

Ugradnja grafena u strukturu vodljivog polimera

Kranjčec, Roko

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:237370>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Roko Kranjčec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Roko Kranjčec

**UGRADNJA GRAFENA U STRUKTURU
VODLJIVOG POLIMERA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

dr. sc. Jozefina Katić

doc. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula.

Zagreb, rujan 2017.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za elektrokemiju, akademske godine 2016./2017. u sklopu projekta „Elektrokemijski superkondenzator velike snage i velike energije za hibridna električna vozila (IP-11-2013.8825)“ financiranom od strane Hrvatske zaklade za znanost.

Zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na predloženoj temi, korisnim savjetima, prenesenom znanju, kao i na susretljivosti i uloženom trudu i vremenu, koji su mi pomogli u izradi završnog rada.

Zahvaljujem mag.ing.chem Gabrijeli Ljubek i mag. ing. cheming. Denisu Sačeru na pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela ovoga rada prenesenom znanju i korisnim savjetima.

Također se zahvaljujem cijelom Zavodu za elektrokemiju na ugodnom društvu tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom mog školovanja.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bila je elektrokemijska sinteza i ispitivanje slojeva poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT), te kompozita PEDOT/grafen na Pt disk elektrodi. Raslojavanje grafita i sinteza grafena provedena je polarizacijom grafitnog štapića u otopini natrijeva dodecilsulfata (SDS). Uzorak grafena izoliran iz suspenzija ispitan je Ramanovom spektroskopijom pri čemu je utvrđeno da je dobiveni uzorak grafenov oksid (GO).

Metode korištene za sintezu bile su su: ciklička voltametrijia, kronoamperometrija i kronopotenciometrija. Kod cikličke voltametrije sinteza je provedena u području potencijala od -0,5 V do 0,9 V, 1,0 V ili 1,2 V. Broj ciklusa sinteze je također bila jedna od varijabli koja se mijenjala tijekom sinteze, a provedeno je 5, 10 i 20 ciklusa. Kronoamperometrijska sinteza provodila se kod potencijala 0,8 V, 0,9 V, 1,0 V i 1,1 V u trajanju od 60 sekundi. Metodom kronopotenciometrije sinteza je provedena sa strujama koje su iznosile 0,05 mA i 0,025 mA tijekom 120 sekundi. Sinteza je provedena iz 0,01 mol dm⁻³ i 0,03 mol dm⁻³ 3,4-etilendioksitiofen (EDOT) u 0,1 mol dm⁻³ otopini površinski aktivnih tvari, SDS ili natrijeva dodecilbenzensulfonata (SDBS). Nakon sinteze sloj kompozita je polariziran pri -1 V kako bi se ugrađeni GO reducirao. Svojstva PEDOT sloja i kompozita ispitana su metodama cikličke voltametrije i kvarc kristalne nanovage (QCNB) u otopinama SDS i SDBS te 0,5 mol dm⁻³ otopini KCl.

Sinteza PEDOT sloja i kompozita PEDOT/grafen provedena je uspješno. Najbolja elektrokemijska svojstva pokazao je PEDOT10-2 sloj dobiveni metodom cikličke voltametrije uz konačni potencijala 1,0 V i uz 20 ciklusa sinteze pa je pri tim uvjetima provedena sinteza kompozita. Različiti odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT sloja i kompozitnog sloja ukazuju da se GO ugradio u strukturu vodljivog polimera. Redukcijom kompozita kod -1 V poboljšala su se kapacitivna svojstva pa se pretpostavlja da je u navedenom procesu došlo do redukcije GO.

Ključne riječi: ciklička voltametrijia, grafen, grafenov oksid, PEDOT, vodljivi polimeri

ABSTRACT

The objective of this research was the electrochemical synthesis and testing of poly (3,4-ethylenedioxythiophene), (PEDOT) and PEDOT/grafen composite on the Pt disc electrode. Graphite exfoliation and graphene synthesis was performed by polarization of graphite rod in sodium dodecyl sulfate solution (SDS). The graphene sample isolated from the suspension was characterised by Raman spectroscopy which showed that the obtained sample was graphene oxide (GO).

The syntheses were carried out by using cyclic voltammetry, chronoamperometry and chronopotensometry methods. By using cyclic voltammetry the synthesis was carried out in the potential range from -0.5 V to 0.9 V, 1.0 V or 1.2 V with 5, 10 and 20 number of cycles. Chronoamperometry was performed at 0.8 V, 0.9 V 1.0 V and 1.1 V during 60 seconds. The chronopotensometry was performed with currents ranging from 0.05 mA to 0.025 mA during 120 seconds. Synthesis was carried out by using 0.01 mol dm⁻³ and 0.03 mol dm⁻³ 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in 0.1 mol dm⁻³ surfactant solution, SDS or sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS). After the synthesis the composite layer was polarized at -1 V in order to reduce GO intercalated within the polymer. Properties of PEDOT layer and the composite layer were tested by mean of cyclic voltammetry and quartz crystal nanobalance (QCNB) in solutions of SDS or SDBS and 0.5 mol dm⁻³ KCl solution.

The synthesis of PEDOT and composite PEDOT/grafen was successfully performed. PEDOT10-2 layer obtained by the cyclic voltammetry method with a final potential of 1.0 V and with 20 cycles of synthesis showed the the best electrochemical properties and therefore this procedure was chosen to prepare composite layer. Different electrochemical responses observed during the PEDOT and composite layer synthesis indicate that GO is intercalated within the conductive polymer structure. By reducing the composite layer at -1 V, the capacitance properties were improved and therefore it is assumed that GO was reduced during negative polarisation process.

Key words: cyclic voltammetry, conducting polymers, graphene, graphene oxide, PEDOT

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORETSKI DIO | 3 |
| 2.1. UGLJIK | 3 |
| 2.2. GRAFIT | 4 |
| 2.3. GRAFENOV OKSID I REDUCIRANI GRAFENOV OKSID | 6 |
| 2.4. GRAFEN | 7 |
| 2.5. ELEKTROKEMIJSKO RASLOJAVANJE GRAFITA | 8 |
| 2.6. VODLJIVI POLIMERI | 9 |
| 2.7. PEDOT | 10 |
| 2.8. METODE SINTEZE I ISPITIVANJA | 11 |
| 2.8.1. CIKLIČKA VOLTAMetriJA | 11 |
| 2.8.2. KRONOAMPEROMETRIJA | 15 |
| 2.8.3. KRONOPOTENCIOMETRIJA | 16 |
| 2.8.4. ELEKTROKEMIJSKA KVARC KRISTALNA NANOVA GA | 16 |
| 2.8.5. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA | 17 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 19 |
| 3.1. ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA GRAFENA | 19 |
| 3.2. ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA SLOJA PEDOT i KOMPOZITA PEDOT/GRAFEN | 21 |
| 3.3. KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG SLOJA PEDOT I KOMPOZITA PEDOT / GRAFEN ... | 23 |
| 3.3.1. METODA CIKLIČKE VOLTAMetriJE | 23 |
| 3.3.2. KVARC KRISTALNA NANOVA GA | 23 |
| 4. REZULTATI | 25 |
| 4.1. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PEDOT SLOJA | 25 |
| 4.1.1. SINTEZA PEDOT SLOJA METODOM CIKLIČKE VOLTAMetriJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA | 25 |
| 4.1.2. SINTEZA PEDOT SLOJA METODOM KRONOAMPEROMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA | 30 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3. SINTEZA PEDOT SLOJA METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA | 31 |
| 4.1.4. SINTEZA PEDOT SLOJA QCNB METODOM I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA | 32 |
| 4.2. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA PEDOT/ GRAFENOV OKSID | 33 |
| 4.2.1. SINTEZA KOMPOZITA KOMPOZITA PEDOT/GRAFENOV OKSID METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA | 33 |
| 4.2.2. SINTEZA KOMPOZITA PEDOT/GRAFENOV OKSID QCNB METODOM I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA | 35 |
| 4.3. KARAKTERIZACIJA GRAFENOVA OKSIDA RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM | 36 |
| 5. DISKUSIJA | 37 |
| 6. ZAKLJUČAK | 43 |
| 7. LITERATURA | 44 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 46 |

1. UVOD

U ovom radu opisan je jedan od pristupa dizajnu inteligentnog materijala i njegovoj sintezi. Inteligentni materijali ugrađuju se u moderne materijale i znanost koja se bavi njima brzo se razvija. Jedan od takvih materijala jest vodljivi polimer PEDOT i kompozit PEDOT/grafen.

Vodljivi polimeri su kompleksne dinamičke strukture koja osvaja maštu onih koji su uključeni u istraživanje inteligentnih materijala. Moguće je stvoriti vodljive polimere s raznovrsnim rasponom svojstava. Električna svojstva vodljivih polimera također se mogu iskoristiti za proizvodnju materijala različitih vodljivosti, kapaciteta ili redoks svojstva. Primjenom električne energije kao podražaja moguće izazvati drastične promjena u kemijskim, električnim i mehaničkim svojstvima vodljivih polimera. [1] Poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) je jedan od najpoznatiji π -konjugiranih vodljivih polimera. Vodljivi PEDOT filmovi se istražuju za primjenu kao anti-statički materijal, te kao aktivni materijali u superkondenzatorima, fotonaponskim ćelijama te biosenzorima. Jedna od bitnijih metoda pripreme polimera PEDOTA jest elektropolimerizacija monomera 3,4-etilendioksitiofen (EDOT). [2]

Grafen ima dobar potencijal u nekoliko primjena počevši od elektronike, superkondenzatora, savitljivih zaslona, solarnih ćelija, kemijskih senzora i u biodijagnostici. Razlog tome su 2-D struktura i transparentnosti, velika specifična površina, dobra mehanička i električna svojstva te mogućnosti funkcionaliziranja njegove površine. [3] Postoji niz metoda pripreme grafena koje se temelje na raslojavanju grafita ili na sintezi grafena iz prekursora niže molekulske mase. Raslojavanje grafita kemijskim putem rezultira grafenovim oksidom (GO) koji je hidrofilni i ima nisku električnu vodljivost. Površina takvog grafena kontaminirana je kisikovim skupinama (hidroksilnim, epoksidnim, karbonilnim i karboksilnim) i može biti reducirana korištenjem reducensa poput hidrazina i NaBH_4 . Navedeni postupak se većinom koristi kod proizvodnje većih količina grafena. Njegovi nedostaci su činjenica što se odvija u više koraka, neophodno je dugotrajno pročišćavanje uzoraka te je neophodno koristiti agresivne i skupe reducense. Iz navedenog razloga se pokušava elektrokemijskim putem raslojiti grafit što bi moglo biti alternativa kemijskom postupku sinteze grafena. Elektrokemijskim postupkom je moguće u jednom koraku prirediti suspenziju grafena ili GO.

Kompoziti materijali električki vodljivih polimera i grafen ili rGO postižu bolja svojstva u odnosu na čisti vodljivi polimer ili čisti grafen. Prisustvo grafena povećava mehaničku čvrstoću matrici vodljivog polimera i povećava električnu vodljivost što pozitivno utječe na niz primjena vodljivih polimera [3]

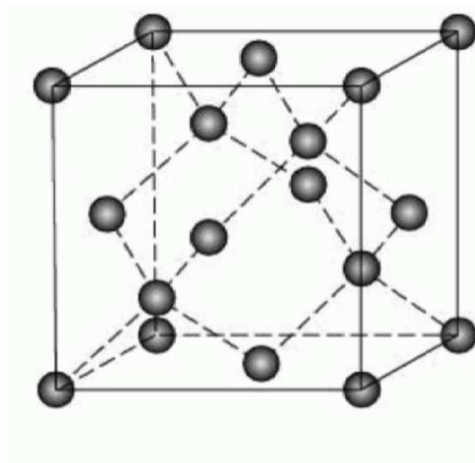
Cilj ovog rada je bio provesti elektrokemijsku sintezu PEDOT sloja i kompozitnog sloja PEDOT/grafen te okarakterizirati dobivene slojeve metodom cikličke voltometrije i metodom elektrokemijske QCNB. Grafen korišten u ovom radu dobiven je elektrokemijskim putem, a okarakteriziran je metodom Ramanove spektroskopije. U prethodnim istraživanjima je pokazano da su listovi grafena dobiveni navedenom metodom dvoslojni te da njihova struktura odgovara strukturi GO.

2. TEORETSKI DIO

2.1. UGLJIK

Ugljik u prirodi dolazi pretežno u spojevima kao sastavni je dio biljnog i životinjskog svijeta ali ga pronalazimo i u slobodnom stanju. Mali volumen C-atoma omogućuje mu stvaranje jednostrukih, dvostrukih i trostrukih veza. Osim toga, veličina C-atoma je takva da je veza C-C prilično jaka, veza C=C slabija od dvije jednostruke, a veza C≡C slabija od tri jednostruke veze. Spojen s kisikom nalazi se u atmosferi kao CO₂ i u stijenama najčešće kao karbonat kalcija i magnezija. U prirodi se javljaju dvije alotropske modifikacije ugljika: dijamant i grafit.

Dvije modifikacije ugljika, dijamant i grafit, razlikuju se u strukturi. Struktura dijamanta prikazana je na slici 2.1.. Atomi ugljika zauzimaju uglove i sredinu plohe jedinične ćelije. Sa slike se vidi da je svaki atom ugljika tetraedarski povezan s četiri druga C-atoma. Time se dobiva beskonačna prostorna rešetka, odnosno čitavi kristal je golema molekula. Zbog toga je taj kristal izrazito tvrd odnosno poznat kao najtvrdja prirodna tvar te ima visoko talište (3500°C). Osim toga poznato je da dijamant ne provodi električnu struju. To se objašnjava lokalizacijom elektrona u sp³-hibridnim orbitalama. Dijamant se odlikuje i velikim indeksom loma, tj. zrake svjetlosti koje ulaze u dijamant iz zraka zakreću pod velikim kutom sa svog prijašnjeg pravca. [4] Također, ima najvišu termičku vodljivost od svih poznatih materijala (pet puta većom od bakra) i jedan od najmanjih koeficijenta termalne ekspanzije. [5]

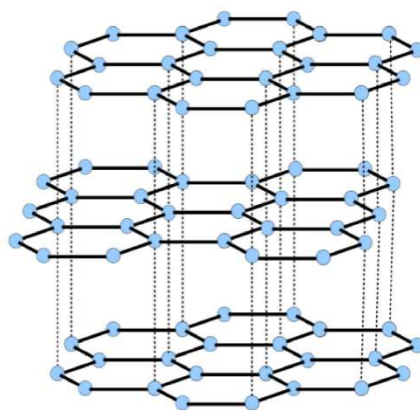


Slika 2.1. Struktura dijamanta [4]

Poznavajući strukturu dijamanta zasnovanu na sp^3 -hibridizaciji moglo bi se zaključiti da ta struktura predstavlja stabilnu alotropsku modifikaciju ugljika, međutim grafit je stabilniji. U odnosu na grafit dijamant je metastabilna alotropska modifikacija. [4]

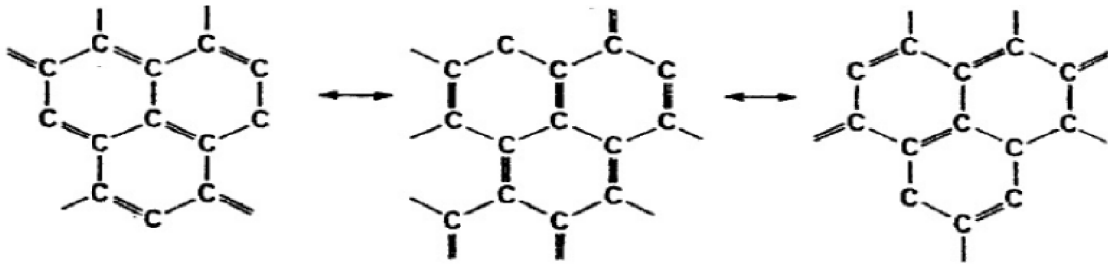
2.2. GRAFIT

Struktura grafita razlikuje se od dijamantne strukture utoliko što je kod grafita svaki atom ugljika povezan s tri susjedna C-atoma. To znači da kod grafita postoji sp^2 -hibridizacija kod koje tri hibridne orbitale leže u ravnini pod kutom od 120° . Time nastaju goleme lisnate molekule koje su međusobno povezane slabim van der Waalsovima silama (slika 2.2.). Udaljenost između C-atoma u jednom listu iznosi 0,142 nm, a između dva lista 0,340 nm.



Slika 2.2.Struktura grafita [6]

Tri sp^2 -hibrida omogućuju svakom atomu ugljika da se spoji s tri druga C-atoma. Međutim, svakom C-atomu preostaje po još jedan π -elektron koji tvori dvostruku vezu. Rendgenskom analizom je ustanovljeno da je udaljenost svih atoma u jednom listu ista, što znači da dvostruka veza rezonira između struktura prikazanih na slici 2.3.. Vidimo da kod dijamanta četiri elektrona ugljika čine četiri veze. Kod grafita četiri elektrona čine tri veze, a kako je jednostruka veza C-C jednako jaka bez obzira rade li je dva sp^3 ili sp^2 -hibrida, to znači da je kod grafita svaka od tri veze koje stvara jedan atom ugljika nešto pojačana. Drugim riječima, grafit je od dijamanta stabilniji za energiju rezonancije.



Slika 2.3. Rezonantna struktura sloja u kristalu grafita

Grafit je mekana čvrsta tvar s visokim talištem, mutnim metalnim sjajem i dobrom električnom vodljivošću. Mekoća grafita pripisuje se slabim van der Waalsovima vezama između pojedinačnih listova, što omogućuje susjednim slojevima da se kliču jedan preko drugoga. Velika udaljenost između slojeva daje grafitu mnogo manju gustoću ($2,22 \text{ g cm}^{-3}$) u odnosu na dijamant ($3,51 \text{ g cm}^{-3}$). Visoko talište se objašnjava jakim kovalentnim vezama između atoma u jednom sloju, što otežava stvaranje nereda potrebnog za taljenje. Metalni sjaj i električna vodljivost povezuju se s pokretljivim delokaliziranim π -elektronima. [4]

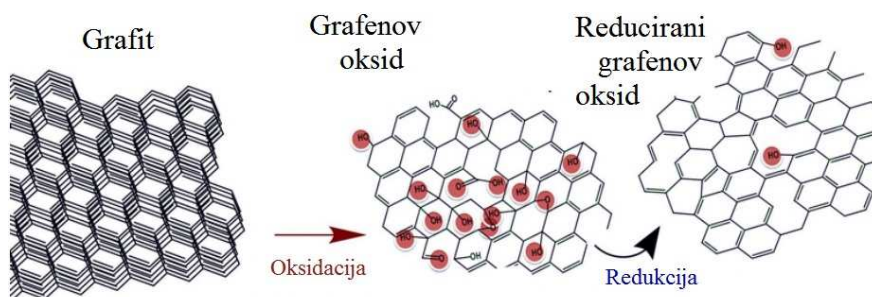
Različite vrste grafita (prirodni ljuskasti grafit, žilni grafit, amorfni grafit, sintetski grafit, itd.) pokazuju prilično različita svojstva. Kod klasifikacije grafita prva razlika odnosi se na porijeklo. Prirodni grafit je opisan, prema Međunarodnoj zajednici čiste i primijenjene kemije kao mineral pronađen u prirodi i može se podijeliti na mikrokristalinični i makrokristalinični oblik koji je određen veličinom kristalita. Budući da su čistoća i kristalnost mikrokristaliničnog grafita prilično niski njegova vodljivost i svojstvo podmazivanja su vrlo skromni pa mu to ograničava primjenu. Kod makrokristaliničnog grafita u osnovi postoje dva oblika koja je potrebno razlikovati, žilni grafit i grafitne ljuskice. Žilni grafit pojavljuje se kao veliki kristali kondenzirani u grudice i ljuskice. Iako je opremljen izvrsnim karakteristikama kao što su visoka električna vodljivost, mazivost i visoka čistoća takav grafit se rijetko koristi zbog ograničene količine i dostupnosti. Ljuskasti grafit sastoji se od velikih kristala koji su jednoliko orijentirani u ljuskaste i lamelne oblike. Ljuskice grafita visoke čistoće, mljevene i razvrstane prema veličini, koriste se u različitim sustavima baterija. Glavna primjena grafita kod baterija je da se koristi kao strujni kolektor ili aditiv koji povećava električnu provodnost u primarnim alkalnim baterijama. Sintetički grafiti se u osnovi pripremaju zagrijavanjem nestrukturiranog ugljika na temperaturama iznad 2500°C gdje dolazi do grafitizacije. Ovisno o korištenoj sirovini i o procesu toplinske obrade, karakteristike sintetičkog grafita ovise o odabiru prekursora te o odabranoj temperaturi pri kojoj se provodi grafitizacija. Kako bi se

razlikovali tipovi grafita od onih proizvedenih isključivo za proizvodnju visoko konzistentnih grafitnih praškova, uvedeni su pojmovi "primarni sintetički grafit" i "sekundarni sintetički grafit". Primarni sintetički grafitni prašci izrađeni su visokotemperaturnim procesima pod strogo kontroliranim uvjetima kako bi se postigla značajna predvidljiva svojstva s visokom konzistencijom. Industrijski relevantne su grafitizacija Achesonovim i Desulco procesom. [7]

2.3. GRAFENOV OKSID I REDUCIRANI GRAFENOV OKSID

Grafenov oksid (GO) i njegov reducirani oblik (rGO) intenzivno su bili promatrani kao alternativni materijali za grafen zbog lakoće njihove proizvodnje. Kao potpuna suprotnost hidrofobnom grafitu, GO je hidrofilni slojeviti materijal i može lako biti raslojen pomoću ultrazvuka u vodi, tvoreći stabilnu disperznu otopinu mono-slojevitih listova takozvanog GO. Analiza u kojoj je korišten mikroskop atomskih sila pokazala da aproksimirana debljina sloja iznosi 1 nm. Teorija predviđa debljinu sloja od 0,78 nm, ali se dodatna debljina može pripisati vezanim grupama kisika na obje strane lista GO. Slika 2.4. prikazuje strukturu GO i rGO.

Redukcija GO može biti postignuta korištenjem jakog redukcijskog sredstva koje dovodi do značajnog uklanjanja kisika. Dok je GO izolator, rGO je vodljiv ali pokazuje znatno manju vodljivost u usporedbi s mehanički raslojenim grafenom. Predlaže se transport elektrona u rGO odvija tako da elektroni preskaču različite udaljenosti između neoksidiranih otoka na listu grafena.[8]

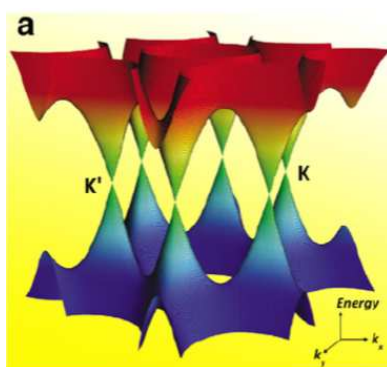


Slika 2.4. Struktura GO i rGO [9]

2.4. GRAFEN

Termin "grafen" često je krivo upotrebljavan za opis ultratankih listova grafita. Taj se termin striktno odnosi na kvazidvodimenzionalni izolirani monosloj atoma ugljika koji su povezani u heksagonalnu rešetku. [8]

Istraživači Andre Geim i Kostantin Novoselov sa University of Manchester 2004. godine otkrili su grafen, još jedan nanomaterijal koji posjeduje nevjerojatna svojstva. Godine 2010., Geim i Novoselov su nagrađeni Nobelovom nagradom u fizici za otkriće tog "čudnovatog materijala". [10] To je najtanji čovjeku poznati materijal sa izuzetno teoretski velikom specifičnom površinom ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Atomski gledano to je najčvršći materijal koji je ikada izmjereno, ekstremno elastičan i ima iznimnu toplinsku i električnu vodljivost što čini njegova svojstva nečime što su inženjeri sanjali. [11] Amfoterni karakter izražen je time da se grafit ponaša ne samo kao oksidans već kao i reducens u kemijskim reakcijama, što je posljedica toga da energija ionizacije i elektronski afinitet imaju približno jednake vrijednosti od 4.6 eV. To je posljedica toga što se vodljiva i valentna vrpca kod grafena dodiruju u Brillouinovoj zoni (Slika 2.5.) pa se grafen ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone ("zero-band-gap semiconductor", poluvodič s nultom energijom zabranjene zone) što je prikazano na slici 2.5.. Amfoterni karakter daje grafitu (ili grafenu) jedinstvena svojstva u reakcijama prijenosa naboja u mnogim materijalima. Ne samo da elektron donori, već i elektron akceptori omogućuju stvaranje vodljivih kompleksa sa grafitom. [12]



Slika 2.5. Elektronska raspodjela u prstenu grafena gdje se valentna i vodljiva vrpca dodiruju u Brillouinovoj zoni

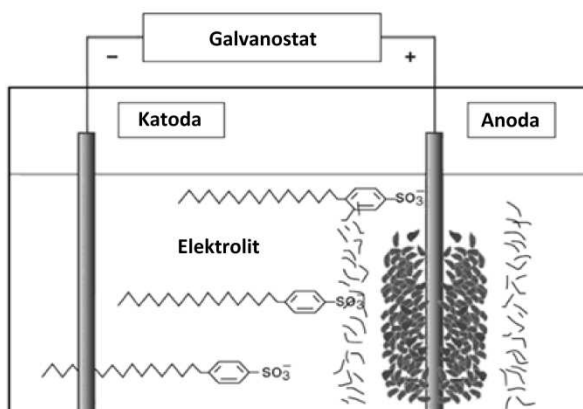
2.5. ELEKTROKEMIJSKO RASLOJAVANJE GRAFITA

Metode za pripremu listića grafena mogu se podijeliti na metode sinteze iz prekursora niže molekulske mase ("bottom-up") i raslojavanje grafita ("top-down"). Neke od najčešćih metoda koje se koriste su oksidacija grafita, mikromehaničko, elektrokemijsko i ultrazvučno raslojavanje grafita, kemijsko taloženje iz plinovite faze (CVD), otvaranje nanocijevčica, epitaksijalni rast i rast na SiC.

Visoko kvalitetni grafen može biti efikasno sintetiziran elektrokemijskim raslojavanjem grafita i/ili elektrokemijskom redukcijom raslojenog GO. U osnovi, elektrokemijsko raslojavanje odvija se polarizacijom elektrode u nekom pogodnom elektrolitu pri čemu se odvijaju sljedeći procesi (slika 2.6.):

- elektrolizom vode nastaju hidroksilni i kisikovi radikali koji uzrokuju koroziju grafita (anode) što uzrokuje raslojavanje elektrode
- elektrolizom vode razvijaju se plinovi koji također mogu doprinjeti raslojavanju elektrode
- tijekom polarizacije elektrode može doći do interkalacije otapala i iona između listova grafita što uzrokuje ekspanziju elektrode
- listovi se zbog toga odvajaju od elektrode pri čemu nastaje otopina grafenskih listova.

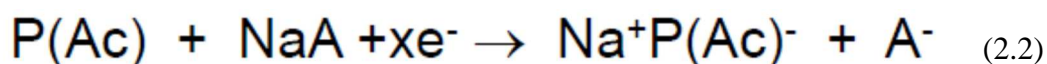
[13]



Slika 2.6. Shematski prikaz elektrokemijskog raslojavanja grafita

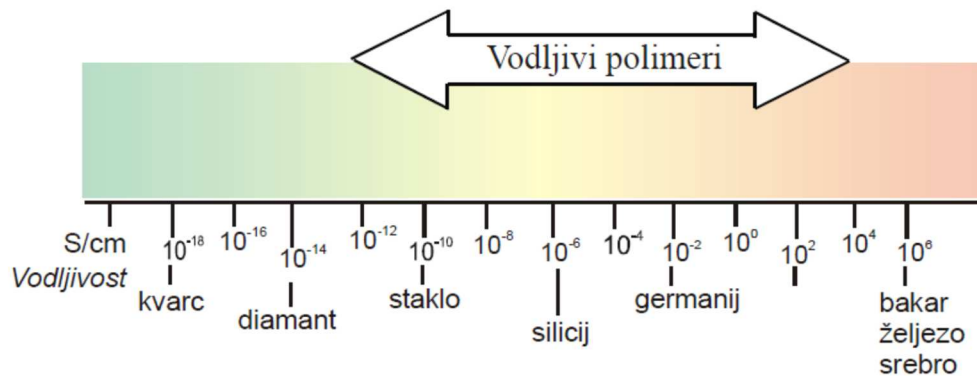
2.6. VODLJIVI POLIMERI

Vodljivi polimeri čine zanimljiv razred materijala koji kombiniraju mehanička svojstva polimera sa električnim svojstvima tipičnim za metale. Iz tog razloga u polju vodljivih polimera, koji su često definirani kao sintetički metali, privlače pažnju znanstvenika još od njihova otkrića za koje su zaslužni A. J. Heeger, H. Shirakawa, A. McDiarmid. Njima je 2000. godine dodijeljena Nobelova nagrada za otkriće i razvoj vodljivih polimera. Vodljivi polimeri vode električnu struju zahvaljujući naizmjeničnim jednostrukim i dvostrukim vezama između ugljikovih atoma uzduž polimernog lanca. Zbog takve konjugacije veza formiraju se široke valentne i vodljive vrpce. [14] Za postizanje dobre električne provodnosti osim konjugirane dvostruke veze neophodno je uvesti defekte u strukturu vodljivog polimera što se postiže procesom redukcije ili oksidacije. Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru (jednadžba 2.1.). Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinica u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može donirati u vodljivu vrpcu i procesom redukcije vodljivog polimera (jednadžba 2.2.). [15, 16]



Oba ova procesa omogućavaju vodljivost kod vodljivih polimera. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča kao što su silicij ili CdSe, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je dopiranje. Anioni odnosno kationi (protuioni) su nazvani dopanti. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti anioni ili kationi, pr. ClO_4^- , Na^+ ili veća polimerna čestica kao što su polielektroliti (poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina)).

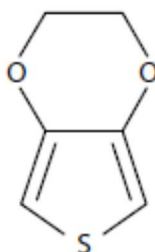
Ovisno o stupnju dopiranja vodljivost kod vodljivih polimera može znatno varirati od vrijednosti koje odgovaraju izolatorima do vrijednosti koje odgovaraju metalnim vodičima (slika 2.7.).



Slika 2.7. Prikaz električne provodnosti za različite materijale [17]

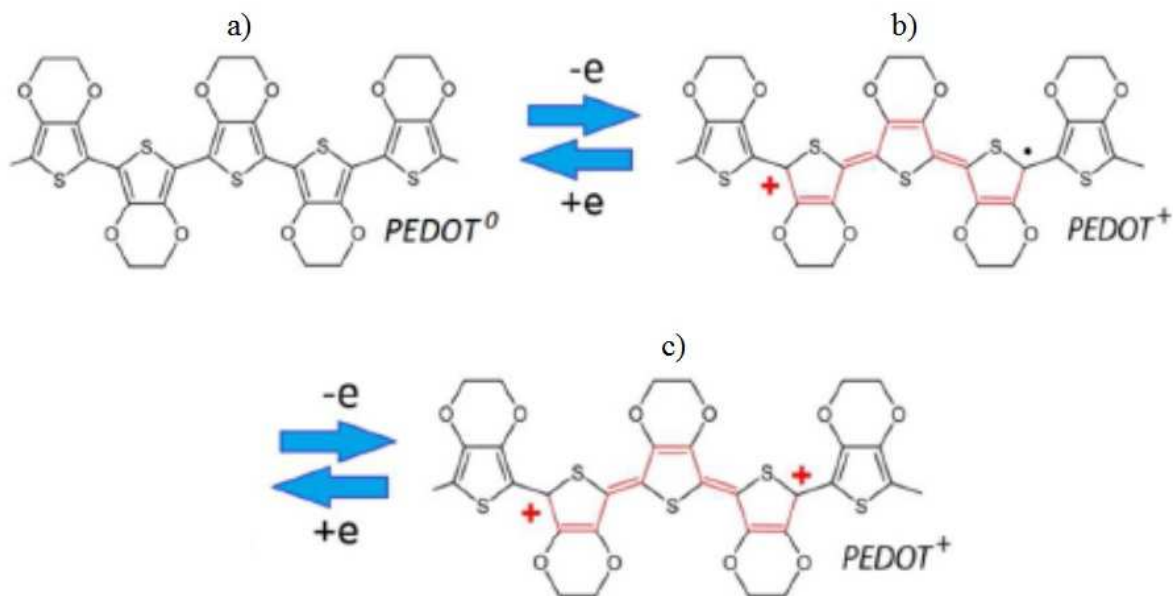
2.7. PEDOT

Između mnogo zanimljivih vodljivih polimera koji su konstruirani proteklih godina nalazi se i poli(3,4-etilendioksitiofen), tj. PEDOT koji je poznat po maloj energiji zabranjene zone (1,6-1,7 eV) što ga čini primjenjivim u optoelektroničkoj industriji. Štoviše, u usporedbi sa nestabilnim politiofenom, PEDOT pruža nekoliko prednosti. Naime, uvođenjem etilendioksi supstituenta na prsten, na pozicije 3 i 4 sprječavaju se α - β vezivanja tijekom polimerizacijskog procesa što čini strukturu polimera regionalno bolje definiranom. Nadalje, prisutnost ovog supstituenta smanjuje potencijal oksidacije monomera i onoga potrebnog za rast polimera stabilizirajući tako njegov vodljivi oblik. Još neke od prednosti ovog polimera su te što se oksidirano stanje ističe s visokim stupnjem transmisije vidljive svjetlosti te što posjeduje visoku je stabilnost koja je važna za industrijsku primjenu. [14]



Slika 2.8. Monomer 3,4-etilendioksitiofen [18]

PEDOT nastaje polimerizacijom iz monomera 3,4-etilendioksitifena (EDOT) (slika 2.8.) kemijskim ili elektrokemijskim putem. Neutralni oblik polimera (slika 2.9.a) može se oksidirati do nižeg stupnja oksidacije pri čemu nastaju polaroni (slika 2.9.b) ili do višeg stupnja oksidacije pri čemu nastaju bipolaronska stanja (slika 2.9.c).

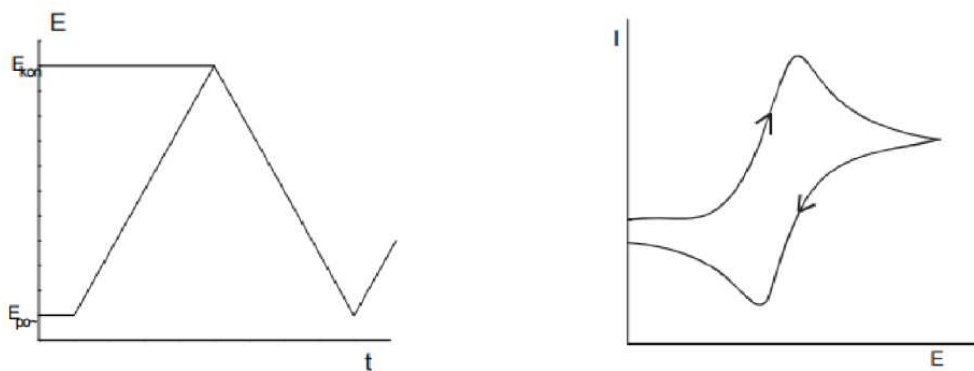


Slika 2.9.a) Neutralni oblik polimera, b)oksidacija do nižeg stupnja, c)oksidacija do višeg stupnja [19]

2.8. METODE SINTEZE I ISPITIVANJA

2.8.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA

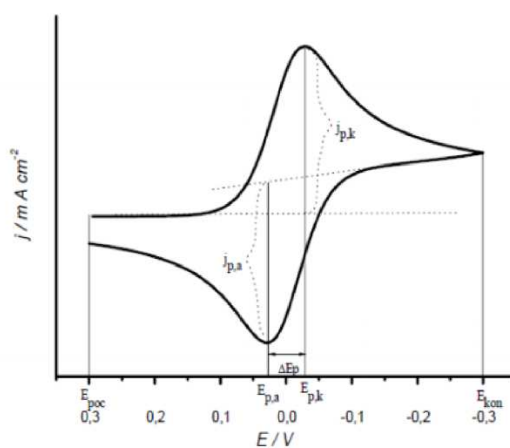
Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenljivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{\text{poč}}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 2.10.a)). Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude (slika 2.10.b)), elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja.



Slika 2.10.Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine: reverzibilni procesi, ireverzibilni procesi i kvazireverzibilni procesi.

Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija:



Slika 2.11. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije [O] i [R] pokoravaju Nernstovoj jednađbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod

procesa oksidacije na početku, tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha (jednadžba 2.3.).

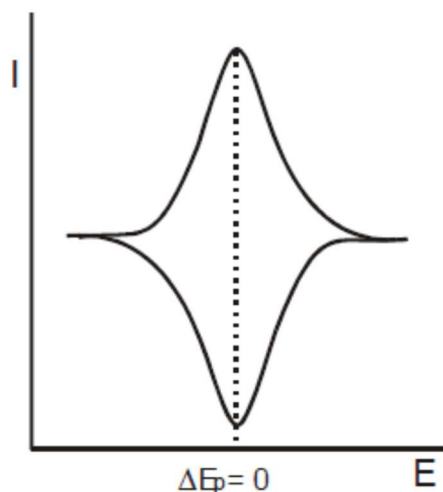
$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.3.)$$

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na slici 2.11. Nakon što je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljnjim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodi proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje. [20]

2.8.1.1. UTJECAJ ADSORPCIJE U CIKLIČKOJ VOLTAMETRIJI

Ciklička voltametrija upotrebljava se i za studije adsorbiranih tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono- i više-molekularnih slojeva (najčešće polimernih). Rezultirajući ciklički voltamogram predstavlja “površinski val” i shematski je prikazan na slici 2.12. Karakteristika površinskih reakcija je da visina strujnog vrh a ovisi linearno o

brzini promjene potencijala, v , te da su potencijali strujnih vrhova, kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma, identični za idealni slučaj, tj. brzi prijenos elektrona, a $\Delta E_p = 0$. U slučaju sporog prijenosa naboja u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p > 0$.



Slika 2.12. Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi

2.8.1.2. KAPACITIVNE STRUJE U CIKLIČKOJ VOLTAMETRIJI

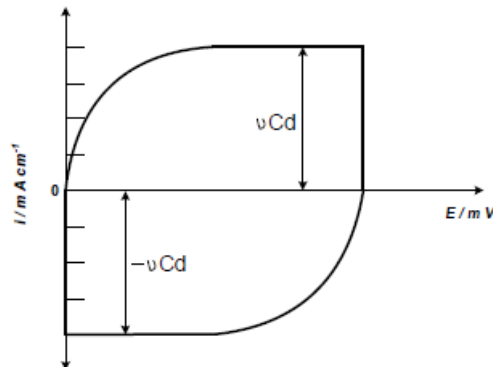
Kada u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit je druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja, C_{dl} . Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode prikazan je sljedećom jednačinom:

$$Q_{dl} = C_{dl} * E \quad (2.4.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$\frac{dq}{dt} = I = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (2.5.)$$

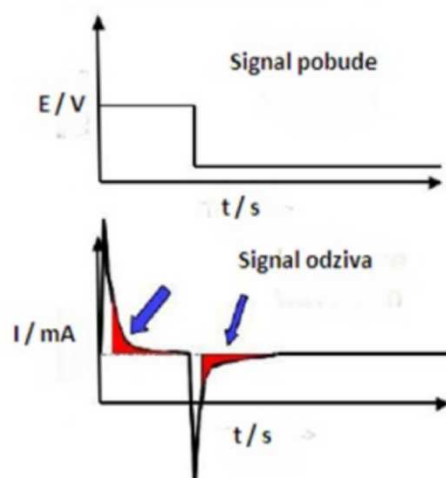
Kod linearne promjene potencijala dobivena struja će biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala(slika 2.13.).[21]



Slika 2.13. Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode koja se ponaša kao kondenzator

2.8.2. KRONOAMPEROMETRIJA

Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena (slika 2.14.). Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsni signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću padaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal E_2 dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. [21]

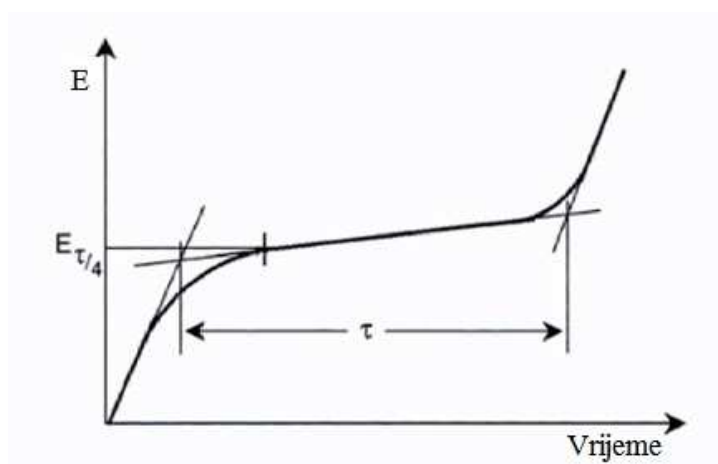


Slika 2.14. Shema dijagrama amperometrijskog mjerenja.

2.8.3. KRONOPOTENCIOMETRIJA

U kronopotencijometriji (CP), napon je električna varijabla koja je kontrolirana putem galvanostata dok se prati promjena potencijala radne elektrode s vremenom.

Kada se kontrolirani napon pusti kroz elektrokemijsku ćeliju, između radne i pomoćne elektrode, odmah se drastično mijenja potencijal radne elektrode kako raste napon na međupovršini elektroda-otopina do postizanja određene vrijednosti na kojoj počinje elektroliza elektroaktivne komponente u otopini. Ako je elektroaktivna vrsta u otopini prisutna u oksidiranom stanju ona će s početkom elektrolize prelaziti u reducirani oblik i njena koncentracija na površini elektrode će padati. U istom trenutku formirat će se reducirani produkt i njegova koncentracija će rasti. To će prouzročiti relativno sporu promjenu potencijala elektrode sve dok koncentracija oksidirane tvari ne padne na nulu. Kad koncentracija na površini elektrode padne na nulu mijenja se potencijal kao što je prikazano na slici 2.15.. [22]



Slika 2.15. Signal odziva potenciometrijskog mjerenja

2.8.4. ELEKTROKEMIJSKA KVARC KRISTALNA NANOVAĞA

Elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga (QCNB) je mjerni sustav za praćenje iznimno malih promjena mase elektrode učvršćene za kristal kvarca koji vibrira na karakterističnoj frekvenciji. Korištenjem QCNB moguće je pratiti vremenske promjene efektivne mase elektrode u elektrokemijskoj ili neelektrokemijskoj ćeliji ispunjenoj tekućinom ili plinom. Mogućnost in situ praćenja brzih procesa i komplementarnost s

tehnikama koje prate promjenu naboja kao što su ciklička voltometrija i kronoamperometrija, čine QCNB tehniku korisnim i kvantitativnim oruđem u elektrokemijskom proučavanju površina i u praćenju procesa na atomskoj razini na dobro definiranim površinama elektroda.

Djelovanje elektrokemijske kvarc kristalne nanovage temelji se na obrnutom piezoelektričnom efektu, odnosno primjenom električnog potencijala duž kristala inducira se odgovarajuće mehaničko naprezanje koje je proporcionalno primijenjenom potencijalu (slika 2.13.). Najčešće korišteni kristal je kvarc, a mogu se koristiti i drugi materijali. Za kvarc i kvarc prekriven jako tankim krutim filmom, deformacija je elastična, pa se stoga može pretpostaviti da su akustična svojstva filma identična svojstvima kvarca ukoliko je na kvarcu prisutan film. Najmanja promjena mase koja se događa na površini radne elektrode rezultira promjenom frekvencije oscilacije kristala kvarca. Poznavanjem vrijednosti frekvencija moguće je izračunati promjenu mase primjenom Sauerbreyeve jednadžbe (2.6.): [20]

$$\Delta f = \frac{-C_f \Delta m}{A} \quad (2.6.)$$

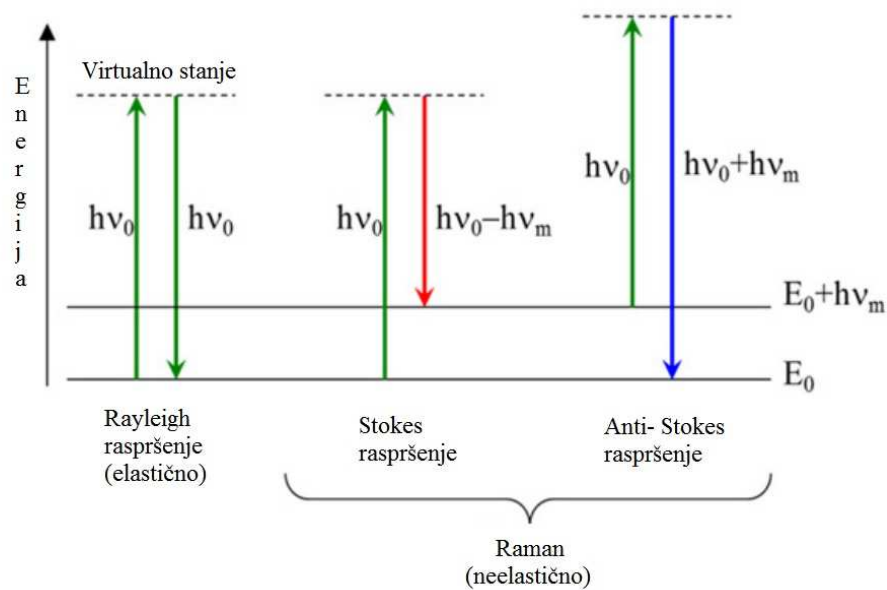
gdje su C_f osjetljivost vage, $\text{Hz cm}^2 \text{g}^{-1}$, a A površina elektrode. cm^2 , Δf promjena frekvencije i Δm promjena mase. g.

2.8.5. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

Ramanova spektroskopija je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu molekulskih vibracijskih modela nekog materijala. Prednosti ove metode su to što nije destruktivna, brza je i zahtjeva malo uzorka. Oslanjajući se na Ramanov efekt, ova metoda mjeri neelastično raspršenje fotona u materijalu da bi se stvorio vibracijski spektar karakterističan za taj materijal. Na slici 2.16. prikazan je shematski dijagram razine energije koji prikazuje načine raspršenja. Prvo imamo elastično Rayleighovo raspršenje što nije relevantno Ramanovoj spektroskopiji jer ne mijenja energiju fotona. U ovom procesu foton pobuđuje molekulu u pobuđeno stanje s energijom označenom $h\nu_0$ i ovakvo kratkotrajno pobuđeno stanje nije povezano s niti jednom vlastitim stanjem sustava. Relaksirajući se, molekula se iz ovog virtualnog stanja vraća u početno stanje emitirajući foton. Zatim imamo Stoksovo raspršenje kod kojeg foton opet pobuđuje sustav iz osnovnog (E_0) u virtualno stanje. Vibracijski pobuđena molekula zatim emitira foton energije $h\nu_m$ i radijacijskim relaksiranjem njena energija se spušta na $E_0 - h\nu_m$. Ova interakcija fotona uzrokuje razliku u energiji od $h\nu_m$

između apsorbiranog i emitiranog fotona. Razlika energije je izmjerena količina energije u Ramanovoj spektroskopiji, znana kao Ramanova promjena. Konačno imao i anti-Stoks raspršenje kod kojeg sustav umjesto da stvara foton, reagira sa već postojećim fotonom povećavajući energiju novonastalog fotona. Ramanovi postupci nisu ograničeni na samo ove primjere raspršenja i mogu sadržavati mnogobrojna foton i defekt raspršenja. Broj raspršenja koja se događaju kod Ramanove spektroskopije ukazuje na njen red. Ako se pobuđeno virtualno stanje podudara sa pravim elektronskim stanjem onda se proces zove rezonantan i vjerojatnost prijelaza se uvelike povećava.

Oblik Raman pikova često se opisuje koristeći Gaussovu ili Lorentzianovu funkciju. Kada Raman spektar sadrži mnoge vrpce umjesto Gaussove ili Lorentzianove funkcije često se koristi Voigtova funkcija. Ova je funkcija konvolucija Gaussove i Lorentzijske funkcije i stoga može opisati oba oblika istovremeno. [9]



Slika 2.16. Shematski dijagram razine energije

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Popis korištenih kemikalija prikazan je u tablici 3.1.

| KEMIKALIJA | PROIZVOĐAČ | MJESTO PROIZVODNJE |
|---------------------------------------|-----------------|--------------------|
| natrijev dodecilsulfat (SDS) | SIGMA – ALDRICH | Kina |
| natrijev dodecilbenzensulfonat (SDBS) | SIGMA – ALDRICH | USA |
| kalcijev klorid (KCl) | Riedel-deHaën | Njemačka |
| 3,4-etilendioksotiofen (EDOT) | ACROS ORGANICS | SAD |

Sve otopine koje su korištene u eksperimentalnom dijelu priređene su iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode.

Otopine:

- 0,1 mol dm⁻³ SDS
- 0,1 mol dm⁻³ SDBS
- 0,5 mol dm⁻³ KCl
- 0,01 mol dm⁻³ EDOT u 0,1 mol dm⁻³ SDS ili SDBS

3.1. ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA GRAFENA

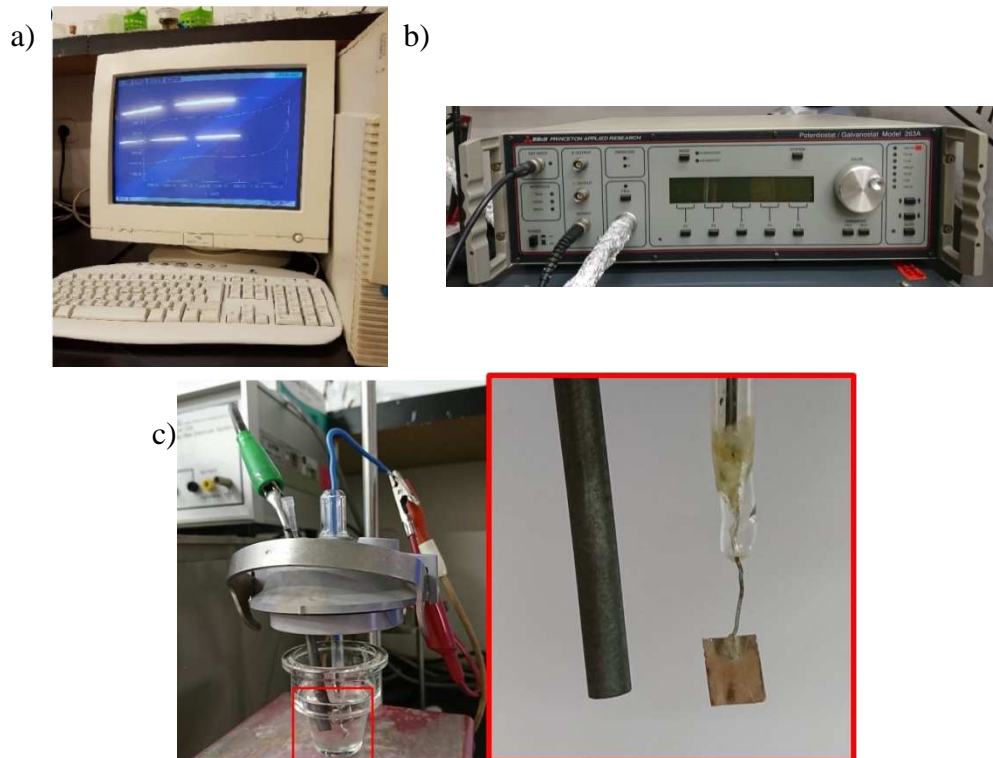
Elektrokemijska sinteza grafena, tzv. raslojavanje, odvijalo se procesom anodne i katodne polarizacije grafitnog štapića (Tup d.o.o., Dubrovnik) u dvoelektrodnom sustavu. Pri anodnoj polarizaciji grafitnog štapića narinut je napon od 3,2, a pri katodnom polarizacijom napon od 2,8 V. Svakih 30 minuta mijenjao se polaritet elektrode, a samim time i proces koji se odvija na grafitnom štapiću i to je ponovljeno tijekom 12 ciklusa. Elektrode su bile uronjene u otopini površinski aktivne tvari, 0,1 mol dm⁻³ SDS, u dvoelektrodnom sustavu prikazanom na slici 3.1..

Aparatura se sastojala od ovih osnovnih dijelova (slika 3.1.):

- osobno računalo
- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- elektrokemijska ćelija – dvoelektrodni sustav

Elektrokemijska ćelija, tj. dvoelektrodni sustav sastojao se od:

- radna elektroda – grafitni štapić (prirodni grafit)
- protuelektroda – Pt-elektroda ($A=1\text{ cm}^2$)



Slika 3.1. Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja a) osobno računalo, b) potenciostat i c) ćelija s dvoelektrodnim sustavom.

Prikaz površine radne elektrode prije i nakon elektrokemijskog raslojavanja snimljene mikroskopom prikazane su na slici 3.2.



Slika 3.2. Prikaz površine grafitnog štapića prije i nakon raslojavanja

3.2. ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA SLOJA PEDOT i KOMPOZITA PEDOT/GRAFEN

Priredene otopine $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDBS u redestiliranoj vodi su služile kao osnovni elektrolit tijekom elektrokemijske sinteze vodljivog polimera PEDOT.

Sinteza polimera provedena je elektrokemijskim putem u 10 mL otopine $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS ili $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDBS u kojima je koncentracija monomera EDOT iznosila $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Tablica 3.2. Uvjeti sinteze PEDOT sloja i kompozitnog sloja PEDOT/grafen na Pt disk ($A=0,07 \text{ cm}^2$) i EQCN elektrodi ($A=0,2 \text{ cm}^2$).

| Elektroda | Uvjeti sinteze | |
|------------------------------|------------------------|---------------------|
| Ciklička voltametrij | | |
| | Broj ciklusa | Raspon potencijala* |
| PEDOT10-1 | 10 | -0,5 V do 0,9 V |
| PEDOT10-2 | 10 | -0,5 V do 1,0 V |
| PEDOT10-3 | 10 | -0,5 V do 1,2 V |
| PEDOT5-2 | 5 | -0,5 V do 1,0 V |
| PEDOT20-2 | 20 | -0,5 V do 1,0 V |
| KOMPOZIT10 | 10 | -0,5 V do 1,0 V |
| KOMPOZIT20 | 20 | -0,5 V do 1,0 V |
| Kronoamperometrija | | |
| | Potencijali | Vrijeme |
| PEDOT4 | 0,8V; 0,9V; 1,0V; 1,1V | 60 s |
| Kronopotencijometrija | | |
| | Jakost struje | Vrijeme |
| PEDOT5 | 0,05 mA; 0,025 Ma | 120 s |
| Kvarcna nanovaga | | |
| | Jakost struje | Vrijeme |
| PEDOT6 | 0,005 mA | 95 s |
| KOMPOZIT6 | 0,005 mA | 95 s |

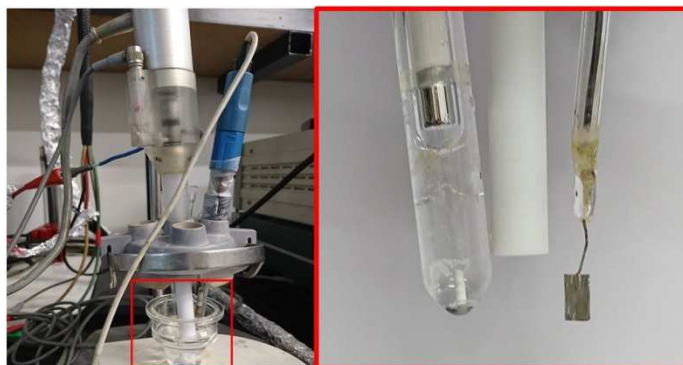
* $v=50 \text{ mV s}^{-1}$

Elektrokemijska sinteza kompozitnog sloja grafen/PEDOT provodila se u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini EDOT u suspenziji elektrokemijski priređenog grafena. Sinteza se provodila elektrokemijskim tehnikama: ciklička voltometrija, kronoamperometrija i kronopotencijometrija. Uvjeti pri kojima su se provodile tehnike sinteze dani su u tablici 3.2.. Aparatura i troelektrodni sustav koji su se koristili kod sinteze prikazana je na slici 3.2. i slici 3.3. i sastojali su se od:

- osobno računalo
- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- program za cikličku voltometriju, model 270
- elektrokemijski impedancijski softver, model 398
- elektrokemijska ćelija – troelektrodni sustav

Troelektrodni sustav sastojao se od:

- radna elektroda – Platina disk ($A=0,07 \text{ cm}^2$)
- protuelektroda – platinski lim
- referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (ZKE)



Slika 3.3. Ćelija i troelektrodni sustav za elektrokemijsku sintezu sloja PEDOT i kompozita PEDOT/grafen

Radna elektroda koja je korištena za sintezu kompozita prikazana na slici 3.4.. Prije svakog mjerenja polirana je Al_2O_3 prahom ($d=0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmašćena u etanolu.



Slika 3.4. Radna elektroda

3.3. KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG SLOJA PEDOT I KOMPOZITA PEDOT/GRAFEN

3.3.1. METODA CIKLIČKE VOLTAMETRIJE

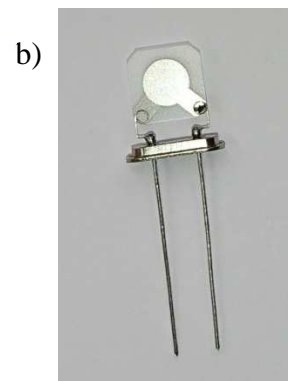
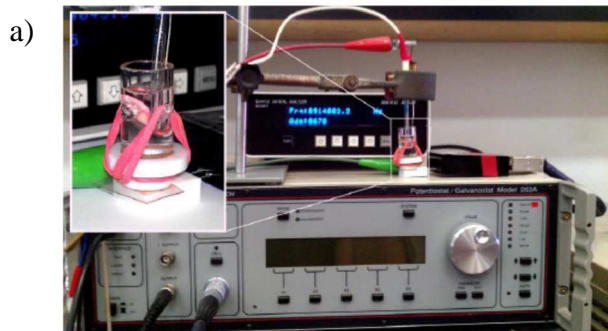
Metodom cikličke voltametrije sloj kompozit se ispitivao u troelektrodnom sustavu. Ispitivanja su se izvela kod ovih uvjeta:

- od -0,5 V do 0,5 V uz brzinu promjene potencijala $\nu=50 \text{ mV s}^{-1}$
- 3 ciklusa

Otopina $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDBS i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl korištena je za ispitivanje dobivenih slojeva vodljivog polimera.

3.3.2. KVARC KRISTALNA NANOVAĞA

U radu je provedeno ispitivanje elektrokemijskom kvarc kristalnom nanovagom: SEIKO EG&G QCA 917 (Slika 3.5.a)). Kao radna elektroda korištena je QCNB platinska elektroda (Slika 3.5.b)) osnovne frekvencije 9 MHz, površine $A=0,2 \text{ cm}^2$ i osjetljivosti $C_f = 8,19 \cdot 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

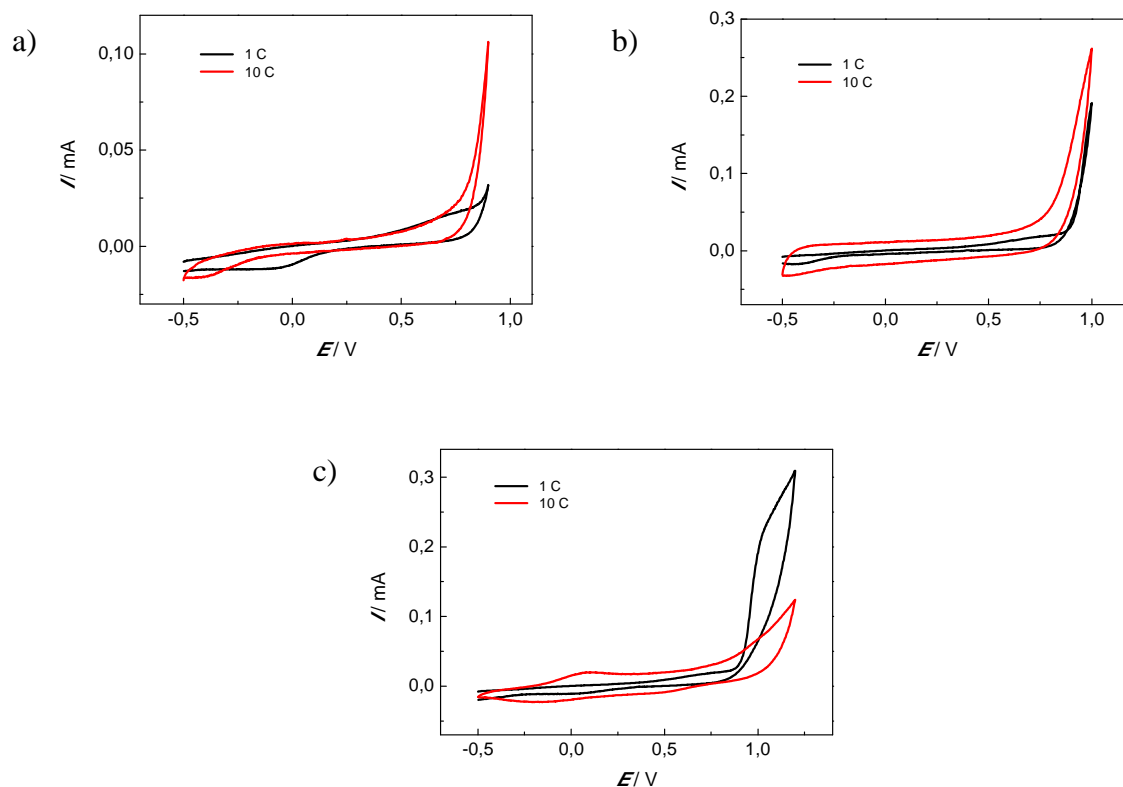


Slika 3.5. a) Elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga spojena na potenciostat [20], b) EQCM elektroda

4. REZULTATI

4.1. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PEDOT SLOJA

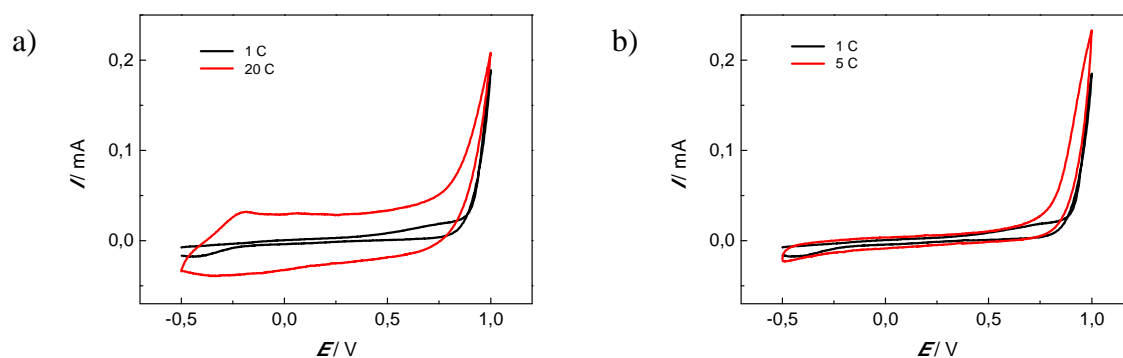
4.1.1. SINTEZA PEDOT SLOJA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA



Slika 4.1. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze sloja polimera PEDOT u otopini SDS uz različite konačne potencijale: a) 0,9 V (PEDOT10-1), b) 1,0 V (PEDOT10-2), c) 1,2 V (PEDOT10-3)

Slojevi polimera PEDOT pripremljeni su elektrokemijskom sintezom metodom cikličke voltametrije tijekom 10 ciklusa, polarizacijom u različitim granicama potencijala. Otopina u kojoj je provedena sinteza polimera sadržavala je SDS i monomer EDOT, a sinteza se provodila na platinskoj elektrodi. Na cikličkom voltamogramu (slika 4.1.a) vidljivo je da struja u prvom i desetom ciklusu anodne polarizacije počinje rasti kod otprilike 0,7 V. Dobivene struje su u desetom ciklusu značajno veće za sloj PEDOT10-1 dok su kod PEDOT10-3 veće u prvom ciklusu. Slojevi PEDOT10-2 i PEDOT10-3 kod desetog ciklusa

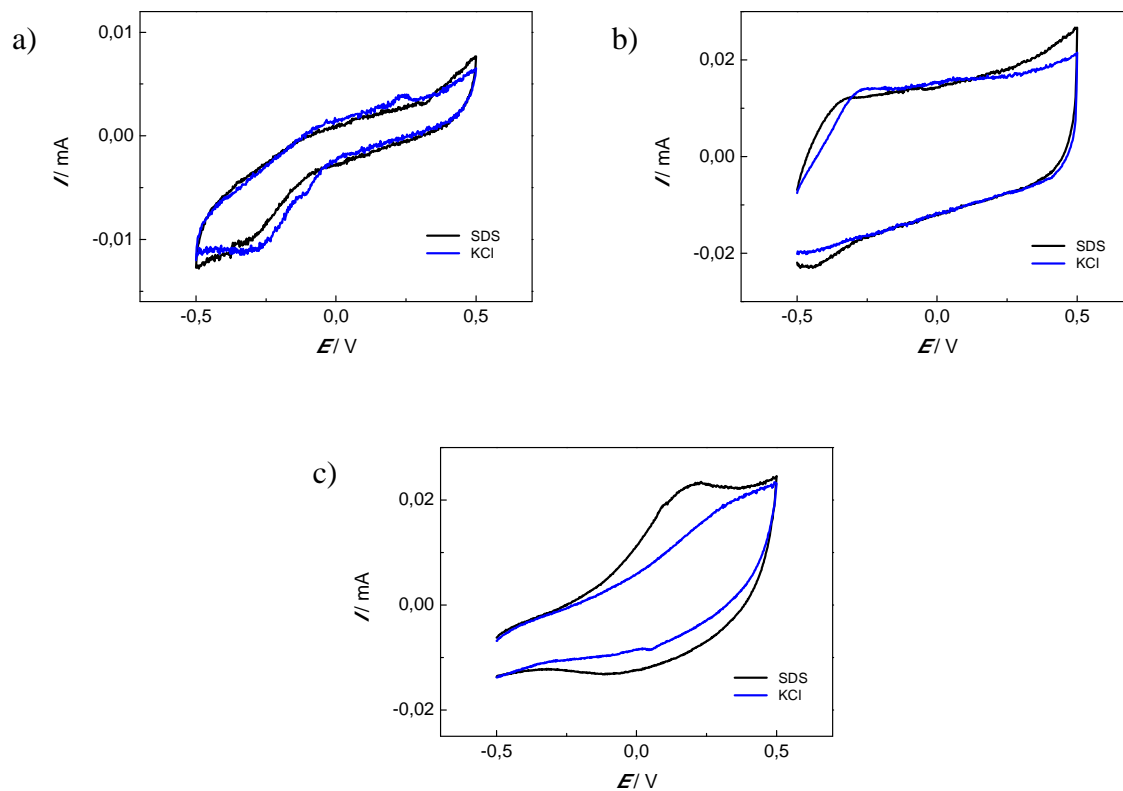
sinteze pokazuju veće struje u području potencijala od -0,5 V do 0,7 V dok kod sloja PEDOT10-1 nije došlo do porasta struje u navedenom području potencijala. Sa slika se također uočava da je struja u širokom području potencijala za PEDOT10-2 u desetom ciklusu konstantna dok kod PEDOT10-3 dolazi do formiranja strujnog vrha u području potencijala -0,15 V do 0,15 V.



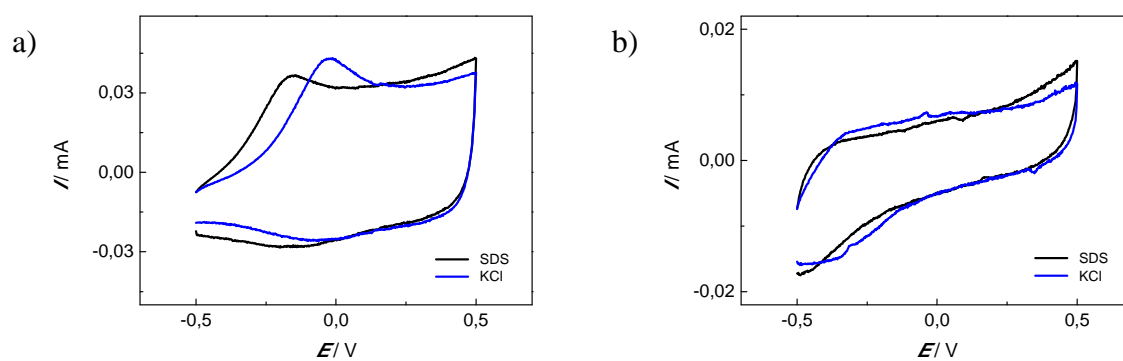
Slika 4.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze sloja polimera PEDOT5-2 i PEDOT20-2 u otopini SDS.

Iz cikličkog voltamograma na slici 4.2. vidljivo je da struje počinju rasti oko 0,7 V u svim ciklusima te dostižu približno jednaku vrijednost. Kod sloja PEDOT20-2 izražen je porast struje u širokom području potencijala te dolazi do formiranja strujnog vrha kod -0,25 V.

Provedeno je ispitivanje slojeva PEDOT5, PEDOT10 i PEDOT20 u otopini SDS i otopini KCl (slika 4.3. i slika 4.4.). Izgled cikličkih voltamograma ovisi o uvjetima sinteze dok odziv za isti sloj ispitan u otopini SDS i KCl ne varira značajno. Najveće struje su zabilježene tijekom ispitivanja sloja PEDOT20-2 dok su u slučaju slojeva PEDOT10-1, PEDOT10-2 i PEDOT10-3 najveće struje zabilježene za sloj PEDOT10-3. Odziv slojeva PEDOT5-2 i PEDOT10-2 pokazuje konstantne struje u širokom području potencijala dok kod sloja PEDOT20-2 i PEDOT10-3 dolazi do formiranja strujnog vrha u anodnom dijelu cikličkog voltamograma.

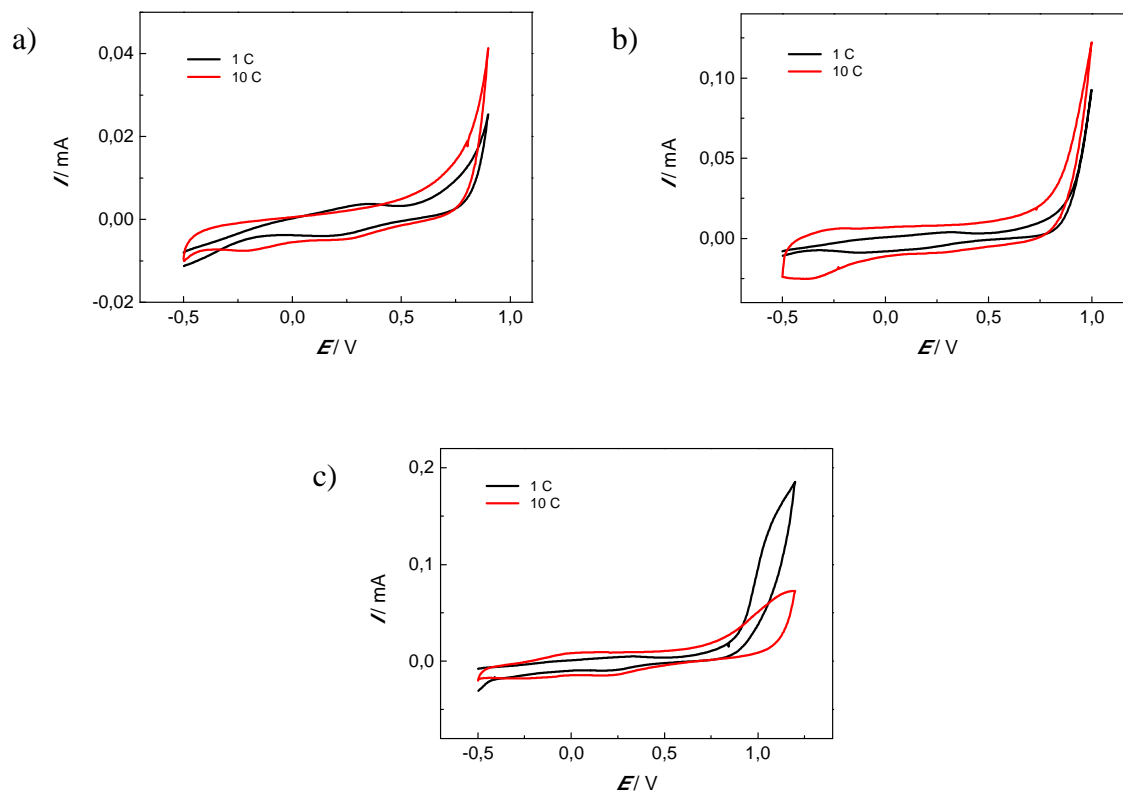


Slika 4.3. Ciklički voltamogrami slojeva: a) PEDOT10-1, b) PEDOT10-2, c) PEDOT10-3 zabilježeni u otopini SDS i otopini KCl



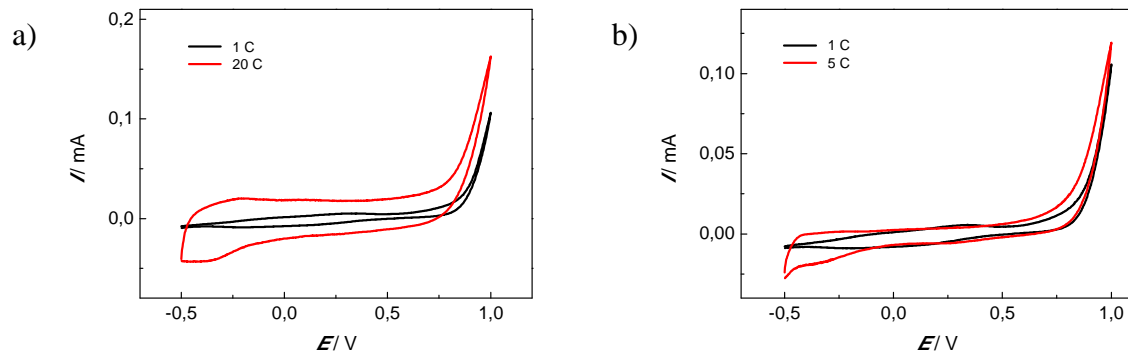
Slika 4.4. Ciklički voltamogrami slojeva: a) PEDOT20-2 i b) PEDOT5-2 zabilježeni u otopini SDS i otopini KCl

Sloj polimera PEDOT pripravljen je elektrokemijskom sintezom, metodom cikličke voltametrije, polarizacijom u 10 ciklusa i različitim granicama potencijala. Otopina iz koje se sintetizirao polimer jest otopina koja sadrži SDBS i monomera EDOT, a sinteza se provodila na platinskoj elektrodi. Iz cikličkog voltamograma na slici 4.5.a) vidljivo je da struja u prvom i desetom ciklusu, u anodnom području, počine rasti kod otprilike 0,6 V. Dobivene struje su u desetom ciklusu značajno veće kod sloja PEDOT10-1 dok su tijekom sinteze sloja PEDOT10-3 veće u prvom ciklusu. U desetom ciklusu struja je veća u širokom području potencijala za slojeve PEDOT10-2 i PEDOT10-3. Kod sloja PEDOT10-2 formiran je strujni vrh kod -0,4 V dok je kod sloja PEDOT10-3 strujni vrh formiran kod 0,1 V. Svi strujni vrhovi su slabo izraženi.

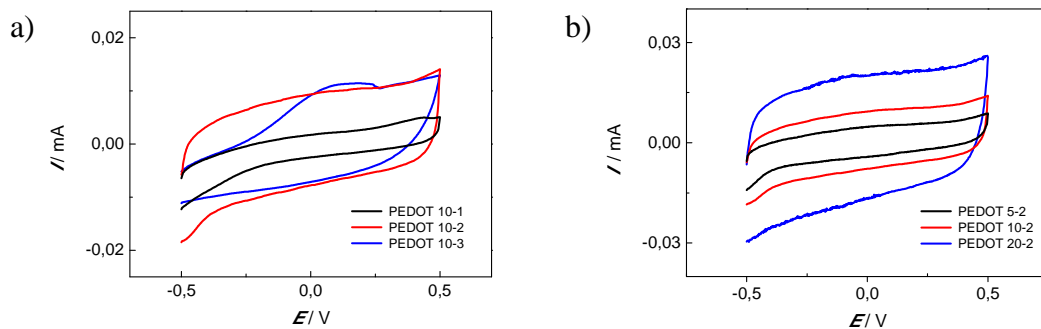


Slika 4.5. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze slojeva polimera PEDOT u otopini SDBS uz različite konačne potencijale: a) 0,9 V (PEDOT10-1), b) 1,0 V (PEDOT10-2), c) 1,2 V (PEDOT10-3)

Iz cikličkog voltamograma na slici 4.6. vidljivo je da struje počinju rasti oko 0,6 V u svim ciklusima te dostižu približno jednaku vrijednost. Kod dvadesetog ciklusa imamo izraženi porast struje u širokom području potencijala te dolazi do formiranja strujnog vrha kod -0,25 V.



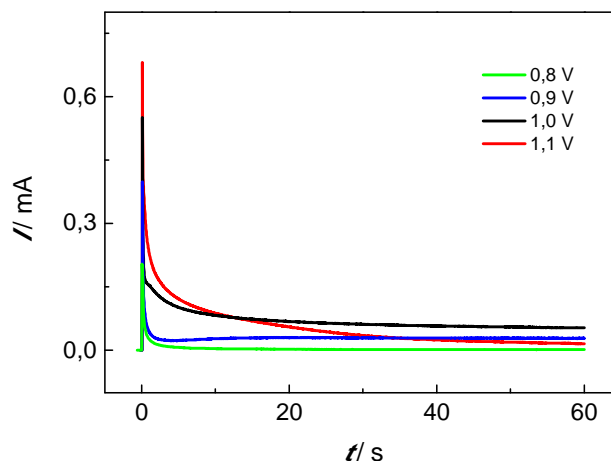
Slika 4.6. Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom sinteze sloja polimera a) PEDOT20-2 i b) PEDOT5-2 u otopini SDBS.



Slika 4.7. Ciklički voltamogrami zabilježeni za slojeve: a) PEDOT10-1, PEDOT10-2 i PEDOT10-3 i b) PEDOT5-2, PEDOT10-2 i PEDOT20-2 zabilježeni u otopini SDBS

Odzivi zabilježeni tijekom ispitivanja slojeva PEDOT u otopini SDBS prikazani su na slici 4.7.. U svim slučajevima su zabilježene visoke struje u širokom području potencijala osim kod sloja PEDOT10-3 gdje je formiran anodni strujni vrh kod 0,1 V.

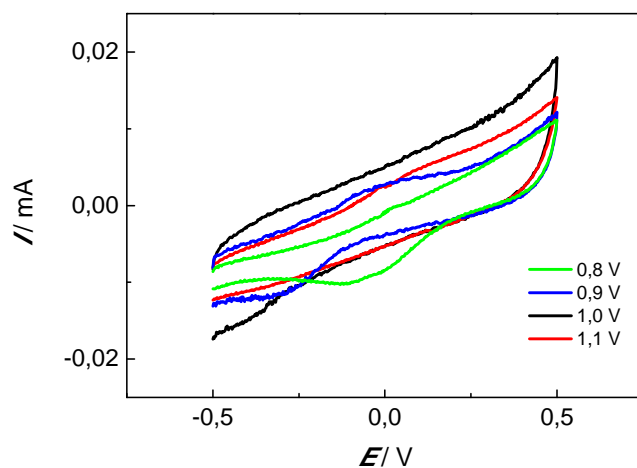
4.1.2. SINTEZA PEDOT SLOJA METODOM KRONOAMPEROMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA



Slika 4.8. Kronoamperometrijski odzivi zabilježen tijekom sinteze sloja PEDOT4 u otopini SDS pri različitim potencijalima

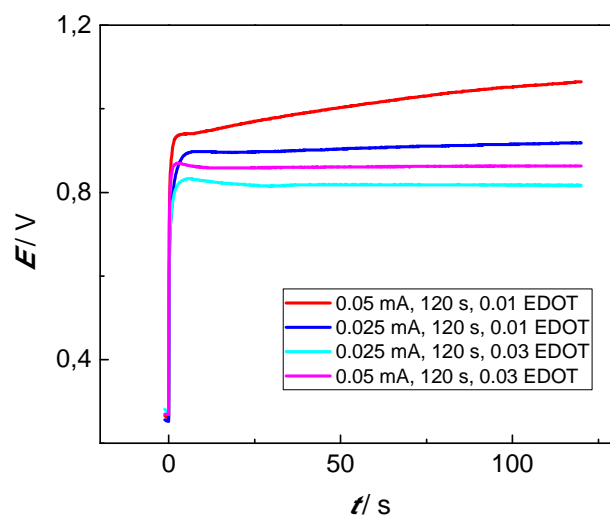
Kronoamperometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji platinske elektrode u otopini koja je sadržavala SDS i monomer EDOT prikazani su na slici 4.8.. Polarizacija je provedena kod potencijala od 0,8 V, 0,9 V, 1,0 V i 1,1 V i trajala je 60 sekundi za sva četiri slučaja. Vidljivo je da najprije dolazi do naglog skoka struje zbog nabijanja dvosloja na međufazi elektroda/elektrolit. Nakon početnog nabijanja dvosloja struja eksponencijalno opada u vremenu. Kako se povećava narinuti napon primjećuje se sporiji pad struje.

Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom ispitivanja sloja PEDOT4 otopini SDS (slika 4.9.) pokazuju blagi porast struje u polazu i povratu. Vrijednost struje ne varira značajno s promjenom uvjeta sinteze pa se pretpostavlja da nije došlo do formiranja sloja na površini elektrode.



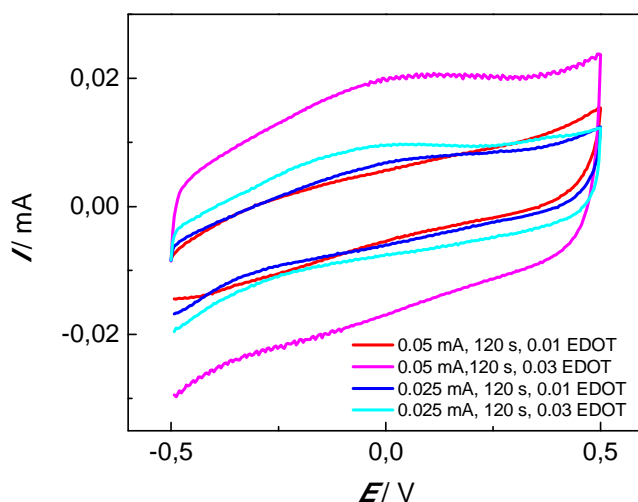
Slika 4.9. Ciklički voltamogrami sloja PEDOT4 zabilježen u otopini SDS

4.1.3. SINTEZA PEDOT SLOJA METODOM KRONOPOTENCIOMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA



Slika 4.10. Potenciometrijski odzivi sinteze slojeva PEDOT5 u trajanju od 120 s pri različitim strujama

Kronopotenciometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji platinske elektrode u otopini koja je sadržavala SDS i monomer EDOT prikazani su na slici 4.10.. Polarizacija je provedena kod konstantne vrijednosti struje i uz različitu koncentraciju monomera. U početku polarizacije potencijal naglo skače na vrijednosti između 0,8 do 1 V te se održava konstantna vrijednost potencijala u svim slučajevima osim uz veću struju i manju koncentraciju monomera. Sa slike se uočava da su veće vrijednosti potencijala zabilježene uz veće struje i uz manju koncentraciju monomera.



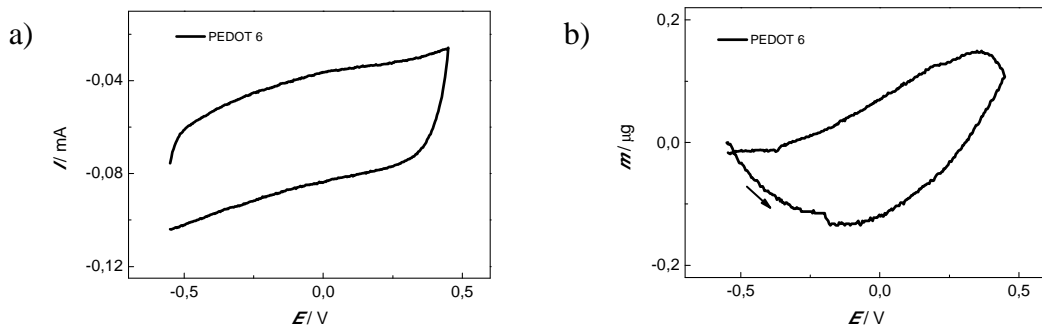
Slika 4.11. Ciklički voltamogrami slojeva PEDOT5 zabilježeni u otopini SDS

Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom ispitivanja sloja PEDOT5 u otopini SDS (slika 4.11.) pokazuju blagi porast struje u polazu i povratu. Vrijednost struje varira značajno jedino kod elektrode kod koje je polarizacija provedena uz veću struju i veću koncentraciju monomera pa se pretpostavlja da je jedino u tom slučaju došlo do formiranja polimera na površini elektrode.

4.1.4. SINTEZA PEDOT SLOJA QCNB METODOM I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA

Na slici 4.12. prikazan je ciklički voltamogram i odgovarajući QCNB odzivi za sloj PEDOT6, sintetiziran i ispitan u otopini SDS. Ciklički voltamogram pokazuje blagi porast

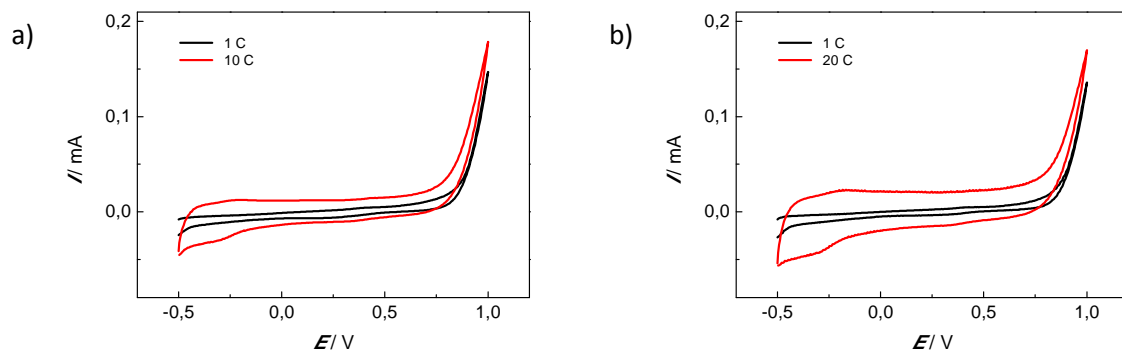
struje u polazu i povratu te simetričnost. Masa elektrode polarizacijom prema pozitivnim potencijalima prvo pada pa raste, a u povratu je dobiven suprotan proces.



Slika 4.12. a) Ciklički voltamogram za sloj PEDOT6 dobiven polarizacijom u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS-a b) pripadajući QCNB odziv

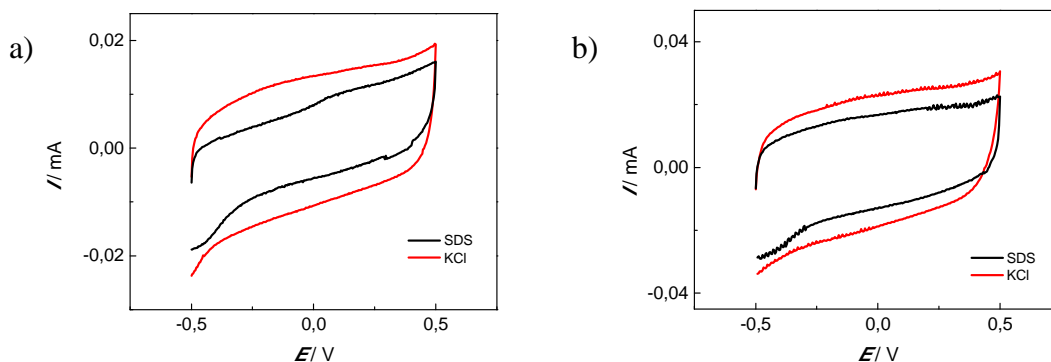
4.2. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA PEDOT/GRAFENOV OKSID

4.2.1. SINTEZA KOMPOZITA KOMPOZITA PEDOT/GRAFENOV OKSID METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA



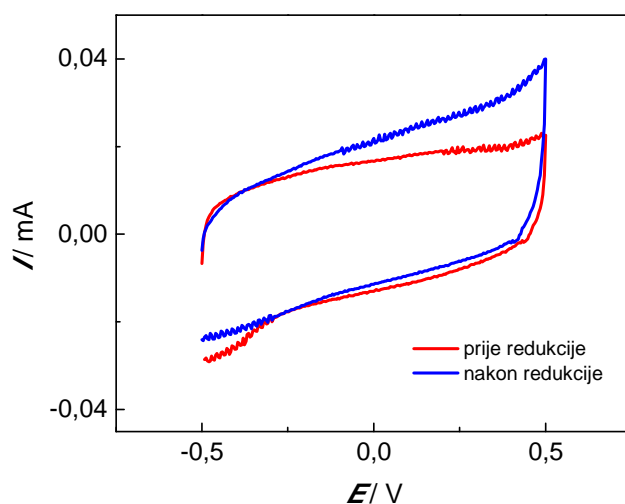
Slika 4.13. Ciklički voltamogrami sinteze sloja a) KOMPOZIT10 i b) KOMPOZIT20 iz otopine SDS + GO uz $E_{kon}=1 \text{ V}$.

Iz cikličkih voltamograma (slika 4.13.) vidimo da struja počinje rasti kod 0,6 V u oba slučaja. Isto tako u oba slučaja vidljivi su strujni vrhovi u katodnom dijelu voltamograma između -0,25 i -0,5 V.



Slika 4.14. Ciklički voltamogrami sloja a) KOMPOZIT10 i b) KOMPOZIT20 zabilježen u otopini SDS i u otopini KCl

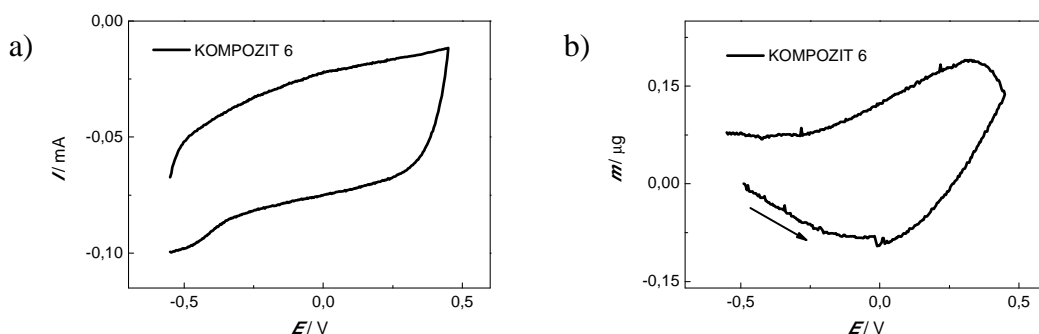
Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom ispitivanja sloja u otopini SDS i KCl (slika 4.14.) pokazuju konstantne struje u širokom području potencijala s time da su veće struje zabilježene za KOMPOZIT20 te kad je ispitivanje provedeno u otopini KCl.



Slika 4.15. Usporedba cikličkog voltamograma sloja KOMPOZIT20 prije i nakon redukcije u otopini KCl

Ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom ispitivanja sloja prije i nakon redukcije pri -1 V u otopini KCl (slika 4.15.) pokazuje konstantne struje u širokom području potencijala s time da su veće struje zabilježene nakon redukcije sloja kod -1 V.

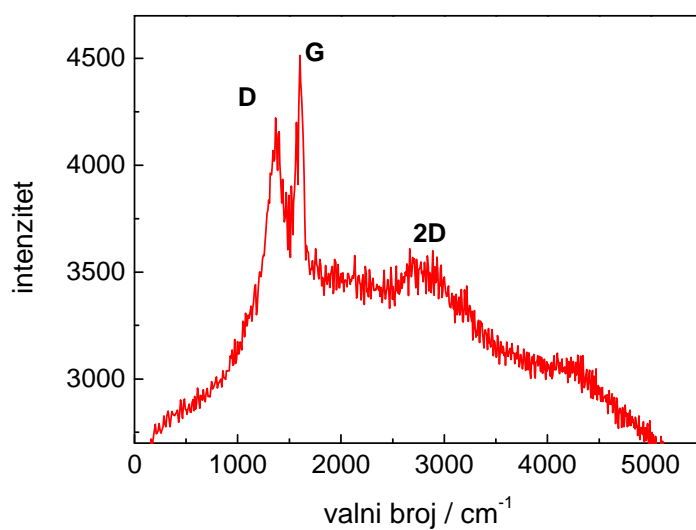
4.2.2. SINTEZA KOMPOZITA PEDOT/GRAFENOV OKSID QCNB METODOM I NJEGOVA KARAKTERIZACIJA



Slika 4.16. a) Ciklički voltamogram za sloj KOMPOZIT6 dobiven polarizacijom u 0,1 mol dm^{-3} otopini SDS-a b) pripadajući QCNB odziv

Na slici 4.16. prikazani su ciklički voltamogram i odgovarajući QCNB odziv za sloj KOMPOZIT6 sintetiziran i ispitan u otopini SDS. Ciklički voltamogram pokazuju blagi porast struje u polazu i povratu te simetričnost. Masa elektrode polarizacijom prema pozitivnim potencijalima prvo pada do potencijala 0 V pa raste, a u povratu je dobiven suprotan proces.

4.3. KARAKTERIZACIJA GRAFENOVA OKSIDA RAMANOVOM SPEKTROSKOPIJOM



Slika 4.17. Ramanov spektar za uzorak grafena priređenog elektrokemijskim putem

Tipični Ramanov spektar grafena sastoji se od tri karakteristične vrpce, D, G i 2D. Maksimum D vrpce, nalazi se na oko 1388 cm^{-1} , maksimum G vrpce nalazi se na oko 1590 cm^{-1} .

Kod valnog broja oko 3000 cm^{-1} javlja se vrpca čiji intenzitet ovisi o broju listova grafena koji su povezani u monosloj.

5. DISKUSIJA

Cilj ovog rada bio je ispitati uvjete sinteze vodljivog polimera PEDOT i ugradnja grafena u strukturu PEDOT sloja. PEDOT je izabran iz razloga što predstavlja obećavajući materijal zbog dobrih optičkih i električnih svojstava kao i zbog toga što je u dosadašnjem radu ispitan sličan sustav polipirol/grafen [20, 23].

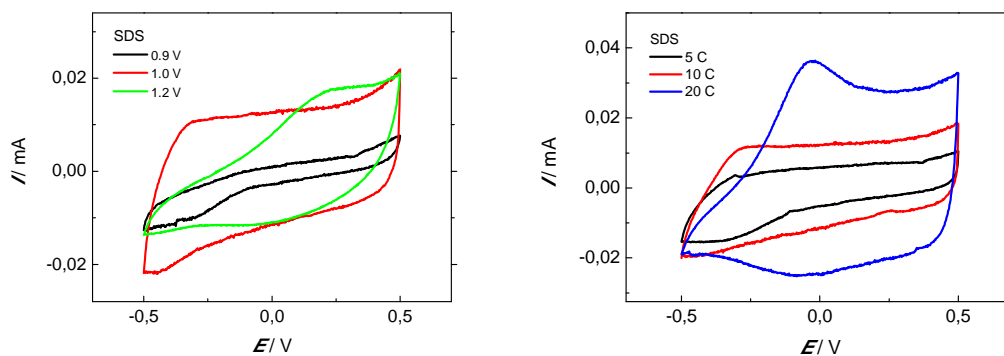
Grafenov oksid (GO) koji se koristio u sintezi kompozita PEDOT/grafen dobiven je elektrokemijskim raslojavanjem prirodnog grafitnog štapića, procesom anodne i katodne polarizacije u otopini površinski aktivne tvari, SDS. U navedenom procesu priređena je suspenzija GO u otopini SDS. U prethodnom radu [21] korištenjem mikroskopa atomskih sila dokazano je da ovako pripremljena otopina sadrži listove GO sastavljene od 2-3 grafenska sloja. U ovom radu produkt raslojavanja grafita je filtracijom izdvojen iz suspenzije te je analiziran Ramanovom spektroskopijom. Dobiveni rezultat (slika 4.17.) ukazuje da Ramanovom spektar sadrži dvije karakteristične vrpce. Vrpca G odgovara domenama s sp^2 -hibridizacijom dok vrpca D odgovara defektima u strukturi koji prekidaju sp^2 -hibridizaciju. Iz odnosa jačine intenziteta vrpce 2D te vrpce G može se procijeniti da li je dobiven monosloj grafena. S obzirom da intenzitet vrpce 2D nije izražen najvjerojatnije je dobivena višeslojna struktura.

Elektrokemijske metode koje su korištene za sintezu kompozita, kao i za sintezu samog vodljivog polimera su: ciklička voltometrija, kronoamperometrija i kronopotencimetrija. Metode karakterizacije dobivenog sloja PEDOT i kompozita PEDOT/grafen bile su ciklička voltometrija i elektrokemijska kvarc kristalna nanovaga.

Sinteza PEDOT sloja u ovom radu provedena je elektrokemijskim putem na površini Pt elektrode u prisustvu površinski aktivnih tvari SDS ili SDBS. Površinski aktivne tvari su pogodne jer je u njihovom prisustvu olakšana topivost EDOT monomera, a uz to površinski aktivne tvari su pogodne za raslojavanje grafita. Prilikom sinteze korištene su različite elektrokemijske metode poput cikličke voltetrije, kronoamperetrije i kronopotencimetrije, a također korišteni su različiti uvjeti sinteze.

Na slici 4.1. prikazani su rezultati dobiveni metodom cikličke voltametrije. Ciklički voltamogrami zabilježeni su tijekom 1. i 10. ciklusa sinteze PEDOT sloja uz različite konačne potencijale u otopini SDS. U svim slučajevima dolazi do porasta struje iznad 0,7 V. Zabilježeni porast struje značajno ovisi o konačnom potencijalu, a pripisuje se oksidaciji monomera. Uslijed oksidacije monomera na površini elektrode taloži se vodljivi polimer. Dobiveni rezultati također ukazuju da struje u širokom području potencijala rastu u 10. ciklusu u odnosu na 1. ciklus za sloj PEDOT10-2 i PEDOT10-3 što je ujedno dokaz da je došlo do formiranja vodljivog polimera na površini elektrode. Kod PEDOT10-1 elektrode polimer najvjerojatnije nije istaložen ili su istaložene male količine pa nema značajnije razlike u strujama 1 i 10 ciklusa. Struja dobivena u širokom području potencijala (od -0,5 V do 0,7 V) je posljedica redoks reakcije PEDOT sloja što je prikazano na slici 2.9.. U slučaju PEDOT10-2 sloja nisu dobiveni karakteristični strujni vrhovi dok se u slučaju PEDOT10-3 sloja formira slabo izražen strujni vrh čija prisutnost je najvjerojatnije posljedica toga što je uz veći konačni potencijal dobiven deblji sloj polimera. Na slici 4.2. prikazan je odziv 5 i 20 ciklusa sinteze uz isti konačni potencijal (PEDOT20-2 i PEDOT5-2). Vidi se kako raste broj ciklusa sinteze da rastu struje u širokom području potencijala što znači da je uz veći broj ciklusa nastala veća količina polimera.

Elektrode s polimernim slojevima ispitane su metodom cikličke voltametrije u otopini SDS (Slika 4.3. i slika 4.4.). Polarizacija elektrode je provedena u području potencijala od -0,5 V do 0,5 V. Polarizacija nije provedena kod većih potencijala jer pri tim potencijalima u odsustvu monomera može doći do razgradnje vodljivog polimera [24]. Iz dobivenih rezultata dolazi se do sličnih zaključaka koji su dobiveni razmatranjem cikličkih voltamograma sinteze, visina struje u širokom području potencijala raste s porastom konačnog potencijala i broja ciklusa kod sinteze (slika 5.1.).



Slika 5.1. Usporedba sinteze PEDOT sloja pri različitim uvjetima sinteze u otopini SDS

Najveće struje zabilježene su za sloj PEDOT20-2 kod kojeg je i najizraženiji strujni vrh. Zanimljivo je da je kod elektrode s PEDOT20-2 slojem postignut puno veći stupanj reverzibilnosti (slika 4.4.) nego kod PEDOT10-3 sloja kod kojeg su zabilježene manje struje. Naime, visok stupanj reverzibilnosti sloja vodljivog polimera u cikličkom voltamogramu se postiže u slučaju kad se anodni i katodni dio cikličkog voltamograma odnose kao predmet i zrcalna slika (slika 2.12. i slika 2.13.). Isto tako je poznato da se reverzibilnost smanjuje s porastom struja, odnosno s porastom debljine sloja. Reverzibilnost odziva ukazuje na otpore prisutne u sustavu odnosno na kvalitetu dobivenog sloja pa je očito je da sloj dobiven uz najveći konačni potencijal (1,2 V), PEDOT10-3, ima lošija svojstva. Osim u otopini 0,1 mol dm⁻³ SDS ispitivanje je provedeno u 0,5 mol dm⁻³ KCl. Ciklički voltamogrami dobiveni u otopini KCl se ne razlikuju značajno od onih dobivenih u otopini SDS.

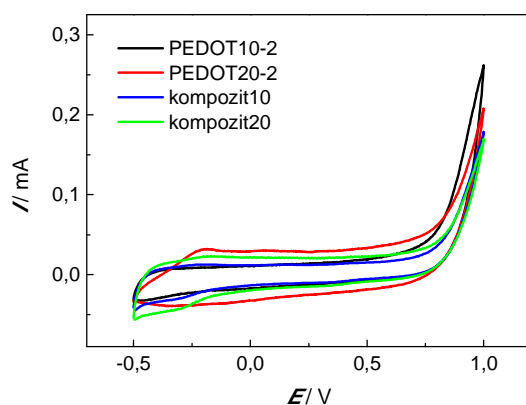
Provedena je sinteza PEDOT sloja iz otopine 0,1 mol dm⁻³ SDBS. Dobivene su slične vrijednosti struja kao kod SDS otopine međutim u prisutnosti SDBS strujni vrh je izražen jedino kad je PEDOT priređen uz 1,2 V (PEDOT10-3) gdje je također smanjena i reverzibilnost odziva. Stoga se može zaključiti da se slično kao kod SDS otopine uz potencijal 1,2 V dobiva sloj lošijih svojstava koji pokazuje otežano odvijanje redoks reakcije. Ostali slojevi pokazuju konstantnu struju s promjenom potencijala što ukazuje na kapacitivna svojstva i dobru reverzibilnost priređenih slojeva.

U ovom radu dodatno se pokušalo provesti sintezu polarizacijom elektrode kod raznih potencijala (0,8-1,1 V) u otopini 0,1 mol dm⁻³ EDOT u 0,1 mol dm⁻³ SDS tijekom 60 sekundi (slika 4.8.). Prilikom polarizacije struja kontinuirano eksponencijalno opada što ukazuje na smanjuje koncentracija monomera uz površinu elektrode. U slučaju formiranja polimera na elektrodi najčešće nakon pada struje dolazi do ponovnog porasta što u našem slučaju nije dobiveno [25]. Nakon polarizacije elektrode su ispitane u otopini 0,1 mol dm⁻³ SDS (slika 4.9.). Ciklički voltamogrami pokazuju blagi porast struje u polazu i povratu. Vidljivi su strujni vrhovi kod elektroda polariziranih na 0,8 i 0,9 V. Potencijal dobivenih strujnih vrhova se mijenja ovisno o potencijalu sinteze. Vrijednost struje ne varira značajno s promjenom uvjeta sinteze pa se pretpostavlja da nije došlo do formiranja većih količina polimera na površini elektrode. Dobiveni strujni vrhovi mogu biti posljedica redoks reakcije oligomera adsorbiranih na površini elektrode.

Provedena je također sinteza korištenjem metode kronopotencimetrije u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ SDS uz razne jakosti struje. U svim slučajevima uspostavlja se konstantan potencijal kod kojeg se odvija oksidacija monomera te se očekuje da će na površini elektrode biti istaložen polimer. Dobiveni rezultati ukazuju da potencijal raste s porastom struje i sa smanjenjem koncentracije monomera. Ispitivanje je nakon sinteze provedeno u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS. Na cikličkom voltamogramu koji pokazuje rezultate ispitivanja (slika 4.11.) vidljivo je da struja raste u širokom području potencijala za slučaj veće koncentracije monomera i veće struje te manje struje i veće koncentracije monomera.. Kod ostalih uvjeta sinteze, postignute su manje struje koje su otprilike jednake, pa možemo zaključiti da je jedino kod velike koncentracije i male struje došlo do formiranja značajnijih količina polimera na površini elektrode.

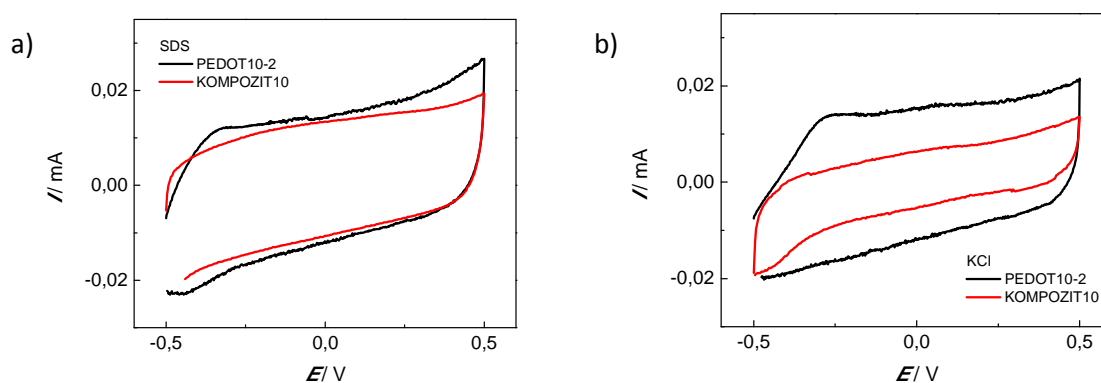
Dobiveni rezultati su pokazali da je sloj polimera uspješno dobiven metodom cikličke voltametrije i metodom kronopotencimetrije. Stoga je ciklička voltametrija odabrana kao metoda sinteze PEDOT/grafen kompozitnih slojeva.

Za sintezu kompozita odabrani su uvjeti polarizacije elektrode u području potencijala od $-0,5$ do $1,0 \text{ V}$ tijekom 10 i 20 ciklusa iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine SDS i monomera u kojima je suspendiran GO. Iz cikličkih voltamograma sinteze polimera PEDOT i kompozita PEDOT/grafen (slika 5.2.) vidi se da su kako u širokom području potencijala tako i iznad potencijala oksidacije više struje postignute kod sinteze polimera u odnosu na kompozit. Stoga se može zaključiti da je u prisustvu GO manje monomera oksidirano, a kao posljedica toga nastala je manja količina polimera. Drugim riječima, GO usporava sintezu PEDOT sloja.



Slika 5.2. Usporedba sinteze PEDOT sloja i kompozitnog sloja

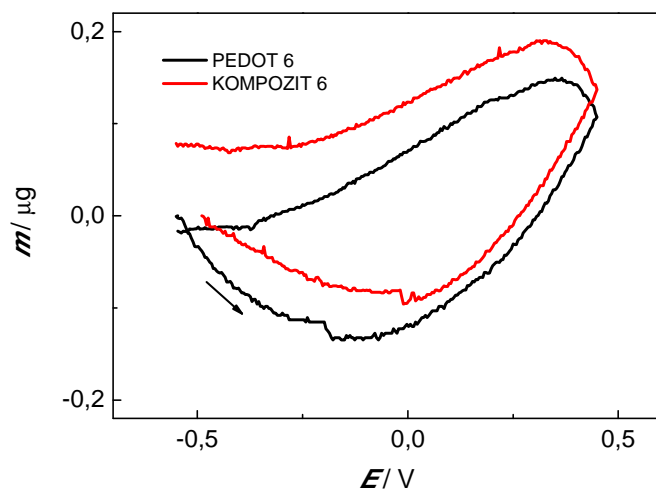
Slojevi polimera i kompozita dobiveni u 10 ciklusa ispitani su u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini SDS i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl (slika 5.3.a i b). Kod ispitivanja slojeva u SDS otopini vidimo da su struje u širokom području potencijala nešto niže kod kompozita. Na cikličkom voltamogramu zabilježenom za iste slojeve u KCl otopini se da struje PEDOT sloja u širokom području potencijala blago rastu i imaju veću vrijednost u odnosu na struje kod kompozita. Niže struje dobivene za kompozit mogu se objasniti time da je tijekom sinteze nastalo manje polimera što je vidljivo iz slike 5.2..



Slika 5.3. Usporedba odziva dobivenih slojeva u a) otopini SDS i b) otopini KCl

Ciklički voltamogram prikazan na slici 4.15. prikazuje odziv sloja kompozit20 prije i nakon redukcije kod potencijala -1 V . Redukcija se provodila kako bi se uklonile kisikove skupine odnosno regenerirala sp^2 struktura kod GO ugrađenog u kompozit. Vidljivo je da su struje nakon redukcije konstantne u širokom području potencijala te da su veće struje zabilježene nakon redukcije sloja. Također, uočava se da je dobivena veća aktivnost sloja u području pozitivnih potencijala nakon polarizacije elektrode kod $-1,0 \text{ V}$. Na temelju dobivenih rezultata može zaključiti da je pri navedenom potencijalu došlo do redukcije GO.

Korištenjem EQCN utvrđeno je da se kod potencijala negativnijih od 0 V odvija izmjena kationa čije dimenzije su manje što vidimo po smanjenju mase. Kod potencijala pozitivnijih od 0 V odvija izmjena većih aniona te masa raste s porastom potencijala. Isto tako je uočeno da ugradnja aniona kod kompozitnog sloja počinje pri višim vrijednostima potencijala.



Slika 5.4. Usporedba odziva dobivenih metodom elektrokemijske QCNB za PEDOT6 i KOMPOZIT6

6. ZAKLJUČAK

- Sinteza PEDOT sloja iz otopine SDS i SDBS provedena je uspješno što se moglo zaključiti po promjeni boje Pt radne elektrode iz sive u plavu, ali isto tako i po odzivima zabilježenima u cikličkoj voltametriji koji su nakon sinteze različiti od odziva karakterističnog za čistu Pt elektrodu.
- Sintezom polimera iz otopine SDS i SDBS dobiveni su slični rezultati pa je u daljnjem istraživanju korištena otopina SDS.
- Količina nastalog polimera ovisi o konačnom potencijalu i broju ciklusa sinteze. Prema rezultatima, najbolja sinteza postignuta je metodom cikličke voltametrije uz konačni potencijala 1,0 V i 20 ciklusa sinteze.
- Prirodni grafitni štapić elektrokemijski je raslojen u jednom koraku u otopini SDS. Ovim postupkom dobila se suspenzija grafenova oksida u otopini SDS što je potvrđeno metodom Ramanove spektroskopije.
- Postignut je zadani cilj rada, odnosno pripremljen je kompozitni materijal PEDOT/grafen iz otopine SDS.
- Ciklički voltamogram koji predstavlja odziv kompozita pokazuje da su dobivene niže vrijednosti struja kod kompozita u odnosu na PEDOT slojeve što ukazuje na sporiju sintezu sloja u prisustvu grafenova oksida.
- Polarizacijom elektrode kod potencijala -1 V, došlo je do redukcije grafenova oksida uslijed čega su porasle struje odziva u cikličkoj voltametriji.
- Korištenjem QCNB je utvrđeno da se kod PEDOT sloja i kompozitnog sloja pri negativnim potencijalima odvija izmjena kationa čije dimenzije su manje dok se kod pozitivnijih potencijala odvija izmjena većih aniona.

7. LITERATURA

- [1] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS: Intelligent Polymer Systems, USA, 2009
- [2] X. Du, Z. Wang, Effects of polymerization potential on the properties of electro synthesized PEDOT films, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1713/1717
- [3] T. Lindfors, Z. A. Boevaac, Rose-Marie Latonena, Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide, *The Royal Society of Chemistry*, 2014. 4 25279–25286
- [4] I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Zagreb, 1995, str. 816-818
- [5] *Inorganic chemistry*, Holleman-Wiberg, 785, 786 str.
- [6] Korištenje interneta: <https://vacaero.com/information-resources/the-heat-treat-doctor/1441-dry-lubricants-for-vacuum-service.html> (28.8.2017.)
- [7] M. Wissle, Graphite and carbon powders for electrochemical applications, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 142–150
- [8] J. H. Warner, F. Schaffel, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, 2013., USA str. 6,29
- [9] T. Dahlberg, The first order Raman spectrum of isotope labelled nitrogen-doped reduced graphene oxide, 2016., Umeå University, Faculty of Science and Technology, Department of Physics, nastavni materijal str. 10
- [10] 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.
- [11] S. Nazarpour, S. R. Waite, *Graphene Technology: From Laboratory to Fabrication*, 2016., str. 3
- [12] D. Žuljević, *Elektrokemijska sinteza kompozita grafena i polipirola, Vježbe iz inženjerstva materijala*, Zagreb, 2015.
- [13] V. Skákálova, A. B. Kaiser, *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices*, 2014., str. 83,86
- [14] 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, *Synthetic Metals* 159 (2009) 406–414
- [15] P. Chandrasekhar: *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999

- [16] G. Inzelt, in: F. Scholz (Ed), *Conducting Polymers, A New era in Electrochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [17] M. Kraljić Roković, predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017., Zagreb
- [18] Korištenje interneta:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483028?lang=en®ion=HR>
(9.9.2017.)
- [19] M. Marzocchi, I. Gualandi, M. Calienni, I. Zironi, E Scavetta, G. Castellani, B. Fraboni, *Physical and Electrochemical Properties of PEDOT:PSS as a Tool for Controlling Cell Growth*, *ACS Applied Materials & Interfaces* 19 (2015) 17993-8003.
- [20] M. Grbac, P. Švelić, *Sinteza kompozita polipirola i elektrokemijski dobivenog grafena, Vježbe iz inženjerstva materijala*, Zagreb, 2017.
- [21] K. Ivić, *Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016.
- [22] F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, 2001., Australija str. 52-54 str
- [23] D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of GO within the layer*, *Electrochimica Acta* 193 (2016) 311-320
- [24] Lj. Duić, Z. Mandić, S. Kovač, *Polymer-dimer distribution in the electrochemical synthesis of polyaniline*, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1681-1688
- [25] M. Kraljić Roković, Lj. Duić, *Electrochemical synthesis of poly(ortho-ethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solutions*, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6045-6050.

8. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Roko Kranjčec



Osnovna škola: Osnovna škola Ivanovec, Ivanovec (2000.-2008.)

Srednja škola: Tehnička škola Čakovec (2008.-2012.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2013.-danas)

Strani jezici: aktivno poznavanje engleskog jezika i poznavanje njemačkog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu, Origin, CAD-CAM

Radno iskustvo:

- Odrađena stručna praksa u MEĐIMURSKE VODE d.o.o.