1, SK2, SK4 i SK5 vrlo malo opadaju, dok je kod SK3 i SK6 izražen kontinuiran pad C_s tijekom porasta brzina cikliranja. Općenito, vrijednosti C_s opadaju s povećanjem brzine promjene potencijala jer se uz veće brzine ne može u potpunosti iskoristiti aktivni materijal. Kod većih brzina, ioni mogu pristupiti samo vanjskoj površini sloja, dok kod manjih brzina imaju dovoljno vremena da uđu duboko u pore aktivnog materijala, što rezultira povećanjem vrijednosti kapaciteta. Takvo ponašanje je zabilježeno u literaturi [67]. Što je pad C_s s brzinom promjene potencijala manji, materijal će imati bolja svojstva za primjenu u superkondenzatorima.

Impedancijski spektri sastavljenih superkondenzatora prikazani su u obliku Nyquistovih i Bodeovih dijagrama (slike 4.61. i 4.64.). Iz Nyquistovih dijagrama se vidi da svi superkondenzatori pokazuju kapacitivno ponašanje, s malim polukrugom u području visokih frekvencija i gotovo vertikalnom linijom u području niskih frekvencija. Slični EIS odzivi dobiveni su u literaturi kod PEDOT/PSS i PEDOT/PSS/GQD elektroda [221]. Odstupanje od vertikalne linije najviše je izraženo za SK3 i SK6, kod kojih se dodatno javlja difuzijska komponenta impedancije. To se očituje kroz fazni kut koji u području srednjih frekvencija teži prema 45° odnosno 40°, a u području nižih frekvencija prema 80°. Dobiveno ponašanje je

karakteristično za odziv poroznih elektroda [222]. Nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja nema znatnih promjena u impedancijskim odzivima, što govori o dobroj stabilnosti superkondenzatora. Nešto veća promjena ukupne impedancija zabilježena je za SK3 i SK6 superkondenzatore.

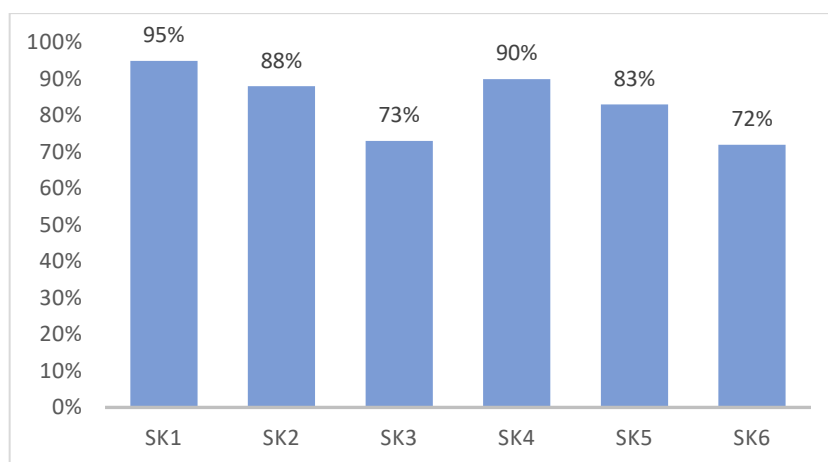
Sastavljeni superkondenzatori ispitani su metodom punjenja/pražnjenja pri konstantnoj gustoći struje od $1,5 \text{ A g}^{-1}$ tijekom 1000 ciklusa. Na slikama 4.62. i 4.65. prikazana je promjena napona s vremenom zabilježena tijekom različitih ciklusa punjenja/pražnjenja. Napon kontinuirano pada tijekom pražnjenja, što je karakteristika superkondenzatora. Dobivena je gotovo linearna promjena napona s vremenom, te se može zaključiti kako ispitani superkondenzatori pokazuju dobra kapacitivna svojstva. Zabilježen je trend smanjenja vremena potrebnog za pražnjenje superkondenzatora s povećanjem broja ciklusa, a najveće promjene pokazuju SK3 i SK6. U svim slučajevima nakon punjenja pri otvorenom krugu dolazi do pada napona, što je najčešće posljedica gubitka struje uslijed lokalnih kratkih spojeva ili reakcije nečistoća na elektrodi. Do pada napona može doći i uslijed redistribucije naboja na elektrodi [223]. S obzirom da je ovo ponašanje najmanje izraženo za SK1 i SK4, a najviše za SK3 i SK6, pad napona najvjerojatnije je povezan s rGO podlogom.

Za 1. i 1000. ciklus punjenja/pražnjenja izračunani su C_s , W_s , P_s i R_{ESR} (tablica 4.10.). Vrijednosti C_s izračunane su iz krivulja punjenja/pražnjenja (slika 4.62. i 4.65.) prema jednadžbi 3.2. Najveće vrijednosti C_s dobivene su za SK3 ($59,92 \text{ F g}^{-1}$) i SK6 ($74,67 \text{ F g}^{-1}$), a najmanje za SK2 ($19,67 \text{ F g}^{-1}$) i SK5 ($28,01 \text{ F g}^{-1}$). Pri računanju C_s superkondenzatora sa slojem GO, masa GO nije uzeta u obzir jer je prethodno pokazano kako struje podloge (rGO) nisu dominantne u ukupnom odzivu (slika 4.54.). Ako se u proračunu C_s uzme u obzir masa rGO kapacitet je manji za $\sim 15 \%$, te će SK3 i SK6 i dalje pokazivati znatno veće kapacitete u odnosu na ostale superkondenzatore. Dobar odziv ovih superkondenzatora je posljedica visoke električne provodnosti sloja koja je postignuta redukcijom GO u rGO, na podlozi i unutar sloja polimera. Osim na električnu provodnost, rGO će utjecati i na poroznost sloja te ukupnu aktivnu površinu. Uz veću poroznost lakši je transport iona unutar i van sloja, a veća aktivna površina osigurava veću količinu uskladištenog naboja [111, 169].

Superkondenzatori SK3 i SK6 imaju najveće vrijednosti kapaciteta te prema jednadžbi 3.3 pokazuju i najveće vrijednosti W_s ($4,19 \text{ Wh kg}^{-1}$ i $5,6 \text{ Wh kg}^{-1}$). SK2 i SK5 pokazuju do 3 puta manje vrijednosti C_s , u odnosu na one zabilježene za SK3 i SK6. Kod ovih superkondenzatora u sloju vodljivog polimera ugrađen je GO, za kojeg je pokazano kako usporava brzinu

polimerizacije, što za posljedicu ima manje vrijednosti struja (slika 4.60. i 4.63.) i manje C_s . Očito je da se ugradnjom GO u sloj ne dobiva veća poroznost, što je na početku bilo očekivano, a s obzirom da GO nije vodljiv povećava se ukupni otpor sloja, te ovo rezultira lošim karakteristikama za primjenu u superkondenzatorima.

Praćena je promjena C_s , W_s , P_s i R_{ESR} tijekom 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja. Pad C_s zabilježen je kod svih superkondenzatora tijekom prvih 100 ciklusa punjenja/pražnjenja, a najviše je izražen za SK3. Ispitivanja pojedinačnih elektroda u troelektrodnom sustavu su pokazala da dolazi do oštećenja i pozitivne i negativne elektrode. Dakle, promjene vjerojatno nisu povezane s oksidacijskim procesom na pozitivnoj elektrodi, nego su posljedica strukturnih promjena vodljivog polimera uslijed kontinuiranog nabijanja/izbijanja elektroda. Kod slojeva koji su priređeni u SDS otopini (slika 4.56.) gube se strujni vrhovi i rastu struje odziva pri pozitivnim potencijalima, što ukazuje da se mijenja dinamika oksidacije polimera i interkalacije iona. Kod rGO podloge nakon testiranja superkondenzatora ne pada ukupna struja već samo struja u području pozitivnih potencijala, što ukazuje da je redoks reakcija i interkalacija iona otežana isključivo kod pozitivnih potencijala. Iz odziva kod negativnih potencijala čini se da je količina polimera ostala ista, odnosno nije došlo do njegovog raspada. Ova ispitivanja u skladu su s rezultatom koji je pokazao da polarizacijom elektrode tijekom više ciklusa dolazi do poboljšanja reverzibilnosti odziva (slika 4.52.). Nakon određenog broja ciklusa struktura polimera se ne mijenja te se uspostavlja konstantna vrijednost C_s . Nakon prvih 100 ciklusa u slučaju SK1, SK2, SK4 i SK5 vrijednost C_s ostaje stalna, te iz toga proizlazi da bi priređeni superkondenzatori mogli podnijeti znatno veći broj punjenja/pražnjenja, u odnosu na SK3 i SK6. Kod SK3 i SK6 zabilježen je kontinuirani pad C_s tijekom ispitivanja, međutim njegova konačna vrijednost je do 2 puta veća od konačnih vrijednosti C_s za ostale superkondenzatore. Iz dijagrama na slici 5.20. vidljivo je kako SK1, SK2, SK4 i SK5 pokazuju nešto stabilniju vrijednost C_s u odnosu na početnu vrijednost (83 % - 95 %), od SK3 i SK6 (73%, 72%).



Slika 5.20. Vrijednost C_s nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja u odnosu na početni C_s za superkondenzatore SK1 – SK6.

Kod superkondenzatora se očekuje veća vrijednost snage u odnosu na ostale elektrokemijske izvore energije, a prema jednadžbi 3.4. za postizanje visoke snage poželjna je što manja vrijednost R_{ESR} . Za superkondenzatore sa slojevima priređenim na GC elektrodi dobiveni su znatno manji R_{ESR} od onih čiji su slojevi priređeni na GO podlozi. Vrijednosti R_{ESR} slijede: SK5 (100,20 Ω) < SK1 (103,93 Ω) < SK2 (107,50 Ω) < SK4 (116,17) < SK6 (185,40 Ω) < SK3 (235,50 Ω). Otpor za SK1, SK2, SK4 i SK5 je stabilan tijekom 1000 ciklusa, dok kod SK3 i SK6 raste. S obzirom da GO povećava otpor polimernog sloja bilo bi za očekivati veći R_{ESR} kod SK2 i SK5, međutim SK5 karakterizira najmanji R_{ESR} . Tu treba uzeti u obzir činjenicu da je sinteza kod ovih slojeva bila sporija, dobiveni su tanji slojevi te je R_{ESR} manji, a snaga veća. Kod SK3 i SK6, nakon 1000 ciklusa ispitivanja, dolazi do porasta ukupne impedancije (slika 4.61c i 4.64c) što je posljedica porasta unutarnjeg otpora i smanjenja kapaciteta. Porast unutarnjeg otpora je vidljiv po porastu realne komponente impedancije u Nyquistovom dijagramu. Ovaj rezultat je u suglasnosti s rezultatima cikličke voltametrije gdje je dobiven pad struja nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja.

Najmanje vrijednosti P_s dobivene su za SK3 i SK6, kao posljedica većeg R_{ESR} . Vrijednosti P_s slijede: SK5 (40,03) < SK4 (34,04) < SK2 (27,13) < SK6 (26,19) < SK1 (23,62) < SK3 (21,4). Za SK2 dobivena je nešto veća P_s nego za SK1, što nije u suglasnosti s R_{ESR} vrijednostima. Razlog tome je manja masa PEDOT/GO sloja te je prema jednadžbi 3.4. dobivena veća vrijednost P_s . Vrijednosti W_s i P_s (slika 4.69.) za SK1, SK2, SK4 i SK5 postižu kontinuiranu vrijednost, dok u slučaju SK3 i SK6 superkondenzatora kontinuirano opadaju s porastom broja ciklusa punjenja pražnjenja.

5.4.2. PPy superkondenzatori

Kao i PEDOT, PPy je visoko vodljivi elektroaktivni polimerni materijal čija redoks reakcija može poslužiti pri skladištenju naboja u elektrokemijskim izvorima energije. Slojevi PPy za primjenu u superkondenzatorima priređeni su uz SDS osnovni elektrolit. Poroznu morfologiju PPy moguće je dobiti ugradnjom nanostrukturiranih materijala poput ugljikovih nanocijevi i GO u strukturi vodljivog polimera, a homogenost uzorka postiže se elektrokemijskom sintezom iz otopine [109]. Navedeno pridonosi lakšoj izmjeni protuiona unutar sloja PPy, većoj reverzibilnosti redoks reakcije te porastu vrijednosti specifičnih kapaciteta sloja.

Iz strujnih tranzijenata (slika 4.70.) zabilježenim tijekom sinteze slojeva vidljivo je da su manje vrijednosti struja dobivene dodatkom GO u otopinu za sintezu, a još manje ukoliko je GO prisutan na podlozi. Može se zaključiti kako dodatak GO usporava brzinu polimerizacije bilo da se nalazi u otopini ili na podlozi. Smanjenje brzine sinteze je uočeno pri sintezi PEDOT i PPy sloja, što znači da GO ima isti utjecaj na oba polimera. Osim toga, ukoliko se usporede strujni tranzijenti PEDOT (slika 4.55.) i PPy (slika 4.70.) slojeva jasno je kako je sinteza PPy sloja brža od sinteze PEDOT slojeva. Pri sintezi PPy slojeva dobivene su veće vrijednosti struja i manje razlike u brzini sinteze između različitih slojeva.

Elektrokemijska ispitivanja elektroda sa sintetiziranim PPy slojevima provedena su primjenom metode CV u rasponu potencijala od -0,8 V do 0,5 V pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ [109]. EIS mjerenja pozitivnih PPy elektroda provedena su pri potencijalu od 0,0 V. Elektrode su ispitane prije i nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora.

Iz dobivenih cikličkih voltamograma (slika 4.71.) tijekom sinteze PPy slojeva vidljivo je kako najbolje kapacitivno ponašanje pokazuje sloj PPy/GO/SDS-R. Kod ovog sloja registrirane su najveće vrijednosti struja, a strujni vrhovi su slabo izraženi te se odziv približava idealnom pravokutnom obliku. Dobivene vrijednosti struja nisu u suglasnosti sa strujnim tranzijentima (slika 4.70.) prema kojima se za ovaj sloj očekuju najmanje vrijednosti struja. Kao i u slučaju PEDOT/GO/SDS-R sloja, sloj PPy/GO/SDS-R je reduciran i zbog toga su poboljšana njegova kapacitivna svojstva. Ostali slojevi pokazuju karakteristične strujne vrhove u rasponu potencijala od -0,40 V do -0,75 V, koji nisu u potpunosti reverzibilni. Dodatno, vidljiva je slaba aktivnost slojeva u rasponu potencijala od -0,4 V do 0,2 V, gdje su dobivene niske vrijednosti struja. Sve navedeno ukazuje na neidealno kapacitivno ponašanje slojeva PPy/SDS i PPy/GO/SDS.

Nakon ispitivanja superkondenzatora nije došlo do znatnih promjena vrijednosti struje, već se mijenja intenzitet i položaj strujnih vrhova. S obzirom da se struje ne smanjuju u cijelom području potencijala, može se zaključiti da nakon velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja ne dolazi do gubitka aktivnog materijala. Dobiveno ponašanje je najvjerojatnije posljedica strukturnih promjena vodljivog polimera uslijed kontinuiranog nabijanja/izbijanja elektroda. Slično ponašanje je zabilježeno kod PEDOT slojeva.

Nyquistovi prikazi (slika 4.72.) pokazuju da sve slojeve karakteriziraju dobra kapacitivna svojstva jer je dobivena znatna promjena imaginarne komponente impedancije i mala promjena realne komponente impedancije. Iz Bodeova prikaza ovisnosti $-\Phi$ vs. f u području niskih frekvencija vidljivo je kako fazni kut u slučaju PPy/GO/SDS-R teži vrijednosti od 80° , dok se kod ostalih slojeva približava vrijednosti od 75° , što dodatno potvrđuje dobro ponašanje ispitanih slojeva. Međutim, u srednjem području frekvencija kod PPy/GO/SDS-R uočava se ovisnost karakteristična za difuzijsku komponentu impedancije, što ukazuje na spore procese u ovom sloju.

Priređeni PPy slojevi upotrijebljeni su u izradu simetričnih superkondenzatora (SK7 – SK9) ispitanih u dvoelektrodnom sustavu metodama CV, EIS i GCD. U tablici 4.11. navedene su njihove osnovne značajke. Za SK9 je u cikličkom voltamogramu (slika 4.73a) dobivena konstantna vrijednost struje, što ukazuje na kontinuirano odvijanje elektrokemijske reakcije u ispitivanom području potencijala [224]. Osim toga, kod ovog superkondenzatora zabilježene su najveće vrijednosti struja, što je u skladu s prethodnim rezultatima (slika 4.71.). Za SK7 i SK8 dobivene su manje vrijednosti struja, a odziv znatno odstupa od pravokutnog oblika cikličkog voltamograma, što ukazuje na narušenu reverzibilnost sustava. Nakon 1000. ciklusa punjenja/praznjenja, za sva tri superkondenzatora, dobivene su manje vrijednosti struja. To je najviše izraženo kod SK9 i vjerojatno je posljedica promjena vezanih za podlogu. Rezultati su potvrđeni ispitivanjem superkondenzatora pri različitim brzinama promjene potencijala (od 10 mV s^{-1} do 500 mV s^{-1}). SK9 zadržava reverzibilno ponašanje, dok se kod SK7 i SK8 reverzibilnost sustava smanjuje povećanjem brzine polarizacije (slika 4.73b). Kod PEDOT slojeva je dobiveno obrnuto ponašanje. Naime, slojevi PEDOT/SDS i PEDOT/GO/SDS pokazuju izrazito dobru reverzibilnost, znatno bolju od reverzibilnosti PEDOT/GO/SDS-R sloja. Može se zaključiti da je rGO podloga kod PEDOT slojeva narušila reverzibilnost dok je kod PPy slojeva poboljšala reverzibilnost.

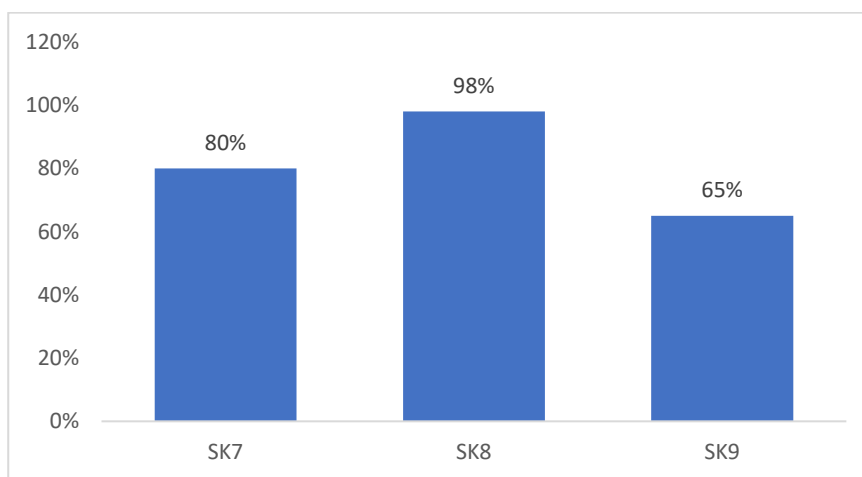
Ovisnost C_s o brzini promjene potencijala za različite PPy slojeve prikazana je na slici 4.77. Navedene vrijednosti izračunane su iz odziva cikličkih voltamograma na slici 4.73b. Uočava se da kod svih slojeva dolazi do pada kapaciteta s porastom brzine promjene potencijala. Naime, pseudokapacitivnu reakciju PPy karakterizira spor stupanj interkalacije/deinterkalacije ionskih vrsta, te će kod većih brzina difuzija iona biti ograničena na površinski sloj aktivnog materijala, zbog čega će se iskoristiti manji dio materijala.

Na temelju rezultata zabilježenih EIS metodom (slika 4.74.) pokazano je da nakon 1000 ciklusa punjenja/pražnjenja ne dolazi do znatne promjene ukupne impedancije, $\log|Z|$. Kod SK9 je u Nyquistovom dijagramu zabilježeno najmanje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja, odnosno najmanje se mijenja realna komponenta impedancije. Kod SK7 se iz ovisnosti $-\Phi$ vs. f u području visokih frekvencija uočavaju dva maksimuma frekvencije koja ukazuju na prisustvo dodatnih otpora u sustavu. Iz ovisnosti $-\Phi$ vs. f za SK8 također se zapaža da je u širokom području frekvencija dominantna difuzijska komponenta impedancije. Osim toga, za SK7 dolazi do promjene u vrijednosti R_e i R_{ct} , dok je kod SK8 i SK9 njihova vrijednost približno ista prije i nakon punjenja/pražnjenja. U području niskih frekvencija za SK9 fazni kut se najviše približava idealnoj vrijednosti od 90° , uz difuzijsku komponentu impedancije u području srednjih frekvencija.

Promjena napona s vremenom tijekom različitih ciklusa punjenja/pražnjenja prikazana je na slici 4.75. U odnosu na superkondenzatore s PEDOT slojevima, nije dobivena potpuno linearna ovisnost napona u vremenu, što je očekivano s obzirom da su u cikličkom voltamogramu (slika 4.71.) izraženi strujni vrhovi. U skladu s cikličkim voltamogramima ovisnost kod SK9 se najviše približila linearnom odzivu. Vrijeme potrebno za punjenje/pražnjenje do $U = 0,8$ V se za SK9 najviše smanjuje kako raste broj ciklusa ispitivanja. S obzirom da je prethodno navedeno da ne dolazi do gubitka aktivnog materijala, već do strukturnih promjena u materijalu, može se zaključiti da su strukturne promjene uzrok smanjenju vremena punjenja/pražnjenja. Te promjene su najviše izražene kod SK9 na što je utjecala rGO podloga. Ovo je u suglasnosti s ponašanjem zabilježenim za PEDOT sloj koji je sadržavao rGO podlogu (PEDOT/GO/SDS-R).

Na temelju vrijednosti dobivenih iz krivulja punjenja/pražnjenja izračunani su C_s , W_s , P_s i R_{ESR} za 1. i 1000. ciklus ispitivanja a (tablica 4.11.). Vrijednosti C_s najveće su za SK9 ($182,45 \text{ F g}^{-1}$), a najmanje za SK8 ($72,8 \text{ F g}^{-1}$), što je u suglasnosti s rezultatima dobivenim tijekom ispitivanja ovih uzoraka u troelektrodnom sustavu. Pad C_s zabilježen je kod svi

superkondenzatora (slika 4.76.). U slučaju SK8 zabilježena je najveća stabilnost kapaciteta, dok je kod SK9 zabilježen znatan pad kapaciteta tijekom ispitivanja. SK8 zadržava 98 % vrijednosti početnog kapaciteta nakon 1000 ciklusa punjenja/praznjenja, a SK9 65 % (slika 5.21.). U slučaju SK8 dobivena je najveća vrijednost R_{ESR} (slika 4.78.) koja nakon 500. ciklusa ispitivanja znatno raste i postiže gotovo dvostruku vrijednost u odnosu na R_{ESR} za SK7 i SK9. Najmanja vrijednost R_{ESR} zabilježena je za SK9, no s povećanjem broja ciklusa postaje nešto veća od vrijednosti dobivene za SK7. U skladu s zabilježenim C_s i R_{ESR} vrijednostima za SK9 su dobivene najveće vrijednosti W_s ($13,5 \text{ Wh kg}^{-1}$) i P_s ($85,24 \text{ kW kg}^{-1}$). Kod svih superkondenzatora nakon velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja dolazi do pada vrijednosti W_s i P_s (slika 4.79.), a to je najviše izraženo za SK9, a najmanje za SK7.

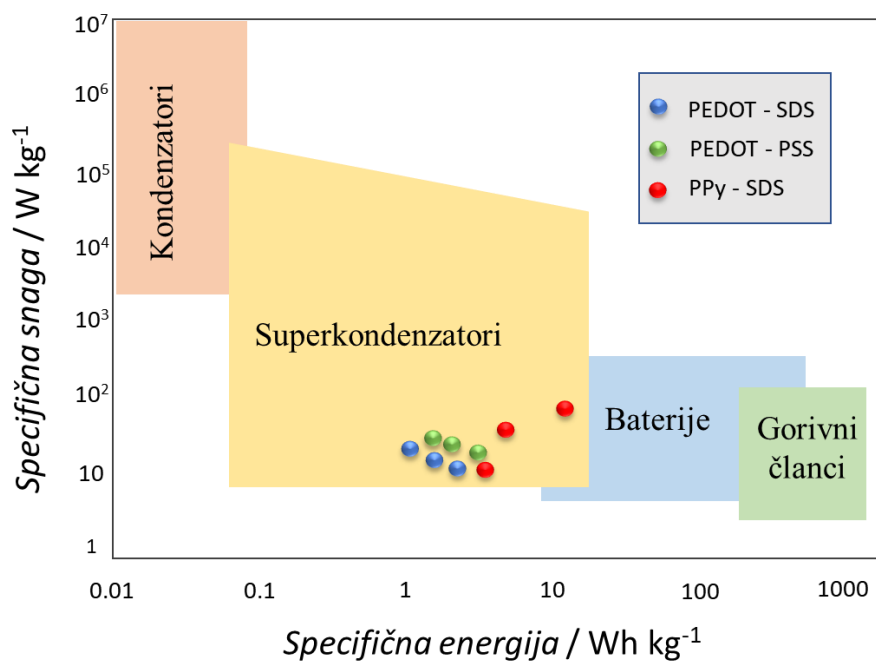


Slika 5.21. Vrijednosti C_s nakon 1000 ciklusa punjenja/praznjenja u odnosu na početni C_s za superkondenzatore SK7 – SK9.

Na temelju ispitivanja superkondenzatora sa slojevima PEDOT i PPy (SK1 – SK9) može se zaključiti kako priređeni superkondenzatori pokazuju dobra kapacitivna svojstva i visok stupanj reverzibilnosti. Superkondenzatori kod kojih je provedena redukcija GO, prisutnog na podlozi i sloju vodljivog polimera, pokazuju nešto manju stabilnost nakon velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja. Međutim, povećanje vrijednosti C_s od gotovo 200 % je pokazalo kako je upravo prisutnost rGO izrazito bitna, jer povećava električnu provodnost sloja i njegovu ukupnu aktivnu površinu. Nadalje, pokazano je da su slojevi PEDOT sintetizirani uz PSS stabilniji nakon ispitivanja superkondenzatora te pokazuju veće vrijednosti C_s , W_s i P_s u odnosu na slojeve s SDS, što je u suglasnosti s zapažanjima iz literature [225–227]. Superkondenzatori priređeni od PEDOT slojeva pokazuju manje vrijednosti C_s od onih s PPy slojevima, što je

posljedica veće molarne mase EDOT monomerne jedinice. Međutim, slojevi PPy su manje stabilni tijekom velikog broja ciklusa punjenja/pražnjenja (slika 5.20. i 5.21.). Navedeno je u suglasnosti s literatunim podacima gdje se dobiveno ponašanje pripisuje manjoj poroznosti PPy slojeva u odnosu na PEDOT slojeve [228].

Na temelju usporedbe iznosa snage i energije s podacima u Ragoneovom dijagramu proizlazi da priređeni superkondenzatori po svojim karakteristikama odgovaraju superkondenzatorima visoke energije i nešto nižih snaga (slika 5.22.).



Slika 5.22. Ragoneov dijagram

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, izvedeni su sljedeći zaključci:

1. Elektrokemijskim raslojavanjem prirodnog grafita uz prisustvo PAT i pri vrijednostima napona od 2,5 V do 3,2 V moguće je dobiti otopinu koja sadrži grafensku strukturu.
2. Djelotvornost raslojavanja ovisi o vrsti radne grafitne elektrode i vrsti PAT, vrijednosti primijenjenog napona, pH vrijednosti otopine, te proceduri kojom se provodi eksperiment. Veći stupanj raslojavanja postignut je s grafitnim štapićem kao radnom elektrodom u odnosu na elektrodu pripremljenu u laboratoriju. To je posljedica kompaktnije strukture grafitnog štapića koja doprinosi manjem kontaktnom otporu između grafitnih čestica i boljoj električnoj provodnosti elektrode. Osim toga, raslojavanje je učinkovitije u lužnatom mediju pri većim vrijednostima napona, te u otopini PAT koja sadrži benzenski prsten (SDBS). Naime, π - π interakcija između aromatskog prstena u strukturi SDBS i delokaliziranih π elektrona u grafitu olakšavaju proces interkalacije i disperziju grafitne strukture u otopini. Nadalje, elektrokemijsko raslojavanje je provedeno *Procedurom 1* u kojoj se primjenjuje jedna anodna i jedna katodna polarizacija, i *Procedurom 2* koja se odnosi na izmjenu anodne i katodne polarizacije tijekom više ciklusa. Nakon polarizacija intenzitet boje otopine jači je u slučaju primjene *Procedure 2*, što je posljedica intenzivnijeg raslojavanja, te se ova procedura smatra pogodnijom elektrokemijskom metodom za dobivanje grafena.
3. Na temelju rezultata DLS analize zaključeno je kako otopina dobivena nakon raslojavanja pri 3,2 V uglavnom sadrži čestice manjih dimenzija (9 – 60 nm), što ukazuje na to da je elektrokemijsko raslojavanje uspješna metoda sinteze GQD. AFM analizom utvrđeno je da dobiveni grafenski listovi nisu u potpunosti raslojeni, dok RAMAN analiza ukazuje na prisustvo strukturnih defekata. UV/Vis i FTIR spektri pokazali su da se u otopini nalazi GO, a njegova koncentracija raste s povećanjem primijenjenog napona, od 0,089 mg ml⁻¹ do 0,460 mg ml⁻¹, i veća je u slučaju primjene grafitnog štapića.
4. Mehanizam elektrokemijskog raslojavanja grafita u otopini PAT uključuje pozitivnu i negativnu polarizaciju elektrode, interkalaciju i deinterkalaciju iona, oksidaciju grafita, razvijanje kisika i vodika. Navedeni procesi rezultiraju ekspanzijom elektrode i raslojavanjem strukture grafita, što je potvrđeno CV i SEM metodama, a sam proces elektrokemijskog raslojavanja moguće je pratiti preko strujnih tranzijenata.
5. Elektrokemijsko raslojavanje grafita pri niskim vrijednostima napona je jednostavan, ekološki prihvatljiv i visoko isplativ postupak, a dobivena otopina se može direktno

upotrijebiti kao osnovni elektrolit u sintezi kompozita vodljivi polimer/GO. Primjenom elektrokemijskih metoda moguće je uspješno sintetizirati slojeve vodljivih polimera, PEDOT i PPy, u prisustvu PAT (SDBS, SDS) i polielektrolita PSS. Osim toga, moguće je ugraditi GO u strukturu vodljivog polimera ako se kao elektrolit pri polimerizaciji upotrebljava otopina PAT i GO. Pri tome se povećava stupanj reverzibilnosti elektrokemijskog odziva unatoč lošoj električnoj provodnosti GO. Ugradnja GO u sloj vodljivog polimera potvrđena je rezultatima UV/Vis spektrofotometrije i SEM metodom.

6. Na temelju strukturnih i morfoloških karakteristika vodljivih polimera te elektrokemijskih ispitivanja optimirani su: potencijal sinteze, koncentracija monomera i PAT, te debljina sloja za PEDOT i PPy te njihove kompozite. Rezultati su pokazali da se dobra pseudokapacitivna svojstva PEDOT slojeva postižu primjenom potencijala u rasponu vrijednosti od 0,94 V do 1,04 V, te pri trajanju sinteze do 600 s. U slučaju sinteze PPy slojeva sinteza je provedena pri potencijalu od 0,9 V, u trajanju do 300 s. Optimalna koncentracija EDOT monomera je $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, a Py monomera $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$. Kod sinteze oba vodljiva polimera za optimalnu koncentraciju PAT određena je vrijednost od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.
7. Upotrebom micelarnih otopina PAT i polielektrolita povećava se topivost monomera u vodi i smanjuje E_{ox} monomera, što povoljno utječe na polimerizaciju. Naime, monomer se ugrađuje u jezgru micle, a nakon njene interakcije s površinom elektrode, monomer se oslobađa te nastupa polimerizacija. Polimerizacija je brža u prisustvu SDS micela, u odnosu na polimerizaciju sa SDBS micelama, što je posljedica veće fleksibilnosti SDS micela i lakše interkalacije/deinterkalacije monomera u njihovu jezgru.
8. GO prisutan u otopini za sintezu smanjuje brzinu polimerizacije i pridonosi kompaktnijoj morfologiji sloja, bez obzira na vrstu osnovnog elektrolita koji se upotrebljava. S obzirom da su u prisustvu GO zabilježene veće struje nukleacije zaključeno je da GO ubrzava proces nukleacije, a time povećava kompaktnost sloja i usporava njegov rast. Osim toga, GO nije vodljiv te smanjuje provodnost sloja i usporava polimerizaciju. Nešto manji utjecaj GO na strukturu sloja utvrđen je u slučaju primjene PSS. To je povezano s većim dimenzijama i drugačijim konformacijama lanaca PSS, što utječe na kompetitivan proces vezanja monomera za GO i daljnju polimerizaciju.
9. GO ugrađen u sloj vodljivog polimera moguće je reducirati metodom CA pri potencijalu od -1,4 V u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Optimalno vrijeme redukcije je od 300 s do 600 s. Proučavanjem utjecaja podloge na sintezu vodljivog polimera i redukciju GO zaključeno je da se visok stupanj redukcije postiže ukoliko se sinteza polimera provedene na poroznim

podlogama GO ili rGO. Uspješnost provedene redukcije GO potvrđena je porastom struje i povećanjem reverzibilnosti elektrokemijskog odziva polimernih slojeva.

- 10.** Sintetizirane PEDOT i PPy slojeve i njihove kompozite moguće je upotrijebiti kao aktivne elektrodne materijale u superkondenzatorima. Priređeni superkondenzatori pokazuju dobra kapacitivna svojstva i visok stupanj reverzibilnosti. Najveće vrijednosti C_s i W_s zabilježene su za superkondenzatore čiji je aktivni materijal sadržavao rGO (PEDOT/SDS - 59,92 F g⁻¹, 4,19 W h kg⁻¹, PEDOT/PSS - 40,03 F g⁻¹, 5,60 W h kg⁻¹, PPy/SDS - 182,45 F g⁻¹, 13,5 W h kg⁻¹). Superkondenzatori čiji je aktivni materijal sadržavao GO pokazuju manje C_s i W_s (PEDOT/SDS - 28,01 F g⁻¹, 1,33 W h kg⁻¹, PEDOT/PSS - 19,67 F g⁻¹, 2,06 W h kg⁻¹, PPy/SDS - 72,8 F g⁻¹, 4,5 W h kg⁻¹) u odnosu na superkondenzatore s čistim polimernim slojem (PEDOT/SDS - 28,71 F g⁻¹, 2,06 W h kg⁻¹, PEDOT/PSS - 29,51 F g⁻¹, 2,4 W h kg⁻¹, PPy/SDS - 95,88 F g⁻¹, 6,5 W h kg⁻¹). Time je dokazan pozitivan učinak rGO na pseudokapacitivna svojstva vodljivog polimera što je posljedica dobre električne provodnosti rGO. Veće vrijednosti specifičnih kapaciteta zabilježene su za superkondenzatore s PPy slojem, što je posljedica manje molarne mase polipirola.
- 11.** Ispitivanja provedena tijekom 1000 ciklusa oksidacije i redukcije u području napona od 0 V do 0,8 V ukazala su na određene nedostatke superkondenzatora koji su sadržavali rGO. Naime, ti superkondenzatori su manje su stabilni od superkondenzatora koji nisu sadržavali rGO ili su sadržavali GO. Razlog tome je podloga od rGO koju je bilo nužno nanijeti kako bi se osigurala redukcija GO ugrađenog u sloj vodljivog polimera. Ispitivanje stabilnosti također je ukazalo da su PEDOT superkondenzatori priređeni uz SDS stabilniji od onih priređenih uz PSS. Međutim, reverzibilnost je nešto veća kod superkondenzatora priređenih uz PSS. Utvrđeno je da su PEDOT superkondenzatori stabilniji od PPy superkondenzatora.

Rezultati ovog rada mogu se smatrati originalnim znanstvenim doprinosom u području istraživanja sinteze grafenskih materijala, razvoju kompozitnih materijala na bazi grafena i vodljivih polimera te njihovoj primjeni u superkondenzatorima.

7. LITERATURA

- [1] I. Šantek, L. Ofak, Pravni okvir za obnovljive izvore energije u pravu Europske unije, Zbornik radova Pravnog fakulteta u Splitu 57 (2020) 803-827.
- [2] M. Žunec, S. Žutobradić, L. Wagmann, S. Hutter, Spremnici električne energije i planiranje distribucijskog sustava, Šesto savjetovanje Hrvatskog ogranaka međunarodne elektrodistribucijske konferencije, Opatija, 13.-16. svibnja 2018.
- [3] J. R. Miller, Capacitors: Overview, u J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, J. Garche (ur.), Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, 2009, 587-599.
- [4] URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=35908> (pristup 15.2.2021.)
- [5] V. S. Bagotsky, Fundamentals of electrochemistry, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [6] P. Sharma, T. S. Bhatti, A review on electrochemical double-layer capacitors, Energy Convers. Manage. 51 (2010) 2901-2912.
- [7] A. Schneuwly, R. Gallay, Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends, Proceeding PCIM (2000) 1-10.
- [8] H. I. Becker, United States Patent 2800616, 7.23.1957.
- [9] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, J. Power Sources 157 (2006) 11-27.
- [10] B. E. Conway, Electrochemical supercapacitors: Scientific fundamentals and technological applications, Springer US, New York, 1999.
- [11] S. Chen, L. Ma, K. Zhang, M. Kamruzzaman, C. Zhi, J. A. Zapien, A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres, J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 7784-7790.
- [12] Y. Yuan, C. Wang, K. Lei, H. Li, F. Li, J. Chen, Sodium-ion hybrid capacitor of high power and energy density, ACS Cent. Sci. 4 (2018) 1261-1265.
- [13] URL: <https://licaptech.com/lithium-ion-capacitors> (pristup 5.6.2019.)
- [14] URL: <https://www.thomasnet.com/articles/top-suppliers/capacitor-manufacturers-suppliers/> (pristup 3.6.2019.)
- [15] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, Carbon 39 (2001) 937-950.
- [16] P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors, J. Power Sources 156 (2006) 712-718.

- [17] A. Hofmann, M. Schulz, T. Hanemann, Effect of conducting salts in ionic liquid based electrolytes: viscosity, conductivity, and Li-ion cell studies, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 10170-10189.
- [18] A. Eftekhari, Supercapacitors utilising ionic liquids, *Energy Storage Mater.* 9 (2017) 47-69.
- [19] S. Sopčić, D. Antonić, Z. Mandić, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, Single and multi-frequency impedance characterization of symmetric activated carbon single capacitor cells, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 8 (2018) 183-195.
- [20] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry 2A: Fundamentals of electrochemistry*, Kluwer Academic, New York, 2000.
- [21] F. Scholz, Voltammetric techniques of analysis: the essentials, *ChemTexts* 1 (2015) 1-24.
- [22] M. Metikoš, *Elektrokemija*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2000.
- [23] M. Khademi, D. P. J. Barz, Structure of the electrical double layer revisited: electrode capacitance in aqueous solutions, *Langmuir* 36 (2020) 4250-4260.
- [24] P. Kurzweil, Electrochemical capacitors, u C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. J. Rand, B. Scrosati, J. Garche (ur.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, str. 607-633.
- [25] K. Kim, J. An, K. Park, G. Roh, K. Chun, Analysis of a supercapacitor/battery hybrid power system for a bulk carrier, *Appl. Sci.* 9 (2019) 1547.
- [26] S. Konwer, R. Boruah, S. K. Dolui, Studies on conducting polypyrrole/graphene oxide composites as supercapacitor electrode, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 2248-2255.
- [27] M. Y. Ho, P. S. Khiew, D. Isa, T. K. Tan, W. S. Chiu, C. H. Chia, A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors, *Nano* 9 (2014) 1430002.
- [28] D. Bélanger, T. Brousse, J. W. Long, Manganese oxides: battery materials make the leap to electrochemical capacitors, *Electrochem. Soc. Interface.* 17 (2008) 49-52.
- [29] Z. Lin, E. Goikolea, A. Balducci, K. Naoi, P. L. Taberna, M. Salanne, G. Yushin, P. Simon, Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough, *Mater. Today* 21 (2018) 419-436.
- [30] G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, T. Zheng, An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A930.

- [31] C. T. J. Low, F. C. Walsh, M. H. Chakrabarti, M. A. Hashim, M. A. Hussain, Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon* 54 (2013) 1-21.
- [32] M. Alanyalıoğlu, J. J. Segura, J. Oró-Sol, N. Casañ-Pastor, The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes, *Carbon* 50 (2012) 142-152.
- [33] M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E. L. K. Chng, H. L. Poh, Graphene for electrochemical sensing and biosensing, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 954-965.
- [34] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [35] A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, Electrochemistry of graphene and related materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7150-7188.
- [36] M. Kralj, A. Supina, D. Čapeta, I. Sović, I. Halasz, Mechanochemical oxidation of graphite for graphene-hydrogel applications: Pitfalls and benefits, *Materialia* 14 (2020) 100908.
- [37] P. Yu, S. E. Lowe, G. P. Simon, Y. L. Zhong, Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 329-338.
- [38] G. M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martinez, C. Barbero, H. Salavagione, High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite, *Carbon* 49 (2011) 2809-2816.
- [39] K. Parvez, R. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Müllen, Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics, *ASC Nano* 7 (2013) 3598-3606.
- [40] K. Parvez, Z. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Mullen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6083-6091.
- [41] K. S. Rao, J. Senthilnathan, Y. Liu, M. Yoshimura, Role of peroxide ions in formation of graphene nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4237.
- [42] J. M. Munuera, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, A simple strategy to improve the yield of graphene nanosheets in the anodic exfoliation of graphite foil, *Carbon* 115 (2017) 625-628.

- [43] M. Xu, H. Sun, C. Shen, S. Yang, W. Que, Y. Zhang, X. Song, Lithium-assisted exfoliation of pristine graphite for few-layer graphene nanosheets, *Nano Res.* 8 (2015) 801-807.
- [44] C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu, F. R. Chen, A. N. Khlobystov, L. J. Li, High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation, *ACS Nano* 5 (2011) 2332-2339.
- [45] A. Mohamed, T. Ardyani, S. A. Bakar, P. Brown, M. Hollamby, M. Sagisaka, J. Eastoe, Graphene-philic surfactants for nanocomposites in latex technology, *Adv. Colloid Interface Sci.* 230 (2016) 54-69.
- [46] G. Wang, B. Wang, J. Park, Y. Wang, B. Sun, J. Yao, Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation, *Carbon* 47 (2009) 3242-3246.
- [47] J. Lu, J. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K. P. Loh, One-pot synthesis of fluorescent carbon graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids, *ACS Nano* 3 (2009) 2367-2375.
- [48] Z. Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanelli, V. Bellani, V. Palermo, The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication-assisted techniques: A nanoscale study, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4684-4693.
- [49] S. Stankovich, D.A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S.T. Nguyen, R. S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442 (2006) 282-286.
- [50] Y. L. Zhong, T. M. Swager, Enhanced electrochemical expansion of graphite for in situ electrochemical functionalization, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17896-17899.
- [51] P. Tripathi, C. R. P. Patel, M. A. Shaz, O. N. Srivastava, Synthesis of high-quality graphene through electrochemical exfoliation of graphite in alkaline electrolyte, *arXiv: Mater. Sci.* 2013.
- [52] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 1518-1525.
- [53] B. Gurzęda, T. Buchwald, M. Nocuń, A. Bąkiewicz, P. Krawczyk, Graphene material preparation through thermal treatment of graphite oxide electrochemically synthesized in aqueous sulfuric acid, *RSC Adv.* 7 (2017) 19904-19911.
- [54] C. H. A. Wong, Z. Sofer, M. Pumera, Geographical and geological origin of natural graphite heavily influence the electrical and electrochemical properties of chemically modified graphenes, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 8435-8440.

- [55] M. Wissler, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, *J. Power Sources*, 156 (2006) 142-150.
- [56] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228-240.
- [57] R. S. Dey, H. A. Hjuler, Q. Chi, Approaching the theoretical capacitance of graphene through copper foam integrated three-dimensional graphene networks, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6324-6329.
- [58] A. J. Paulista Neto, E. E. Fileti, Impact of edge groups on the hydration and aggregation properties of graphene oxide, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018) 2578-2586.
- [59] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19954-19958.
- [60] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 53-56.
- [61] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4477-4482.
- [62] A. Ammar, A. M. Al-Enizi, M. A. A. AlMaadeed, A. Karim, Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes, *Arabian. J. Chem.* 9 (2016) 274-286.
- [63] S. Pei, H. M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210–3228.
- [64] S. Y. Toh, K. S. Loh, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422-434.
- [65] Z. Z. Yang, Q. Bin Zheng, H. X. Qiu, J. Li, J. H. Yang, A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl_2 as a catalyst, *New Carbon Mater.* 30 (2015) 41-47.
- [66] K. K. H. De Silva, H. H. Huang, M. Yoshimura, Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 338-346.
- [67] Y. J. Oh, J. J. Yoo, Y. I. Kim, J. K. Yoon, H. N. Yoon, J.-H. Kim, S. B. Park, Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 118-128.
- [68] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Graphene-based electrochemical supercapacitors, *J. Chem. Sci.* 120 (2008) 9-13.

- [69] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, Supercapacitor devices based on graphene materials, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13103-13107.
- [70] H. Feng, R. Cheng, X. Zhao, X. Duan, J. Li, A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1537-1539.
- [71] K. Zhang, L. Mao, L. L. Zhang, H. S. O. Chan, X. S. Zhao, J. Wu, Surfactant-intercalated, chemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7302-7307.
- [72] G. Wang, X. Sun, F. Lu, H. Sun, M. Yu, W. Jiang, C. Liu, J. Lian, Flexible pillared graphene-paper electrodes for high-performance electrochemical supercapacitors, *Small* 8 (2012) 452-459.
- [73] J. Yan, T. Wei, B. Shao, F. Ma, Z. Fan, M. Zhang, C. Zheng, Y. Shang, W. Qian, F. Wei, Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors, *Carbon* 48 (2010) 1731-1737.
- [74] L. Qiu, X. Yang, X. Gou, W. Yang, Z. F. Ma, G. Wallace, D. Li, Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives," *Chem. - Eur. J.* 16 (2010) 10653-10658.
- [75] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian, F. Wei, A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3723-3728.
- [76] Y. Si, E. T. Samulski, Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6792-6797.
- [77] G. Radić, I. Šajnović, Ž. Petrović, M. K. Roković, Reduced graphene oxide/ α -Fe₂O₃ fibres as active material for supercapacitor application, *Croat. Chem. Acta* 91 (2018) 481-490.
- [78] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578-580.
- [79] S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004.
- [80] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, New York, 1955.
- [81] J. Tsukamoto, Recent advances in highly conductive polyacetylene, *Adv. Phys.* 41 (1992) 509-546.
- [82] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, Structure and electrical properties of polyacetylene yielding a conductivity of 10⁵ S/cm, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 125.

- [83] Y. Liu, H. Wang, J. Zhou, L. Bian, E. Zhu, J. Hai, J. Tang, W. Tang, Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode, *Electrochim. Acta* 112 (2013) 44-52.
- [84] X. Zuo, Y. Zhang, L. Si, B. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, X. Jiang, One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene/polypyrrole composite and its application to supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 140-148.
- [85] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4724-4771.
- [86] S. Bose, T. Kuila, E. Uddin, N. Hoon, A. K. T. Lau, J. Hee, In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites, *Polymer* 51 (2010) 5921-5928.
- [87] K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, Pulse electrochemical incorporation of graphene oxide into polypyrrole films for supercapacitor electrode materials, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 685-692.
- [88] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang, Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid, *J. Power Sources* 190 (2009) 578-586.
- [89] G. A. Snook, C. Peng, D. J. Fray, G. Z. Chen, Achieving high electrode specific capacitance with materials of low mass specific capacitance: Potentiostatically grown thick micro-nanoporous PEDOT films, *Electrochem. commun.* 9 (2007) 83-88.
- [90] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conductive polymer, CRC Press, Florida, 2010.
- [91] J. Hwang, F. Amy, A. Kahn, Spectroscopic study on sputtered PEDOT · PSS: Role of surface PSS layer, *Org. Electron.* 7 (2006) 387-396.
- [92] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, F. Louwet, L. Groenendaal, X. Crispin, W. Osikowicz, W. Salaneck, M. Fahlman, Electrochemical and XPS studies toward the role of monomeric and polymeric sulfonate counterions in the synthesis, composition, and properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Macromolecules* 36 (2003) 3337-3344.
- [93] G. Sonmez, P. Schottland, J. R. Reynolds, PEDOT/PAMPS: An electrically conductive polymer composite with electrochromic and cation exchange properties, *Synth. Met.* 155 (2005) 130-137.
- [94] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes, *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 87-92.

- [95] C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, N. S. Sariciftci, In situ FTIR spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Synth. Met.* 101 (1999) 66.
- [96] J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, A. Fin, Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* 489 (2000) 17-27.
- [97] J. C. Gustafsson, B. Liedberg, O. Inganäs, In situ spectroscopic investigations of electrochromism and ion transport in a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrode in a solid state electrochemical cell, *Solid State Ionics* 69 (1994)145-152.
- [98] E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M. L. Terranova, D. Passeri, Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium, *Synth. Met.* 159 (2009) 406-414.
- [99] V. Lyutov, I. Efimov, A. Bund, V. Tsakova, Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in the presence of dodecylsulfate and polysulfonic anions - An acoustic impedance study, *Electrochim. Acta* 122 (2014) 21-27.
- [100] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze, Anodic polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene from aqueous microemulsions, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 759-768.
- [101] E. Nasybulin, S. Wei, I. Kymissis, K. Levon, Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution, *Electrochim. Acta* 78 (2012) 638-643.
- [102] N. Sakmeche, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, Improvement of the electrosynthesis and physicochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using a sodium dodecyl sulfate micellar aqueous medium, *Langmuir* 15 (1999) 2566-2574.
- [103] N. Sakmeche, J. J. Aaron, S. Aeiyaeh, P. C. Lacaze, Usefulness of aqueous anionic micellar media for electrodeposition of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) films on iron, mild steel and aluminum, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1921-1931.
- [104] N. Sakmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. C. Lacroix, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water,” *Synth. Met.* 84 (1997) 191-192.

- [105] N. Sakmeche, J. Aaron, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. Lacroix, P. Lacaze, Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes, *Chem. Commun.* (1996) 2723-2724.
- [106] L. L. Zhang, S. Zhao, X. N. Tian, X. S. Zhao, Layered graphene oxide nanostructures with sandwiched conducting polymers as supercapacitor electrodes, *Langmuir* 26 (2010) 17624-17628.
- [107] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Prog. Nat. Sci.* 18 (2008) 777-788.
- [108] J. Zhang, X. S. Zhao, Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 5420-5426.
- [109] D. Sačer, D. Čapeta, I. Š. Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. K. Roković, Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer, *Electrochim. Acta* 193 (2016) 311-320.
- [110] M. Lehtimäki, M. Suominen, P. Damlin, S. Tuukkanen, C. Kvarnström, D. Lupo, Preparation of supercapacitors on flexible substrates with electrodeposited PEDOT/graphene composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 22137-22147.
- [111] H. Chang, C. Chang, Y. Tsai, C. Liao, Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor, *Carbon* 50 (2012) 2331-2336.
- [112] X. Wang, C. Yang, P. Liu, Facile decoration of polypyrrole nanoparticles onto graphene nanosheets for supercapacitors, *Synth. Met.* 162 (2012) 2349-2354.
- [113] X. Feng, R. Li, Y. Ma, R. Chen, N. Shi, Q. Fan, W. Huang, One-step electrochemical synthesis of graphene/polyaniline composite film and its applications, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 989-996.
- [114] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: fundamentals and application*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [115] P. M. Biesheuvel, S. Porada, J. E. Dykstra, The difference between Faradaic and non-Faradaic electrode processes, *arXiv: Chem. Phys.* (2018) 1-16.
- [116] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [117] G. Pustaj, Istraživanje korozije čelikâ u naftnoj industriji i njihova zaštita ekstraktom lista masline, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.

- [118] K. Magdić, V. Horvat-Radošević, Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, *Kem. Ind.* 62 (2013) 81-91.
- [119] Y. Gong, D. Li, Q. Fu, C. Pan, Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 25 (2015) 379-385.
- [120] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, Springer, New York, 2014.
- [121] M. Ratkaj, *Primjena spektroskopije površinski pojačanog ramanovog raspršenja u istraživanju farmaceutski aktivnih tvari*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2013.
- [122] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, Experimental review of graphene," *ISRN Condens. Matter Phys.* (2012) 1-56.
- [123] I. Odak, I. Škorić, *Organska fotokemija, principi i primjena*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2017.
- [124] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- [125] M. Rogošić, R. Stepto, Definicije naziva povezanih s pojedinačnim makromolekulama, makromolekulskim nakupinama, polimernim otopinama i amorfnim polimernim tvarima (I. dio), *Kem. Ind.* 66 (2017) 145-156.
- [126] C. Musumeci, Advanced scanning probe microscopy of graphene and other 2D materials, *Crystals*, 7 (2017) 216.
- [127] J. M. Munuera, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, M. Ayán-Varela, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Electrolytic exfoliation of graphite in water with multifunctional electrolytes: En route towards high quality, oxide-free graphene flakes, *Nanoscale* 8 (2016) 2982-2998.
- [128] C. Te Hsieh, J. H. Hsueh, Electrochemical exfoliation of graphene sheets from a natural graphite flask in the presence of sulfate ions at different temperatures, *RSC Adv.* 6 (2016) 64826-64831.
- [129] K. W. Hathcock, J. C. Brumfield, C. A. Goss, E. A. Irene, R. W. Murray, Incipient electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite: Correlation between surface blistering and electrolyte anion intercalation, *Anal. Chem.* 67 (1995) 2201-2206.
- [130] M. Noel, R. Santhanam, *Electrochemistry of graphite intercalation compounds*, *J. Power Sources* 72 (1998) 53-65.

- [131] H. S. Choo, T. Kinumoto, M. Nose, K. Miyazaki, T. Abe, Z. Ogumi, Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution, *J. Power Sources* 185 (2008) 740-746.
- [132] H.-S. Choo, T. Kinumoto, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1017.
- [133] S. Yang, A. G. Ricciardulli, S. Liu, R. Dong, M. R. Lohe, A. Becker, M. A. Squillaci, P. Samori, K. Müllen, X. Feng, Ultrafast delamination of graphite into high-quality graphene using alternating currents, *Angew. Chem., Int. Ed.* 56 (2017) 6669-6675, 2017.
- [134] N. A. Jamaluddin, A. Mohamed, S. A. Bakar, T. Ardyani, M. Sagisaka, S. Suhara, M. H. Mamat, M. K. Ahmad, S. M. King, S. E. Rogers, J. Eastoe, Highly branched triple-chain surfactant-mediated electrochemical exfoliation of graphite to obtain graphene oxide: colloidal behaviour and application in water treatment," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 12732-12744.
- [135] Y. Yi, G. Weinberg, M. Prenzel, M. Greiner, S. Heumann, S. Becker, R. Schlögl, Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal. Today* 295 (2017) 32-40.
- [136] I. Piñeiro-Prado, D. Salinas-Torres, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Design of activated carbon/activated carbon asymmetric capacitors, *Front. Mater.* 3 (2016) 1-12.
- [137] J. Wang, K. K. Manga, Q. Bao, K. P. Loh, High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrolyte, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8888-8891.
- [138] M. Pourbaix, H. Zhang, A. Pourbaix, Presentation of an atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase, *Mater. Sci. Forum* 251-254 (1997) 143-148.
- [139] J. Chen, X. Zhang, X. Zheng, C. Liu, X. Cui, W. Zheng, Size distribution-controlled preparation of graphene oxide nanosheets with different C/O ratios, *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 8-11.
- [140] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 101-105.
- [141] M. Raic, D. Sačer, M. K. Rokovic, Structural and capacitive properties of graphene obtained by a green method of graphene oxide reduction, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 33 (2019) 385-393.

- [142] B. Gurzęda, P. Florczak, M. Kempniński, B. Peplińska, P. Krawczyk, S. Jurga, Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid, *Carbon* 100 (2016) 540-545.
- [143] H. N. Tien, H. Van Luan, T. V. Cuong, B. Kong, J. S. Chung, E. J. Kim, S. H. Hur, Fast and simple reduction of graphene oxide in various organic solvents using microwave irradiation, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 5658-5662.
- [144] S. Yang, M. R. Lohe, K. Müllen, X. Feng, New-generation graphene from electrochemical approaches: Production and applications, *Adv. Mater.* 28 (2016) 6213-6221.
- [145] G. Eda, M. Chhowalla, Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2392-2415.
- [146] D. Sačer, I. Spajić, M. Kraljić Roković, Z. Mandić, New insights into chemical and electrochemical functionalization of graphene oxide electrodes by o-phenylenediamine and their potential applications, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 15285-15297.
- [147] P. Tian, L. Tang, K. S. Teng, S. P. Lau, Graphene quantum dots from chemistry to applications, *Mater. Today Chem.* 10 (2018) 221-258.
- [148] L. Tian, F. Chen, H. Ding, X. Li, X. Li, The influence of inorganic electrolyte on the properties of carbon quantum dots in electrochemical exfoliation, *J. Electroanal. Chem.* 878 (2020) 114673.
- [149] Z. Xia, G. Maccaferri, C. Zanardi, M. Christian, L. Ortolani, V. Morandi, V. Bellani, A. Kovtun, S. Dell'Elce, A. Candini, A. Liscio, V. Palermo, Dispersion stability and surface morphology study of electrochemically exfoliated bilayer graphene oxide, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 15122-15130.
- [150] S. Ye, H. Huang, C. Yuan, F. Liu, M. Zhai, X. Shi, C. Qi, G. Wang, Thickness-dependent strain effect on the deformation of the graphene-encapsulated Au nanoparticles, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1-6.
- [151] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, R. S. Ruoff, Mechanical properties of monolayer graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 6557-6564.
- [152] K. Tsirka, A. Katsiki, N. Chalmpes, D. Gournis, A. S. Paipetis, Mapping of graphene oxide and single layer graphene flakes defects annealing and healing, *Front. Mater.* 5 (2018) 1-11.
- [153] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.

- [154] C. Su, M. Acik, K. Takai, J. Lu, S. Hao, Y. Zheng, P. Wu, Q. Bao, T. Enoki, Y.J. Chabal, K. P. Loh, Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1298-1299.
- [155] H. Wan, C. Wei, K. Zhu, Y. Zhang, C. Gong, J. Guo, J. Zhang, L. Yu, J. Zhang, Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 34456-34466.
- [156] S. K. Jhajharia, K. Selvaraj, Non-templated ambient nanoporation of graphene: A novel scalable process and its exploitation for energy and environmental applications, *Nanoscale* 7 (2015) 19705-19713.
- [157] T. Lindfors, Z. A. Boeva, R. M. Latonen, Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide, *RSC Adv.* 4 (2014) 25279-25286.
- [158] F. Liu, C. Wang, X. Sui, M. A. Riaz, M. Xu, L. Wei, Y. Chen, Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential, *Carbon Energy* 1 (2019) 173-199.
- [159] URL:https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Electricity_price_statistics#Electricity_prices_for_non-household_consumers (pristup 27.8.2020.)
- [160] URL: <https://www.graphenea.com/collections/all> (pristup 27.8.2020.)
- [161] A. Österholm, T. Lindfors, J. Kauppila, P. Damlin, C. Kvarnström, Electrochemical incorporation of graphene oxide into conducting polymer films, *Electrochim. Acta* 83 (2012) 463-470.
- [162] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B. Ž. Nikolić, V. M. Jovanović, Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation, *Carbon* 39 (2001) 1195-1205.
- [163] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter, "PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer," CRC Press, 2010.
- [164] O. L. Gribkova, O. D. Iakobson, A. A. Nekrasov, V. A. Cabanova, V. A. Tverskoy, A. V. Vannikov, The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 2991-3001.
- [165] R. C. D. Peres, J. Pernaut, M. Paoli, Polypyrrole/dodecylsulfate: Effects of different synthesis conditions, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 29 (1991) 225-231.

- [166] R. C. D. Peres, V. F. Juliano, M. A. De Paoli, S. Panero, B. Scrosati, Electrochromic properties of dodecylbenzenesulfonate doped poly(pyrrole), *Electrochim. Acta* 38 (1993) 869-876.
- [167] M. De Paoli, R. C. D. Peres, S. Panero, B. Scrosati, Properties of electrochemically synthesized polymer electrodes - x. study of polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1173-1182.
- [168] S. S. Karade, B. R. Sankapal, Room temperature PEDOT:PSS encapsulated MWCNTs thin film for electrochemical supercapacitor, *J. Electroanal. Chem.* 771 (2016) 80-86.
- [169] Y. Liu, B. Weng, J. M. Razal, Q. Xu, C. Zhao, Y. Hou, S. Seyedin, R. Jalili, G. G. Wallace, J. Chen, High-performance flexible all-solid-state supercapacitor from large free-standing graphene-PEDOT/PSS films, *Sci. Rep.* 5 (2015) 17045.
- [170] Z. Zhao, G. F. Richardson, Q. Meng, S. Zhu, H. C. Kuan, J. Ma, PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors, *Nanotechnology* 27 (2015) 042001.
- [171] H. Zhou, X. Zhi, H. J. Zhai, A strategy to boost electrochemical properties of the graphene oxide–poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composites for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 5216-5228.
- [172] T. Lindfors, Potential cycling stability of composite films of graphene derivatives and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Electroanalysis* 27 (2015) 727-732.
- [173] N. H. Nabilah Azman, H. N. Lim, Y. Sulaiman, Effect of electropolymerization potential on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 188 (2016) 785-792.
- [174] K. L. Mittal, E. J. Fendler, Eds., *Solution behavior of surfactants theoretical and applied aspects*, Plenum Press, New York, 1982.
- [175] G. L. McIntire, H. N. Blount, Electrochemistry in ordered systems. Oxidative electrochemistry of 10-methylphenothiazine in anionic, cationic, and nonionic micellar systems, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7720.
- [176] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*. Chichester: Ellis Horwood, New York, 1979.
- [177] N. Batina, Adsorpcija natrijevog dodecil sulfata na granici faza živina elektroda/elektrolit, doktorski rad, Institut Ruđer Bošković, 1986.

- [178] R. Schweiss, J. F. Lübben, D. Johannsmann, W. Knoll, Electropolymerization of ethylene dioxythiophene (EDOT) in micellar aqueous solutions studied by electrochemical quartz crystal microbalance and surface plasmon resonance, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2849-2856.
- [179] G. G. Láng, M. Ujvári, S. Vesztergom, V. Kondratiev, J. Gubicza, K. J. Szekeres, The electrochemical degradation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films electrodeposited from aqueous solutions, *Z. Phys. Chem.* 230 (2016) 1281-1302.
- [180] D. Zalka, S. Vesztergom, M. Ujvári, G. G. Láng, Electrochemical behaviour of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrodes after overoxidation - the influence of the substrate on the charge transfer resistance, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 8 (2018) 151-162.
- [181] A. Zykwincka, W. Domagala, B. Pilawa, M. Lapkowski, Electrochemical overoxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - PEDOT studied by means of in situ ESR spectroelectrochemistry, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1625-1633.
- [182] A. Zykwincka, W. Domagala, A. Czardybon, B. Pilawa, M. Lapkowski, In-situ ESR spectroelectrochemical studies of overoxidation behaviour of poly(3,4-butylendioxythiophene), *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2135-2144.
- [183] R. Qian, J. Qiu, B. Yan, Electrochemically behaviour of oxidized polypyrrole in aqueous solutions, *Synth. Met.* 14 (1986) 81-87.
- [184] Z. Mandić, L. Duić, F. Kovačiček, The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1389-1402.
- [185] M. K. Roković, L. Duić, Electrochemical synthesis of poly(ortho-ethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solutions, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6045-6050.
- [186] X. Du, Z. Wang, Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1713-1717.
- [187] L. Duić, Z. Mandić, S. Kovač, Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1681-1688.
- [188] R. Starbird, W. Bauhofer, M. Meza-Cuevas, W. H. Krautschneider, Effect of experimental factors on the properties of PEDOT-NaPSS galvanostatically deposited from an aqueous micellar media for invasive electrodes, *The 5th Biomedical Engineering International Conference, Thailand, 2012*, 1-5.

- [189] A. Tyowua, S. Yiase, R. Wuanna, Manipulation of concentration-conductivity data of sodium dodecyl sulphate and sodium dodecylbenzene sulphonate in KCl solution in relation to micellisation parameters, *Chem. Sci. J.* 3 (2012) 1-9.
- [190] J. Lin, H. W. Gao, SDBS@BaSO₄: An efficient wastewater-sorbing material, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 3598-3601.
- [191] A. Rogar, Mogućnost povećanja topljivosti deksametazona primjenom neionskih površinski aktivnih tvari, diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
- [192] S. H. Cho, H. J. Lee, Y. Ko, S. M. Park, Electrochemistry of conductive polymers 47: Effects of solubilizers on 3,4-ethylenedioxythiophene oxidation in aqueous media and properties of resulting films, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6545-6553.
- [193] F. Palazzesi, M. Calvaresi, F. Zerbetto, A molecular dynamics investigation of structure and dynamics of SDS and SDBS micelles, *Soft Matter* 7 (2011) 9148-9156.
- [194] J. Jang, K. Lee, Facile fabrication of hollow polystyrene nanocapsules by microemulsion polymerization, *Chem. Commun.* 2 (2002) 1098-1099.
- [195] J. Hazarika, A. Kumar, Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions, *Synth. Met.* 175 (2013) 155-162.
- [196] I. S. Tsagkalias, T. K. Manios, D. S. Achilias, Effect of graphene oxide on the reaction kinetics of methyl methacrylate in situ radical polymerization via the bulk or solution technique, *Polymers* 9 (2017) 432.
- [197] I. S. Tsagkalias, A. Vlachou, G. D. Verros, D. S. Achilias, Effect of graphene oxide or functionalized graphene oxide on the copolymerization kinetics of Styrene/n-butyl methacrylate, *Polymers* 11 (2019) 999.
- [198] T. Lindfors, A. Österholm, J. Kauppila, M. Pesonen, Electrochemical reduction of graphene oxide in electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite films, *Electrochim. Acta* 110 (2013) 428-436.
- [199] K. Naoi, Y. Oura, M. Maeda, S. Nakamura, Electrochemistry of surfactant-doped polypyrrole film (I): Formation of columnar structure by electropolymerization, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 417-422.
- [200] A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski, ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 857-862.

- [201] T. Matencio, M. A. De Paoli, R. C. D. Peres, R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies, *Synth. Met.* 72 (1995) 59-64.
- [202] S. Maw, E. Smela, K. Yoshida, R. B. Stein, Effects of monomer and electrolyte concentrations on actuation of PPy (DBS) bilayers, *Synth. Met.* 155 (2005) 18-26.
- [203] S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati, Properties of electrochemically synthesized polymer electrodes-IX. The effects of surfactants on polypyrrole films, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 419-423.
- [204] R. M. Torresi, S. I. Córdoba de Torresi, T. Matencio, M. A. De Paoli, Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole Part II: Electrochemical quartz crystal microbalance study, *Synth. Met.* 72 (1995) 283-287.
- [205] M. A. De Paoli, R. C. D. Peres, S. Panero, B. Scrosati, Properties of electrochemically synthesized polymer electrodes-X. Study of polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1173-1182.
- [206] M. A. De Paoli, S. Panero, P. Prospero, B. Scrosati, Study of the electrochromism of polypyrrole/dodecylsulfate in aqueous solutions, *Electrochim. Acta* 35 (1991) 145-148.
- [207] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer, *Electrochim. Acta* 193 (2016) 311-320.
- [208] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 155-158.
- [209] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, *Langmuir* 19 (2003) 6050-6055.
- [210] H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. Yoon, H. K. Park, I. Jung, M. H. Jin, H. Jeong, J. M. Kim, J. Choi, Y. H. Lee, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1987-1992.
- [211] S. J. Gutić, D. K. Kozlica, F. Korać, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mitrić, V. M. Mirsky, S. V. Mentus, I. A. Pašti, Electrochemical tuning of capacitive response of graphene oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 22698-22709.
- [212] B. Karbowska, T. Rębiś, G. Milczarek, Electrode modified by reduced graphene oxide for monitoring of total thallium in grain products, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15 (2018) 6-13.

- [213] S. Polowinski, Template polymerisation and co-polymerisation, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 537-577.
- [214] M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, Partially reduced graphene oxide paper: A thin film electrode for electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A747-A750.
- [215] X. Yang, J. Zhu, L. Qiu, D. Li, Bioinspired effective prevention of restacking in multilayered graphene films: Towards the next generation of high-performance supercapacitors, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2833-2838.
- [216] S. A. Odhiambo, G. de Mey, C. Hertleer, A. Schwarz-Pfeiffer, L. Van Langenhove, Discharge characteristics of poly(3,4-ethylene dioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) textile batteries; comparison of silver coated yarn electrode devices and pure stainless steel filament yarn electrode devices, *Text. Res. J.* 84 (2014) 347-354.
- [217] N. Kurra, R. Wang, H. N. Alshareef, All conducting polymer electrodes for asymmetric solid-state supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 7368-7374.
- [218] X. Cui, R. Lv, R. U. R. Sagar, C. Liu, Z. Zhang, Reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid film as high performance negative electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta* 169 (2015) 342-350.
- [219] Y. Zhou, N. Lachman, M. Ghaffari, H. Xu, D. Bhattacharya, P. Fattahi, M. R. Abidian, S. Wu, K. K. Gleason, B. L. Wardle, Q. M. Zhang, A high performance hybrid asymmetric supercapacitor via nano-scale morphology control of graphene, conducting polymer, and carbon nanotube electrodes, *J. Mater. Chem. A* (2014) 9964-9969.
- [220] Y. Zhou, H. Xu, N. Lachman, M. Ghaffari, S. Wu, Y. Liu, A. Ugur, K. K. Gleason, B. L. Wardle, Q. M. Zhang, Advanced asymmetric supercapacitor based on conducting polymer and aligned carbon nanotubes with controlled nanomorphology, *Nano Energy* 9 (2014) 176-185.
- [221] W. Yao, L. Li, Z. Bai, Y. Jiang, L. Xu, J. Yan, Y. Wan, R. Tan, H. Liu, P. Liu, Effect of graphene quantum dots on the capacitance performances of flexible PEDOT:PSS films, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 9135 - 9145.
- [222] K. Magdić, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modifikiranih ugljikovih elektroda, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [223] V. Petrić, Z. Mandić, On the need for simultaneous electrochemical testing of positive and negative electrodes in carbon supercapacitor, *Electrochim. Acta* 384 (2021) 138372.

- [224] N. Šešelj, D. Sačer, M. K. Roković, Karakterizacija pseudokapacitivnih svojstava kemijski priredenog MnO₂ te kompozita MnO₂/polipirol, *Kem. Ind.* 65 (2016) 127-136.
- [225] X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. R. Salaneck, M. Berggren, The origin of the high conductivity of (PEDOT–PSS) plastic electrodes, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4354-4360.
- [226] K. S. Ryu, Y. Lee, Y. Hong, Y. J. Park, X. Wu, M. Kim, Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 843-847.
- [227] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources* 196 (2011) 1-12.
- [228] Y. Gao, Graphene and polymer composites for supercapacitor applications: A review, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1-17.

8. POPIS SIMBOLA I KRATICA*POPIS SIMBOLA:*

| | |
|-----------|--|
| A | površina elektrode (kondenzatora), cm^2 |
| c | koncentracija, mol dm^{-3} |
| C | kapacitet, F |
| C_{dl} | kapacitet dvosloja, F |
| C_s | specifični kapacitet elektrode ili kondenzatora, F g^{-1} |
| d | udaljenost između elektroda, m |
| D | difuzijski koeficijent, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
| E | potencijal elektrode, V |
| E_{kon} | konačni potencijal, V |
| $E_{poč}$ | početni potencijal, V |
| f | frekvencija, Hz |
| F | faradejeva konstanta, C mol^{-1} |
| f_R | relaksacijska frekvencija, Hz |
| I | jakost struje, A |
| I_A | anodna struja, A |
| I_k | katodna struja, A |
| j | imaginarna jedinica; $(-1)^2$ |
| M | molarna masa, g mol^{-1} |
| l | duljina ćelije, cm |
| m | masa, g |
| P_m | maksimalna snaga superkondenzatora, W |
| P_s | specifična snaga superkondenzatora, W g^{-1} |
| Q | naboj izbijanja elektrode superkondenzatora, C |
| Q_{dl} | naboj dvosloja, C |
| R_{ct} | otpor prijenosu naboja, Ω |
| R_e | otpor elektrolita, Ω |
| R_{ESR} | ekvivalenti serijski otpor, Ω |
| R_p | polarizacijski otpor, Ω |
| t | vrijeme, s |
| t_c | vrijeme punjenja superkondenzatora, s |

| | |
|------------------|--|
| t_d | vrijeme pražnjenja superkondenzatora, s |
| t_{oc} | vrijeme tijekom kojeg kondenzator stoji uz otvoreni struni krug, s |
| U | napon, V |
| U_R | nominalni napon, V |
| V | volumen, mL |
| W | uskladištena količina energije, Wh |
| W_s | specifična energija superkondenzatora, Wh g ⁻¹ |
| $ Z $ | modul impedancije, Ω |
| Z' | realni dio impedancije, Ω |
| Z'' | imaginarni dio impedancije, Ω |
| $Z(i\omega)$ | impedancija, Ω |
| Z_{SK} | impedancija superkondenzatora, Ω |
| ΔE_p | razlika potencijala između anodnog i katodnog vrha, V |
| ΔU_{oc} | pad napona kod otvorenog strujnog kruga, V |
| ΔU_c | porast napona tijekom punjenja, V |
| ΔU_d | pad napona tijekom pražnjenja, V |
| ΔU_{ESR} | pad napona zbog prisutnosti ekvivalentnog serijskog otpora, V |
| ε | dielektrična konstanta |
| ε_0 | dielektrična konstanta vakuuma, F m ⁻¹ |
| κ | električna provodnost, S cm ⁻¹ |
| v | brzina promjene potencijala, mV s ⁻¹ |
| τ | relaksacijsko vrijeme, s |
| φ | fazni kut, deg |
| ω | kutna frekvencija, s ⁻¹ |

POPIS KRATICA:

| | |
|------|-------------------------------|
| AFM | mikroskopija atomskih sila |
| CA | kronoamperometrija |
| CP | kronopotencijometrija |
| CTAB | cetiltrimetil amonijev bromid |
| CV | ciklička voltometrija |

| | |
|--------|--|
| DLS | metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti |
| EDOT | 3,4-etilendioksitiofen |
| EIS | elektrokemijska impedancijska spektroskopija |
| FTIR | infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom |
| GC | staklasti ugljik |
| GCD | metoda galvanostatskog punjenja/praznjenja |
| GE | elektroda od prirodnog grafita pripravljena u laboratoriju |
| GO | grafenov oksid |
| GŠ | grafitni štapić od prirodnog grafita |
| HOPG | visoko orijentirani pirolitički grafit |
| NaC | natrijev kolat |
| NGF | prirodne grafitne ljuskice |
| NMP | 1-metil-2-pirolidon |
| PAK | poliakrilna kiselina |
| PANI | polianilin |
| PAT | površinski aktivna tvar |
| PEDOT | poli(3,4-etilendioksitiofen) |
| PNaSS | poli(natrij-4-stirensulfonat) |
| PPy | polipirol |
| PVDF | poli(viniliden-fluorid) |
| Py | pirol |
| RAMAN | Ramanova spektroskopija |
| rGO | reducirani grafenov oksid |
| SDBS | natrijev dodecilbenzensulfonat |
| SDS | natrijev dodecilsulfat |
| SEM | pretražna elektronska mikroskopija |
| UV/Vis | ultraljubičasta i vidljiva spektrofotometrija |
| ZKE | zasićena kalomel elektroda |

Životopis

Gabrijela Ljubek [REDACTED] Nakon završetka Gimnazije u Karlovcu, 2005. godine upisuje Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu koji završava 2010. godine. Iste godine, zapošljava se kao Analitičar u kontroli kvalitete u Spider Grupi, Pitomača. Godine 2013. počinje raditi kao asistentica na Zavodu za kemiju Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu gdje vodi laboratorijske vježbe na prediplomskom studiju iz kolegija Kemija. Za taj je kolegij s prof. dr. sc. Palmom Orlović-Leko napisala skriptu *Kemija*. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu 2013. godine upisuje doktorski studij Inženjerska kemija te počinje s izradom doktorskog rada „*Elektrokemijska sinteza nanokompozita grafen/vodljivi polimer i njegova primjena u superkondenzatorima*“ pod vodstvom mentorica izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković i prof. dr. sc. Palma Orlović-Leko. Aktivno je sudjelovala na znanstveno-istraživačkom projektu „*Elektrokemijski superkondenzator visoke snage i velikog sadržaja energije za primjenu u električnim vozilima* (2015-2018.), te bilateralnom projektu Hrvatske i Srbije „*Superkondenzatori visoke snage temeljeni na grafen/redoks pseudokapacitivnim materijalima*“ (2016-2017.).

Koautor je pet znanstvenih radova od kojih su dva indeksirana u bazi podataka Current Contents (CC). Aktivno je sudjelovala na preko 10 međunarodnih i nacionalnih znanstvenih skupova u obliku usmenih prezentacija i posterskih priopćenja. Sudjelovala je u organizaciji 5. Dan elektrokemije & 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry održanom u Zagrebu 2018. godine i 7th Regional Symposium on Electrochemistry – South East Europe & 8th Kurt Schwabe Symposium održanom u Splitu 2019. godine. Članica je međunarodnog elektrokemijskog društva „*International Society of Electrochemistry*“.

Popis javno objavljenih radova

Radovi objavljeni u CC časopisima:

1. **Ljubek, G.;** Čapeta, D.; Šrut Rakić, I; Kraljić Roković, M., Energetically efficient and electrochemically tuneable exfoliation of graphite: process monitoring and product characterization, Journal of material science, 56 (2021) 10859-10875 (članak, znanstveni).
2. Kraljić Roković, M.; **Ljubek, G.;** Žic, M.; Popović, J., Electrochemical Characterisation of Sol-Gel Derived SnO₂ for Supercapacitor Applicati, Croatica chemica acta, 90 (2017) (članak, znanstveni)

Znanstveni radovi u drugim časopisima:

1. **Ljubek, G.;** Kraljić Roković, M., Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima, Kemija u industriji: časopis kemičara i tehnologa Hrvatske, 68 (2019) 507-520 (pregledni rad, znanstveni).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom:

1. **Ljubek, G.;** Perić Ivanagić, J.; Kožuh, S.; Kraljić Roković, M., Synthesis of polypyrrole/carbon nanotubes composite for supercapacitors applications, Physical Chemistry 2016 Proceedings Belgrade, Srbija, Society of Physical Chemists of Serbia, 2016. str. 573-576 (poster, međunarodna recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni).
2. **Ljubek, G.;** Perić Ivanagić, J.; Kožuh, S., Kraljić Roković, M., Priprava kompozita polipirrol/ugljkove nanocijevi i njegova primjena u superkondenzatorima, V. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije, Zagreb, Hrvatska, 2016. str. 79-87 (poster, domaća recenzija, cjeloviti rad (in extenso), znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova:

1. Vugrinec, N.; **Ljubek, G.;** Kraljić Roković, M., Superkondenzatori temeljeni na poli (3, 4- etilendioksitiofen) aktivnim materijalima, VII. hrvatski simpozij o kemiji i tehnologiji makromolekula, Zagreb: HDKI, 2019. str. 27-27 (poster, sažetak, znanstveni).
2. **Ljubek, G.;** Vugrinec, N.; Kraljić Roković, M., PEDOT-based composites prepared by one step electrochemical method for supercapacitors applications, 7th Regional Symposium

- on Electrochemistry -South East Europe & 8th Kurt Schwabe Symposium, Book of Abstracts, Split, Krvatska, 2019. str. 111-111 (poster, sažetak, znanstveni).
3. Avgustinović, R.; Petričević, M.; Kranjčec, R.; **Ljubek, G.**; Kraljić Roković, M., Sinteza aktivnog materijala za superkondenzatore: PEDOT/grafen, Knjiga sažetaka, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2018. str. 82-82 (poster, sažetak, znanstveni).
 4. **Ljubek, G.**; Kraljić Roković, M., Utjecaj koncentracije površinski aktivne tvari na ugradnju grafenova oksida u sloj poli(3, 4- etilendioksitiofena), 5. Dan elektrokemija & 8th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry, Knjiga sažetaka, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2018. str. 7-7 (predavanje, sažetak, znanstveni).
 5. **Ljubek, G.**; Kraljić Roković, M., One-pot electrochemical synthesis of polypyrrole/graphene oxide composite, 6th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Book of Abstracts, Balatonkenese, Hungary, 2017. str. 159-160 (poster, sažetak, znanstveni).
 6. **Ljubek, G.**; Grbac, M.; Švelić, P.; Kraljić Roković, M., Elektrokemijsko ugrađivanje grafena u sloj polipirola za primjenu kod superkondenzatora, 25. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem 3. simpozij „Vladimir Prelog“: Knjiga sažetaka, Poreč, Hrvatska, 2017. str. 219-219 (poster, sažetak, znanstveni).
 7. **Ljubek, G.**, Kraljić Roković, M., Elektrokemijska sinteza polipirol/grafen oksid kompozita za primjenu kod superkondenzatora, 7th ISE Student Satellite Regional Symposium on Electrochemistry (7th ISE - SSRSE), Book of Abstracts, University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2017. str. 13-13 (predavanje, sažetak, znanstveni).
 8. **Ljubek, G.**; Kraljić Roković, M., Electrochemical synthesis and characterisation of composites based on conductive polymers and graphene oxide, 54th Meeting of the Serbian Chemical Society and 5th Conference of Young Chemists of Serbia, Beograd, Srbija, 2017. str. 35-35 (poster, sažetak, znanstveni).
 9. Cvijanović, A.; **Ljubek, G.**; Kraljić Roković, M., Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita s ciljem dobivanja grafena, Knjiga sažetaka, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2016. str. 76-76 (poster, sažetak, znanstveni).
 10. **Ljubek, G.**; Kraljić Roković, M., Graphene preparation by electrochemical exfoliation of natural graphite flakes, 67th Annual Meeting of the International Society of

- Electrochemistry, *Electrochemistry: from Sense to Sustainability*, Hag, Nizozemska, 2016. str. s10-085 (poster, sažetak, znanstveni).
11. **Ljubek, G.;** Kraljić Roković, M., Elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita u vodenim otopinama površinski aktivnih tvari, 6th ISE Student Satellite Regional Symposium on Electrochemistry (6th ISE - SSRSE), Book of Abstracts, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016. str. 14-14 (predavanje, sažetak, znanstveni).
 12. Sačer, D.; **Slavić, G.;** Kraljić Roković, M., Sinteza grafen oksida kemijskim i elektrokemijskim putem, X. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka, Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014, str. 221-221 (poster, sažetak, znanstveni),
 13. **Ljubek, G.;** Kraljić Roković, M., Elektrokemijska sinteza grafen oksid/polipirol kompozita za uporabu kod aktivnih materijala u superkondenzatorima, Zbornik sažetaka 4. dana elektrokemije, Zagreb, 2014. str. 4-4 (predavanje, sažetak, znanstveni).
 14. Ivić, K.; **Ljubek, G.;** Kraljić Roković, M., Utjecaj strukture površinski aktivnih tvari na elektrokemijsko raslojavanje prirodnog grafita, Fourth conference of young chemists of Serbia, Beograd, Srbija, 2016. str. 94-94 (poster, sažetak, znanstveni).