

Utjecaj grafenovog oksida na pseudokapacitivna svojstva poli(3,4-etilendioksitiofena)

Trinki, Hrvoje

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:355347>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Trinki

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Hrvoje Trinki

**UTJECAJ GRAFENOVOG OKSIDA NA PSEUDOKAPACITIVNA SVOJSTVA
POLI(3,4-ETILENDIOKSITIOFENA)**

Završni rad

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

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

prof. dr. sc. Elvira Vidović

dr. sc. Suzana Sopčić

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković, na savjetima, strpljenju i uloženom vremenu koji su mi pomogli u izradi ovog rada.

Zahvaljujem se mag.ing.chem. Gabrijeli Ljubek na pomoći tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada i savjetima.

Također se zahvaljujem Zavodu za elektrokemiju na ugodnoj atmosferi tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela rada.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je ugraditi grafenov oksid (GO) u strukturu poli(3,4-etilendioksitiofena) (PEDOT) te ispitati njegov utjecaj na pseudokapacitivna svojstva PEDOT sloja. Metodom kronopotencijometrije određen je optimalan potencijal i optimalna koncentracija Na-polistirensulfonata (PSS) potrebna za sintezu PEDOT i PEDOT/GO slojeva. Sinteza je provedena metodom kronoamperometrije uz različita vremena trajanja sinteze. Polarizacija slojeva na vrijednost potencijala -1 V provedena je s namjerom reduciranja nevodljivog GO u reducirani grafenov oksid (rGO) koji pokazuje dobru električnu provodnost. Elektrokemijska, strukturna i morfološka karakterizacija sintetiziranih PEDOT i PEDOT/GO slojeva provedena je korištenjem tehnike cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije, UV/Vis spektrofotometrije te metodom skenirajuće elektronske mikroskopije.

Uspješno su provedene sinteze PEDOT i PEDOT/GO slojeva kod različitih vremena. Isto tako uspješno je provedena redukcija GO ugrađenog u PEDOT/GO sloj kod potencijala od -1 V. PEDOT slojevi različitih debljina pokazali su čisto kapacitivno ponašanje, dok je za slojeve PEDOT/GO dobiven viši stupanj reverzibilnosti uz smanjenje kapaciteta nakon polarizacije kod potencijala -1 V. Ugradnja GO u PEDOT/GO sloj potvrđena je korištenjem UV/Vis spektrofotometrije te metodom skenirajuće elektronske mikroskopije.

Ključne riječi: grafenov oksid, kapacitet, PEDOT, PEDOT/GO, PSS, reverzibilnost

ABSTRACT

The goal of this research was the incorporation of graphene oxide (GO) in the structure of poly-3, 4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) and examination of its influence on the pseudocapacitive properties of PEDOT layer. The optimal potential and Na-polystyrene sulfonate (PSS) concentration for the synthesis of PEDOT and PEDOT/GO layers was determined by chronopotentiometric measurements. The synthesis was conducted via chronoamperometry method with different synthesis times. In order to reduce GO to its conductive form, the reduced GO (rGO), polarization of the synthesized layers was carried out at the potential value of -1 V. Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, UV/Vis spectrophotometry and scanning electron microscopy were applied in order to characterize electrochemical, structural and morphological properties of PEDOT and PEDOT/GO layers.

The synthesis of PEDOT and PEDOT/GO layers was carried out successfully, as well as, the reduction of GO to rGO at the potential value of -1 V. PEDOT layers of different thickness exhibited pure capacitive behaviour, while PEDOT/GO layers showed a higher degree of reversibility and lower capacitance after polarization at the potential value of -1 V. The incorporation of GO into the PEDOT layers was confirmed by using UV/Vis spectrophotometry and scanning electron microscopy.

Key words: graphene oxide, capacitance, PEDOT, PEDOT/GO, PSS, reversibility

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. GRAFIT	2
2.2. GRAFEN	3
2.3. GRAFENOV OKSID I REDUCIRANI GRAFENOV OKSID	3
2.4. VODLJIVI POLIMERI	4
2.5. PEDOT	5
2.6. METODE SINTEZE I ISPITIVANJA	9
2.6.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	9
2.6.1.1. KAPACITIVNE STRUJE U CIKLIČKOJ VOLTAMETRIJI	11
2.6.2. KRONOAMPEROMETRIJA	12
2.6.3. KRONOPOTENCIOMETRIJA	13
2.6.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA SLOJEVA PEDOT I PEDOT/GO	17
3.2. KARAKTERIZACIJA DOBIVENOG SLOJA PEDOT I PEDOT/GO	18
3.2.1. KARAKTERIZACIJA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE	18
3.2.2. KARAKTERIZACIJA METODOM ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE	19
3.2.3. KARAKTERIZACIJA METODOM UV/Vis SPEKTROFOTOMETRIJE	19
4. REZULTATI	20
4.1. SINTEZA PEDOT SLOJA	20
4.1.1. SINTEZA PEDOT SLOJA UZ RAZLIČITE KONCENTRACIJE PSS	20
4.1.2. SINTEZA I ISPITIVANJE PEDOT SLOJEVA SINTETIZIRANIH UZ RAZLIČITE POTENCIJALE	21

4.1.3. SINTEZA I ISPITIVANJE PEDOT SLOJEVA SINTETIZIRANIH UZ RAZLIČITA VREMENA	23
4.2. SINTEZA PEDOT/GO SLOJA	24
4.2.1. SINTEZA PEDOT/GO SLOJA UZ KONSTANTNU STRUJU	24
4.2.2. SINTEZA I ISPITIVANJE PEDOT/GO SLOJA DOBIVENOG UZ KONSTANTAN POTENCIJAL	25
4.3. ISPITIVANJE UZORAKA METODOM ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE	29
4.3.1. ISPITIVANJE PEDOT SLOJEVA	29
4.3.2. ISPITIVANJE PEDOT/GO SLOJEVA	31
4.4. ISPITIVANJE PEDOT I PEDOT/GO SLOJA METODOM UV/ V_{is} SPEKTROFOTOMETRIJE	33
5. RASPRAVA	34
6. ZAKLJUČAK	42
7. LITERATURA	43
8. ŽIVOTOPIS	46

1. UVOD

Grafen je jedan od najistraživanijih materijala današnjice. Aromatska je makromolekula dvodimenzionalne strukture, izrazito velike mehaničke čvrstoće, odlično provodi toplinsku i električnu energiju te ima dvostruko veću specifičnu površinu od aktivnog ugljika koji se koristi u pročišćavanju voda [1]. Stoga ne čudi što se grafen primijenjuje u elektronici za izradu superkondenzatora, dodirnih ekrana, za izradu kemijskih senzora, solarnih ćelija, pa čak i u biodijagnostici [2]. Proizvodnja grafena u industrijskom mjerilu odvija se raslojavanjem grafita čime se dobiva grafenov oksid – materijala koji je za razliku od grafena nevodljiv, ali topiv u vodi zbog kisika u funkcionalnim skupinama koje se nalaze na njegovoj površini. Redukcijom grafenovog oksida eliminiraju se njegove funkcionalne skupine i raste mu vodljivost.

Intrinzično vodljivi polimeri su materijali koji kombiniraju električnu vodljivost metala s jednostavnom obradom i fleksibilnošću polimera, zbog čega su u zadnjih 30 godina našli široku primjenu u industriji. Značajan iskorak u istraživanju vodljivih polimera napravljen je 1988. kemijskom polimerizacijom poli(3,4-etilendioksitofena) (PEDOT), vodljivog polimera koji je fizikalno i kemijski postojan na zraku te dobro provodi električnu struju. Zbog visoke optičke transparentnosti i vodljivosti PEDOT je isprva korišten kao antistatički materijal na fotografskim filmovima, a kasnije se njegova primjena počela protezati na najrazličitije grane elektrotehnike [3].

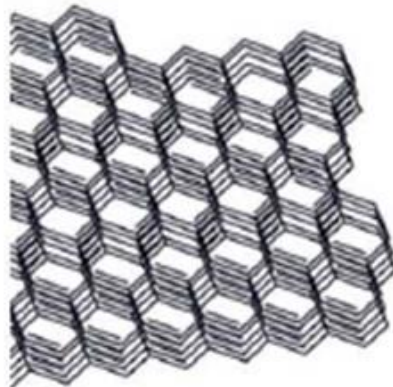
Svrha ovog rada bila je prirediti kompozitni materijal PEDOT/GO koji će kombinirajući svojstva svojih sastavnica moći služiti kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Sinergija grafena i PEDOT sloja prisutnih u kompozitu može rezultirati većom mehaničkom čvrstoćom, što je doprinos grafena, i većim kapacitetom, što je doprinos PEDOT sloja. [2].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Grafit

Grafit je jedna od triju alotropskih modifikacija ugljika, a u prirodu se pojavljuje u obliku minerala ugljika koji sadrži primjese kao što su glina te oksidi nekih metala. Postupkom grafitizacije iz amornog ugljika može se dobiti grafit. Zbog velike toplinske i električne vodljivosti, otpornosti prema kemikalijama i velikim temperaturnim promjenama te niskog koeficijenta trenja, grafit je iznimno važan i široko primjenljiv materijal u elektrotehnici, kemijskoj i nanotehnologiji, strojarstvu, metalurgiji te nuklearnoj i raketnoj tehnici [4].

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 pojedinih listova, što omogućuje susjednim slojevima da kližu jedan preko drugog. 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 elektronima dvostruke veze koji se mogu kretati od jednog do drugog atoma [5]. U grafitu su atomi ugljika sp^2 hibridizirani, što znači da je svaki atom ugljika povezan sa susjedna 3 atoma ugljika koji leže u istoj ravnini. Prema tome, svakom atomu ugljika preostaje još jedan slobodan elektron koji je smješten u p orbitali i tvori delokaliziranu π – vezu u heksagonalnom prstenu, što je dokazano rendgenskom analizom. Upravo zbog slabih van der Waalsovih veza među slojevima grafita (slika 2.1.) moguće je izolirati jedan sloj grafita koji se naziva grafen.



Slika 2.1. Prikaz strukture grafita

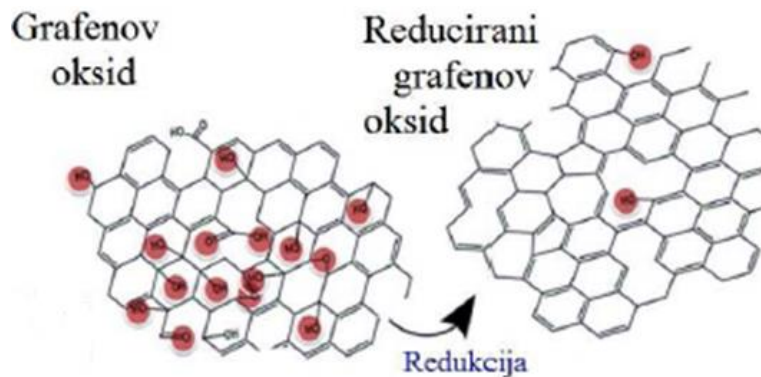
2.2. Grafen

Grafen je izolirani monosloj sp^2 hibridiziranih atoma ugljika koji su međusobno povezani u heksagonalnu rešetku. Najlakši je i najčvršći otkriveni materijal, izrazito velike specifične površine, odlično provodi toplinu i električnu struju. Zbog svoje čvrstoće i kemijske neaktivnosti doprinosi stabilnosti organskih filmova u koje se ugrađuje te ujedno poboljšava njihova mehanička svojstva [6]. Može služiti kao oksidans i reducens jer ima približno jednake vrijednosti energije ionizacije i afiniteta prema elektronu. Najveći izazov širokoj primjeni proizvoda na bazi grafena predstavlja proces sinteze grafena koji je skup, kompleksan i uključuje upotrebu otrovnih kemikalija [7]. Mehaničko odvajanje slojeva grafita, epitaksijalan rast, organska sinteza „bottom-up“ te raslojavanje grafita neki su od načina dobivanja grafena. Ključni problem koji se javlja kod svih sintetskih metoda je spontano aglomeriranje slojeva grafena koje se može spriječiti uvođenjem kisikovih funkcionalnih skupina na grafen ili upotrebom disperzanata. Upravo je iz tog razloga raslojavanje grafita, tijekom kojeg se uvode kisikove funkcionalne skupine, jedan od najpraktičnijih načina dobivanja materijala sličnog grafenu – grafenovog oksida, odnosno reduciranog grafenovog oksida [1].

2.3. Grafenov oksid i reducirani grafenov oksid

Grafenov oksid predstavlja malen broj slojeva grafitovog oksida. Oksidacijom i ultrazvučnim raslojavanjem grafita lako se dobiva grafenov oksid (slika 2.2.). On je za razliku od grafena topljiv u vodi zahvaljujući prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina kao što su alkoksilna, epoksilna, karbonilna i karboksilna [8]. S druge strane, funkcionalne skupine izazivaju poremećaj sp^2 strukture i grafenov oksid nije vodljiv. Redukcijom grafenovog oksida uklanjaju se kisikove funkcionalne skupine i nastaje reducirani grafenov oksid - materijal koji je vrlo sličan grafenu, topljiv u vodi te odlično provodi električnu struju. Redukcija grafenovog oksida provodi se kemijski, termalno ili elektrokemijski. Kemijska redukcija podrazumijeva upotrebu hidrazin monohidrata koji vrlo učinkovito uklanja kisikove funkcionalne skupine, no pritom dolazi do ugradnje heteroatomnih nečistoća koje se ne mogu jednostavno ukloniti. Do termalne redukcije

dolazi zagrijavanjem grafenovog oksida u inertoj atmosferi na temperaturi od 1050 °C pri čemu se oslobađa CO₂ koji izlaskom iz grafenovog oksida znatno oštećuje njegovu strukturu, što loše utječe na vodljivost dobivenog materijala. Elektrokemijska redukcija ne zahtijeva upotrebu opasnih kemikalija i zbrinjavanje nastalih nusprodukata, a iznimno je učinkovita. Nažalost, taloženje reduciranog grafenovog oksida na elektrode smanjuje učinkovitost i onemogućuje primjenu ove metode u industrijskom mjerilu [9].



Slika 2.2. Prikaz dobivanja reduciranog grafenovog oksida iz grafenovog oksida

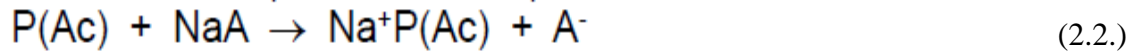
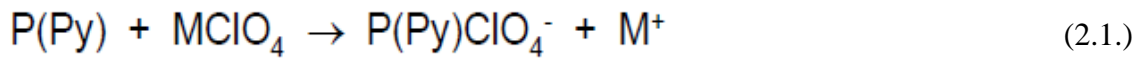
2.4. Vodljivi polimeri

Nobelova nagrada za kemiju dodijeljena 2000. g. A. J. Heegeru, A. MacDiarmidu i H. Shirakawi za otkriće vodljivih polimera označila je početak razdoblja intenzivnog istraživanja ove klase spojeva.

Atomi ugljika u zasićenim polimerima, kao što je polietilen, daju sva četiri valentna elektrona u σ -veze. Zbog toga je veća širina zabranjene zone između valentne i vodljive vrpce te materijal pokazuje izolatorska svojstva. Drugim riječima, polietilen ne posjeduje slobodne elektrone koji bi se mogli usmjerenom gibati pod utjecajem električnog polja. Poliacetilen je konjugirani sustav, tj. posjeduje naizmjenične jednostruke i dvostruke veze između atoma ugljika. Takvi atomi ugljika 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 te jednu s atomom vodika), dok elektron iz p

orbitale čini π -vezu sa susjednim atomom ugljika. Elektroni u π -orbitalama su delokalizirani i slobodno će se kretati kroz polupopunjene π -orbitale pod utjecajem električnog polja pa se očekuje metalna vodljivost kod poliacetilena. No, kako se uslijed hibridizacije radi o kvazijednodimenzionalnom sustavu, dolazi do Peierslovog prijelaza što za posljedicu ima cijepanje vrpce na popunjenu vrpču i praznu vrpču koje su odvojene zabranenom zonom te se poliacetilen ponaša kao poluvodič [10].

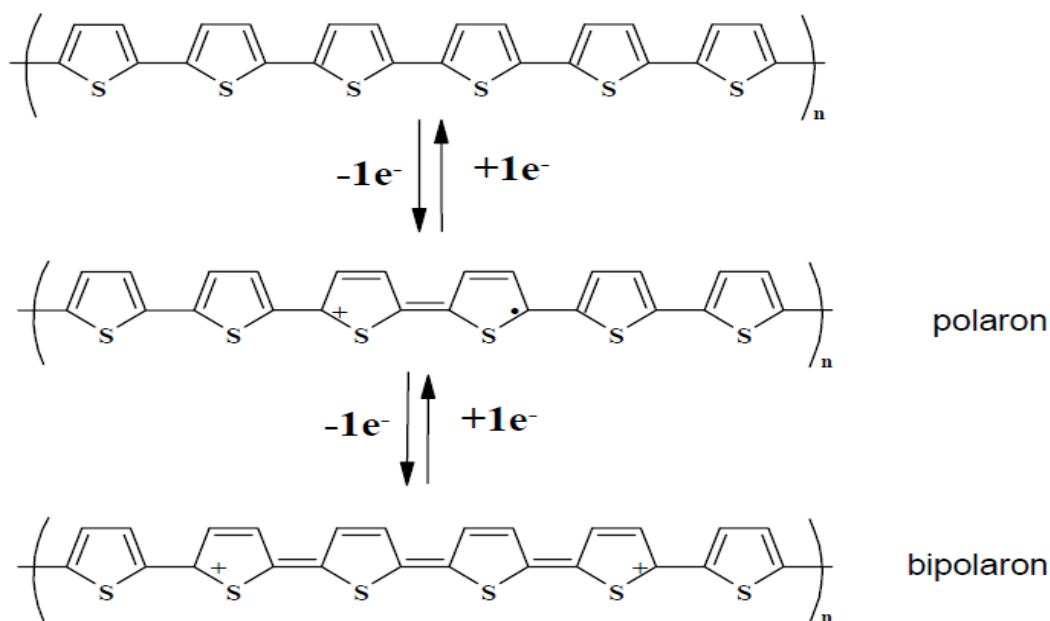
Svi vodljivi polimeri su u nedopiranom stanju izolatori ili poluvodiči, dok je za visok stupanj provodnosti neophodno dopiranje.



Dopiranjem dolazi do formiranja dodatnih energetske stanja u zabranjenoj energetskoj zoni što rezultira porastom električne provodnosti, obično od nekoliko do deset redova veličine. Dopiranje se može izvesti kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom (jednadžba 2.1) ili redukcijom (jednadžba 2.2) uz interkalaciju protuiona, tzv. dopanta. Dopanti se mogu ugraditi tijekom sinteze ili naknadno. Dopiranje polimera analogno je dopiranju poluvodiča te za posljedicu ima smanjene energije zabranjene zone.

2.5. PEDOT

1982. elektropolimerizacijom tiofena na platinskoj elektrodi dobiven je politiofen s visokom izmjerenom provodnosti od 10-100 S/cm, što je dalo zamah daljnjem istraživanju politiofena. Kako bi se politiofen mogao primijeniti kao vodič, potrebno ga je dopirati (slika 2.3.). No, upravo dopirano stanje politiofena (bipolaron) nije dovoljno stabilno u prisutnosti zraka i vlage što onemogućava tehničku primjenu.

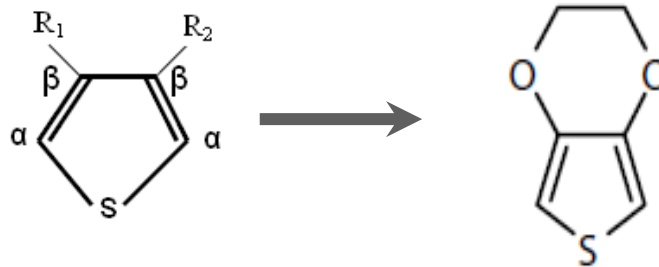


Slika 2.3. Oksidacija politiofena do nižeg stupnja oksidacije (polaron) i višeg stupnja oksidacije (bipolaron)

Velik problem predstavlja nemogućnost sinteze politiofena u vodenom mediju. Naime, radikal kation tiofena koji nastaje oksidacijom je vrlo nestabilan te brzo reagira s ostalim radikal kationima. Budući da je voda dobar nukleofil ona će i u malim količinama brzo napasti radikal kation i onemogućiti daljni rast polimernog lanca.

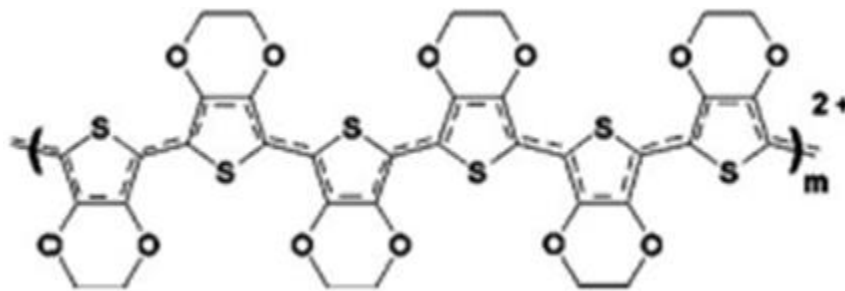
Kako bi se osigurao nastanak što pravilnije strukture tiofena, uvelo se alkilne supstituente u β -položaje tiofenskog prstena (slika 2.4.). Iako je to rezultiralo pravilnijom strukturom, steričke smetnje uzrokovane disupstitucijom i smanjenje efektivne duljine konjugacije smanjile su provodnost takvog polimera. Ni ciklizacija alkilnih supstituenata u beta položajima nije pomogla, već je samo povećala potencijal oksidacije i učinila nastali radikal kation nestabilnijim. Ideja disupstitucije tiofena nije odbačena, već su umjesto alkilnih korišteni alkoksi supstituenti koji zbog svog elektrondonorskog efekta uzrokovanog atomom kisika mogu dobro stabilizirati pozitivan naboj radikal kationa tiofena. Nažalost ni to nije uspjelo dovoljno stabilizirati dopirano vodljivo stanje polimera zbog nedovoljne efektivne duljine konjugacije. Odlučujući korak bio je zatvaranje prstena između dva alkoksi supstituenta čime je postignuta visoka provodnost

i stabilnost novonastalog spoja 3,4-etilendioksitifena (EDOT-a), odnosno njegovog polimera poli(3,4-etilendioksitifena) (PEDOT-a) [11].



Slika 2.4. Prikaz sinteze 3,4-etilendioksitifena iz tiofena

Visoka vodljivost PEDOT-a posljedica je njegove planarne strukture, zbog koje dolazi do visokog stupnja delokalizacije elektrona duž lanca polimera [12] kao što vidljivo na slici 2.5.:

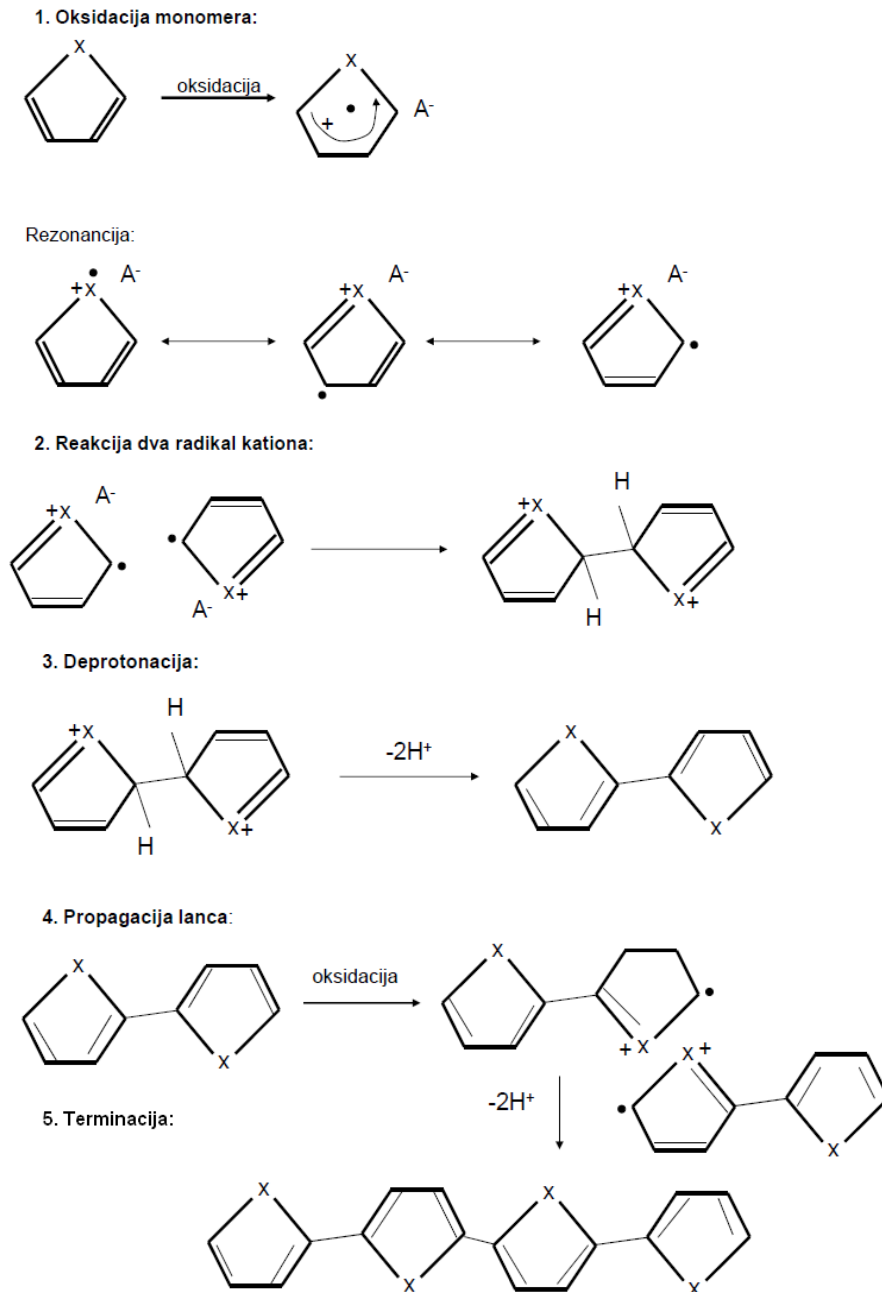


Slika 2.5. Planarna struktura PEDOT [12]

Zbog jakih elektrondonorskih svojstava etilendioksi skupine koja značajno snižuju potencijal oksidacije monomera EDOT u usporedbi s ostalim tiofenima, polimerizacija EDOT sloja je moguća ne samo u organskom, već i u vodenom mediju. Zbog slabe topljivosti EDOT-a u vodi, elektropolimerizacija u vodenom mediju se provodi uz pomoć površinski aktivnih tvari ili polielektrolita, kao što su natrijev dodecilsulfat (SDS), natrijev dodecilbenzensulfonat (SDBS), poli(natrij-4-stirensulfonat) (PSS) ili poliakrilna kiselina (PAA) [13].

Polimerizacija monomera odvija se u pogodnom otapalu, a može se provesti kemijskim ili elektrokemijskim putem. Oba podrazumijevaju prisutnost protuiona te oksidaciju

monomera pri čemu nastaje radikal kation koji služi kao inicijator u procesu polimerizacije. U kemijskoj polimerizaciji za oksidaciju monomera koriste se oksidacijska sredstva poput FeCl_3 , KMnO_4 , H_2O_2 . Elektrokemijska polimerizacija je elegantnija i provodi se polarizacijom elektrode pri čemu dolazi do oksidacije monomernih jedinica što je prikazano na slici 2.6.



Slika 2.6. Shema polimerizacije

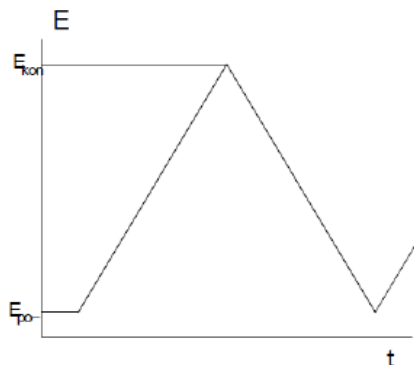
Prilikom oksidacije monomera nastaje rezonancijom stabilizirani radikal kation koji, u slučaju pogodnog otapala, reagira s drugim radikal kationom te nastaje dimer. Prisutni nukleofilni protuion napada proton te lako dolazi do deprotonizacije zbog uklanjanja pozitivnog naboja. Nastao dimer se dalje oksidira te dolazi do propagacije lanca. Terminacija podrazumijeva ili međusobnu reakciju dvaju radikal kationa ili reakciju s otapalom pri čemu u oba slučaja nastaje željeni polimer. Potencijal oksidacije monomera veći je nego potencijal oksidacije polimera jer je radikal kation koji nastaje stabilniji porastom duljine lanca.

2.6. Metode sinteze i ispitivanja

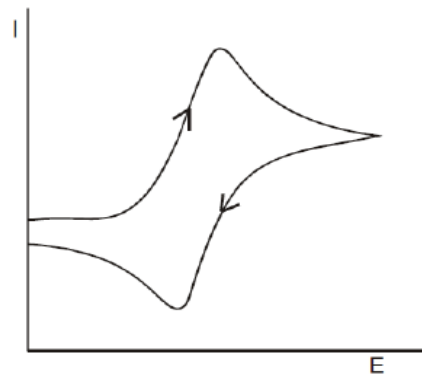
2.6.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda u kojoj je signal pobude linearno promjenljiv potencijal, a signal odziva struja kao funkcija narinutog potencijala [14]. Osnovni princip je, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 2.7. a)) Strujni vrhovi na voltamogramu rezultat su reakcije (oksidacije, odnosno redukcije) koja se odvija na elektrodi kao posljedice linearne trokutaste promjene potencijala. Rezultat ove linearne trokutaste promjene potencijala (2.7. b)) elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a bilježi se kao struja-potencijal krivulja [15].

a)

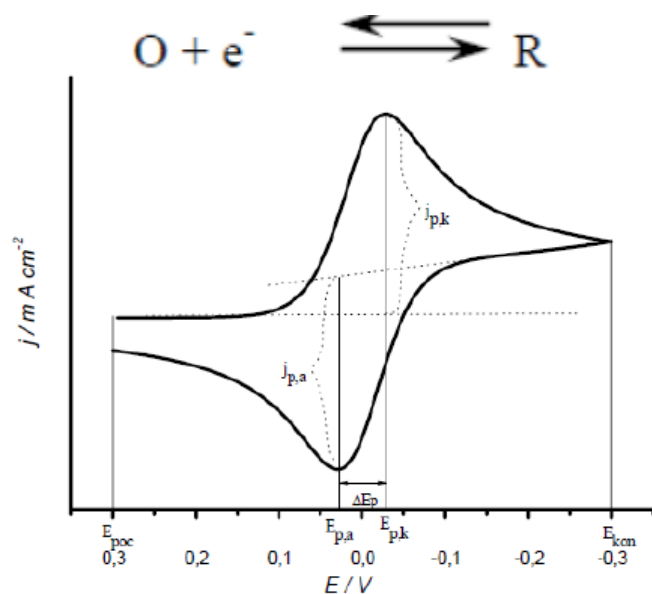


b)



Slika 2.7. a) Signal pobude i b) signal odziva u cikličkoj voltametriji

Kako se brzina promjene potencijala može mijenjati u širokom opsegu vrijednosti, tako se ovom metodom mogu ispitati i spore i vrlo brze reakcije. Prema brzini prijenosa naboja, procesi koji se odvijaju na elektrodi tijekom mjerenja tehnikom cikličke voltametrije mogu se razvrstati u tri skupine: reverzibilni, ireverzibilni i kvazireverzibilni. Slika 2.8. prikazuje najjednostavniji ciklički voltamogram za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija.



Slika 2.8. Ciklički voltamogram za reverzibilni proces

Kod reverzibilnih reakcija brzina prijelaza naboja je iznimno velika pa se ravnotežne koncentracije reaktanata i produkata na elektrodi pokoravaju Nernstovoj jednadžbi. Tada će brzina elektrokemijske reakcije ovisiti o brzini dopreme reaktanta do površine elektrode, odnosno bit će pod kontrolom transporta mase. Na slici 2.8. primjećuje se kako 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^0), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha (jednadžba 2.3.):

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,k}}{2} \quad (2.3.)$$

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 2.8. 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, daljim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljim 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 [15].

Ukoliko je proces prijenosa naboja jako spor u odnosu na difuziju reaktanta prema elektrodi, proces je ireverzibilan i struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku. Kvazireverzibilan proces se kod malih brzina promjene potencijala ponaša reverzibilno, dok porastom brzine promjene potencijala pokazuje odstupanje od reverzibilnog ponašanja [15].

2.6.1.1. Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji

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 kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a

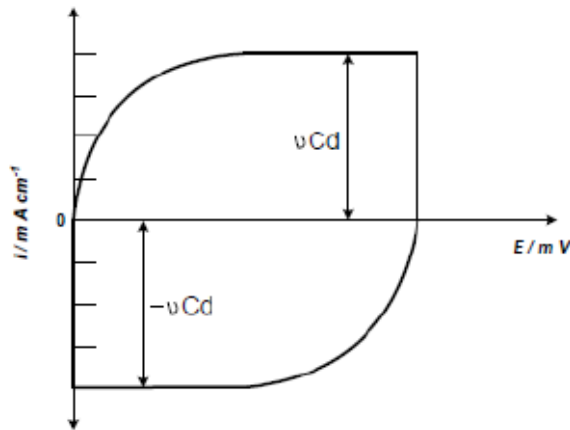
elektrolit je druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja, C_{dl} . Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode prikazan je jednačinom 2.4.:

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

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

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

Kod linearne promjene potencijala dobivena struja će biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (slika 2.9.) [16]

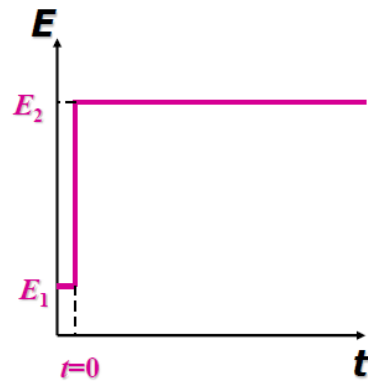


Slika 2.9. Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode koja se ponaša kao kondenzator

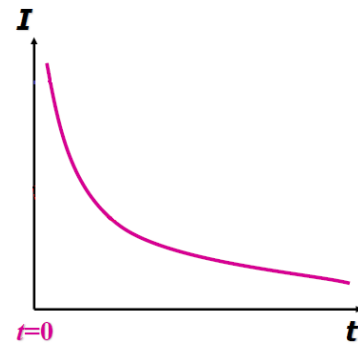
2.6.2. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je tranzijentna elektrokemijska tehnika kod koje se elektroda pobuđuje skokomičnom promjenom potencijala (slika 2.10. a)), a kao odziv se prati struja u ovisnosti o vremenu (slika 2.10. b)). Strujni odziv u kronoamperometriji ovisit će o relativnom omjeru brzina izmjene naboja i brzine transporta mase elektroaktivne tvari do elektrode. Za potencijal u području granične struje difuzije koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu [14].

a)



b)

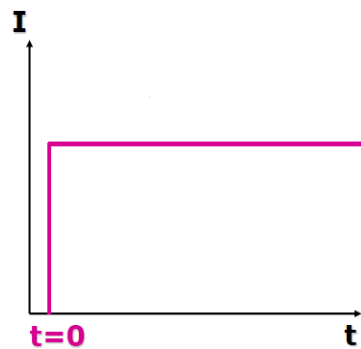


Slika 2.10. a) Signal pobude i b) signal odziva u kronoamperometriji

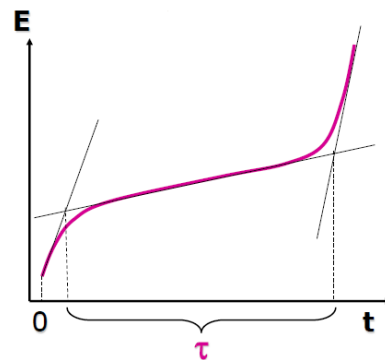
2.6.3. Kronopotenciometrija

Kronopotenciometrija je elektrokemijska tehnika kod koje se elektroda pobuđuje skokomičnom promjenom struje (slika 2.11. a)), a kao odziv se prati potencijal u ovisnosti o vremenu (slika 2.11. b)).

a)



b)



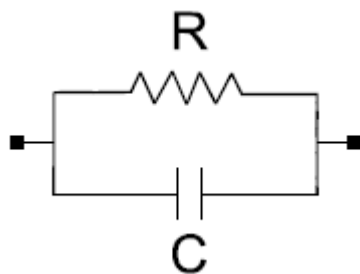
Slika 2.11. a) Signal pobude i b) signal odziva u kronopotenciometriji

Zbog narinute struje vrijednost potencijala skače na vrijednost koja je dovoljna kako bi se dotokom elektroaktivne vrste iz otopine na elektrodu održala narinuta vrijednost struje. Nakon određenog vremena, fluks tvari prema površini elektrode više ne može održati

zadanu vrijednost struje te se naglo postiže nova vrijednost potencijala na kojoj dolazi do oksidacije, odnosno redukcije sljedeće dostupne elektroaktivne vrste [17].

2.6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je metoda koja se zasniva na praćenju impedancije elektrokemijskog sustava u ovisnosti o frekvenciji izmjeničnog naponskog signala. Pri proučavanju elektrokemijskih sustava elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatiranja te elektro-organskih sinteza. EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5 – 10 mV, koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava, smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom [18]. Prednost EIS leži u karakteriziranju elektrokemijskog sustava pomoću ekvivalentnog električnog kruga, koji se sastoji od odgovarajuće kombinacije elektroničkih elemenata (otpornika, kondenzatora, zavojnica). Kada se odabere ekvivalentni krug, numeričke vrijednosti elemenata kruga dobivaju se matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s izabranim elementima strujnog kruga. Tako se primjerice granica faza elektroda-elektrolit prikazuje paralelnim spojem kondenzatora (koji predstavlja kapacitet dvosloja) i otpornika (koji predstavlja otpor prijelazu naboja), kao što je prikazano na slici 2.12.:

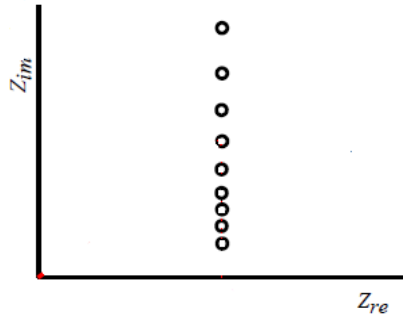


Slika 2.12. Ekvivalentni strujni krug za granicu faza elektroda/elektrolit

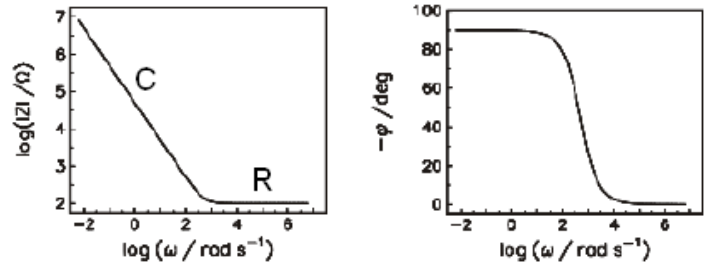
Impedancijski spektri prikazuju se na više načina. Nyquistov prikaz daje ovisnost imaginarne o realnoj komponentni impedancije (slika 2.13. a)), dok Bodeov prikaz daje

ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o frekvenciji, odnosno faznog kuta o frekvenciji (slika 2.13. b)).

a)



b)



Slika 2.13. a) Nyquistov dijagram i b) Bodeov dijagram

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Tablica 3.1. prikazuje popis korištenih kemikalija.

Tablica 3.1.

KEMIKALIJA	PROIZVOĐAČ	MJESTO PROIZVODNJE
Poli(natrij-4-stirensulfonat) (PSS)	ACROS ORGANICS	SAD
Grafit	Tup d.o.o.	Dubrovnik
3,4-etilendioksitiofen (EDOT)	ACROS ORGANICS	SAD
Kalijev klorid	lach:ner	Češka
Grafenov oksid	Priređen kemijskim putem u laboratoriju	

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

Otopine:

- $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT u $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS
- $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS
- $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS
- $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl
- Otopina 2 mg mL^{-1} grafenovog oksida u $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT

3.1. Elektrokemijska sinteza slojeva PEDOT i PEDOT/GO

Kao osnovni elektrolit prilikom sinteze PEDOT slojeva služile su otopine PSS koncentracija 0,001, 0,01 te 0,1 mol dm⁻³, priređene u redestiliranoj vodi.

U navedenim otopinama PSS u kojima je koncentracija monomera EDOT iznosila 0,02 mol dm⁻³ provedena je elektrokemijska sinteza polimera tehnikama kronopotencijometrije i kronoamperometrije.

Tablica 3.2. Uvjeti sinteze slojeva PEDOT i PEDOT/GO na Pt-disk elektrodi (A=0,07cm²)

ELEKTRODA		UVJETI SINTEZE	
Kronopotencijometrija			
	Jakost struje / mA	Vrijeme / s	
PEDOT (0,001 PSS)	0,03	200	
PEDOT (0,01 PSS)	0,03	200	
PEDOT (0,1 PSS)	0,03	200	
PEDOT/GO	0,04	200	
Kronoamperometrija			
	Potencijal / V	Vrijeme / s	
PEDOT (0,01 PSS)	0,84; 1,0; 1,1; 1,2	300	
PEDOT (0,01 PSS)	1	300; 400; 600	
PEDOT/GO	0,97; 1,0; 1,04	300	

Elektrokemijska sinteza kompozita PEDOT/GO provedena je metodama kronopotencijometrije i kronoamperometrije iz otopine koje je sadržavala 0,01 mol dm⁻³ PSS, 0,02 mol dm⁻³ EDOT i 2 mg mL⁻¹ elektrokemijski sintetiziranog grafena. Uvjeti sinteze prikazani su u tablici 3.2.

Aparatura korištena za sinteze slojeva PEDOT u PEDOT/GO obuhvaćala je:

- osobno računalo
- potencijostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263 A

- elektrokemijska ćelija – troelektrodni sustav

Elektrokemijska ćelija se sastojala od:

- radne elektrode – platinska disk elektroda ($A = 0,07 \text{ cm}^2$)
- protuelektrode – platinski lim
- referentne elektrode – zasićena kalomel elektroda (ZKE)

Radna platinska elektroda je prije svake sinteze polirana Al_2O_3 prahom ($d=0,01 \text{ }\mu\text{m}$) radi uklanjanja nečistoća te dobro isprana redestiliranom vodom i odmašćena etanolom.

3.2. Karakterizacija dobivenog sloja PEDOT i PEDOT/GO

Aparatura korištena za karakterizaciju dobivenih slojeva PEDOT i PEDOT/GO obuhvaćala je:

- osobno računalo
- potencijostat EG&G Princeton Applied Research, model 263 A
- program za cikličku voltametriju, model 270
- detektor frekvencija EG&G Princeton Applied Research, model 5210
- elektrokemijski impedancijski softver, model 398
- elektrokemijska ćelija – troelektrodni sustav

Elektrokemijska ćelija se sastojala od:

- radne elektrode – platinska disk elektroda ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) prevučena slojem vodljivog polimera
- protuelektrode – platinski lim
- referentne elektrode – zasićena kalomel elektroda (ZKE)

3.2.1. Karakterizacija metodom cikličke voltametrije

Dobiveni slojevi PEDOT i PEDOT/GO ispitivani su metodom cikličke voltametrije u otopini KCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, u troelektrodnom sustavu pri sljedećim uvjetima:

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

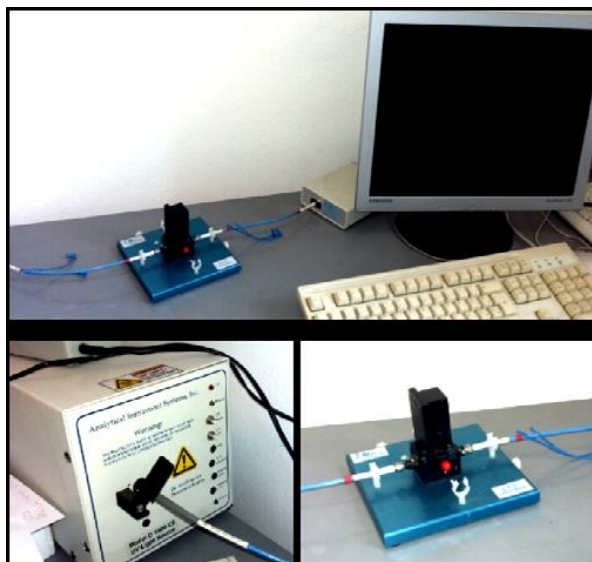
3.2.2. Karakterizacija metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Dobiveni slojevi PEDOT i PEDOT/GO ispitivani su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije u otopini KCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, u troelektrodnom sustavu pri sljedećim uvjetima:

- obuhvaćeno je područje frekvencija od 100 kHz do 10 mHz
- pet točaka po dekadi
- mjerenja su provedena na potencijalima 0,2 i -0,3 V
- superponirani sinusoidalni signal napona iznosio je $\pm 5 \text{ mV}$

3.2.3. Karakterizacija metodom UV/Vis spektrofotometrije

Provedena je sinteza slojeva na ITO staklaku u svrhu ispitivanja metodom UV/Vis spektrofotometrije. Vrijeme trajanja sinteze je procijenjeno na temelju boje i prozirnosti nastalog sloja. Nakon sinteze slojevi su polarizirani na vrijednosti potencijala 0, 200, -500 i -800 mV tijekom 80 sekundi u otopini $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc (slika 3.1.)

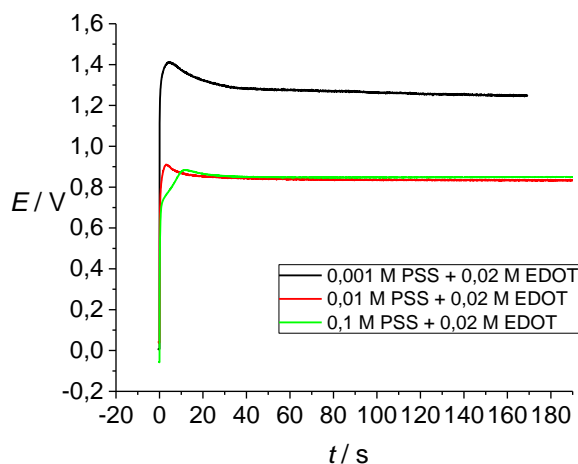


Slika 3.1. UV/VIS spektrofotometar

4. REZULTATI

4.1. Sinteza PEDOT sloja

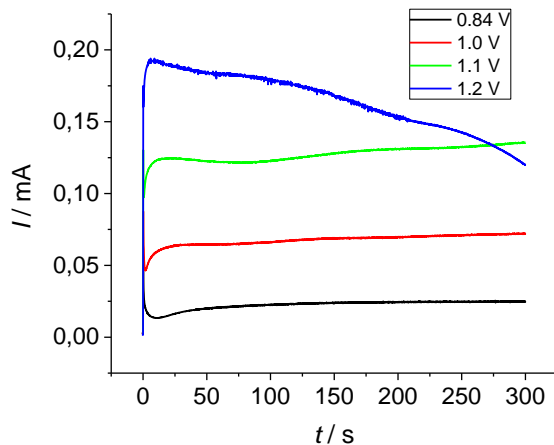
4.1.1. Sinteza PEDOT sloja uz različite koncentracije PSS



Slika 4.1. Ovisnost potencijala o vremenu zabilježena kod sinteze PEDOT sloja uz različite koncentracije PSS pri struji od 0,03 mA

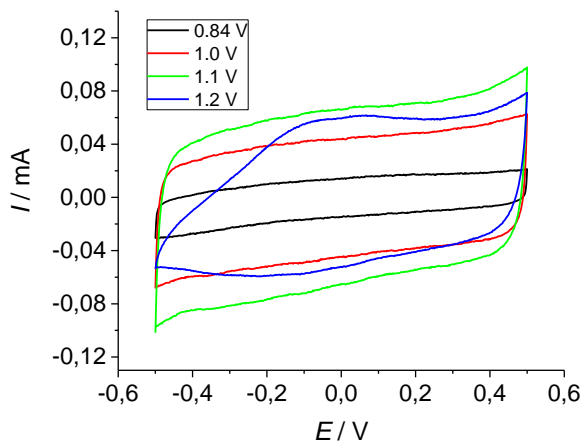
Na slici 4.1. prikazani su kronopotencijometrijski odzivi pri anodnoj polarizaciji platinske elektrode tijekom sinteze sloja PEDOT pri konstantnoj vrijednosti struje. Sinteza je provedena iz otopine koja je sadržavala istu koncentraciju monomera, a različite koncentracije PSS. U početku potencijal naglo raste na vrijednosti između 0,8 i 1,5 V te potom blago pada. Za otopinu najniže koncentracije PSS pad je značajnije izražen u odnosu na dvije otopine više koncentracije. Također, za najnižu koncentraciju monomera postignuta je najviša vrijednost potencijala, dok su za dvije otopine viših koncentracija postignute niže, slične vrijednosti potencijala.

4.1.2. Sinteza i ispitivanje PEDOT slojeva sintetiziranih uz različite potencijale



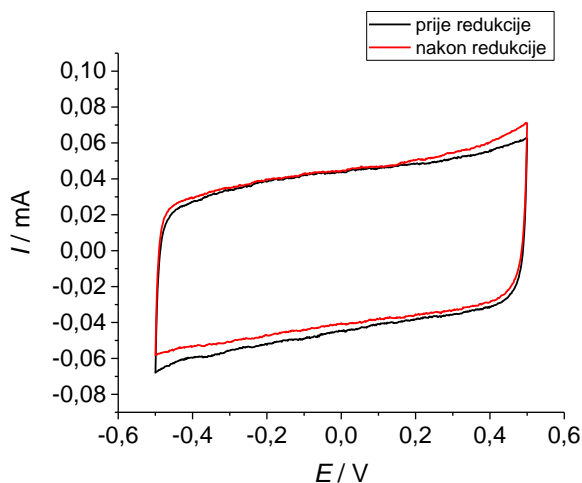
Slika 4.2. Strujni tranzijent zabilježen kod sinteze PEDOT sloja u trajanju od 300 sekundi iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT na različitim potencijalima

Slika 4.2. prikazuje strujni tranzijent prilikom anodne polarizacije platinske elektrode u otopini koja je sadržavala PSS i EDOT. Nakon početnog naglog porasta potencijala što odgovara nabijanju elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit, vrijednost struje polako raste za sinteze provedene na potencijalima 0,84 V, 1 V, 1,1 V, dok pada kod sinteze provedene na potencijalu od 1,2 V. Na višim potencijalima sinteze izmjerene su veće vrijednosti struje.

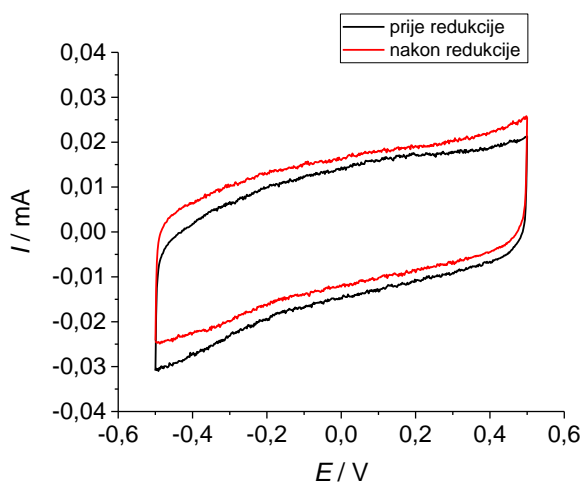


Slika 4.3. Ciklički voltamogram zabilježen nakon sinteze PEDOT sloja na različitim potencijalima

Ciklički voltamogram prikazan na slici 4.3. pokazuje da s porastom potencijala rastu struje odziva sloja. Isto tako uočava se da se da je tijekom polarizacije elektrode od -0,5 V do 0,5 V dobivena konstantna vrijednost struje. Kod sloja sintetiziranog na potencijalu 1,2 V zabilježeno je smanjenja reverzibilnosti što se očituje formiranjem blago izraženih strujnih vrhova.



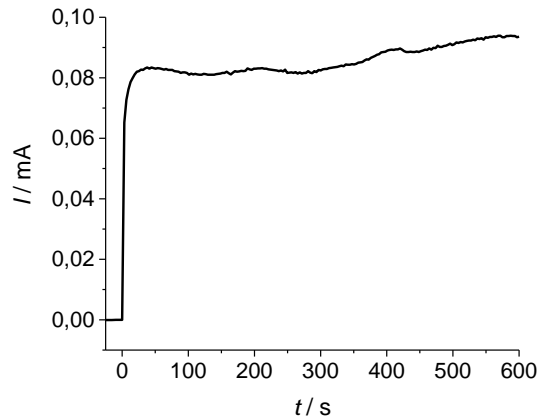
Slika 4.4. Ciklički voltamogram PEDOT sloja sintetiziranog iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT pri potencijalu 1,0 V tijekom 300 sekundi zabilježen prije i nakon polarizacije na potencijalu -1 V u trajanju od 300 sekundi



Slika 4.5. Ciklički voltamogram PEDOT sloja sintetiziranog iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT pri potencijalu 0,84 V tijekom 300 sekundi zabilježen prije i nakon polarizacije na potencijalu -1 V u trajanju od 300 sekundi

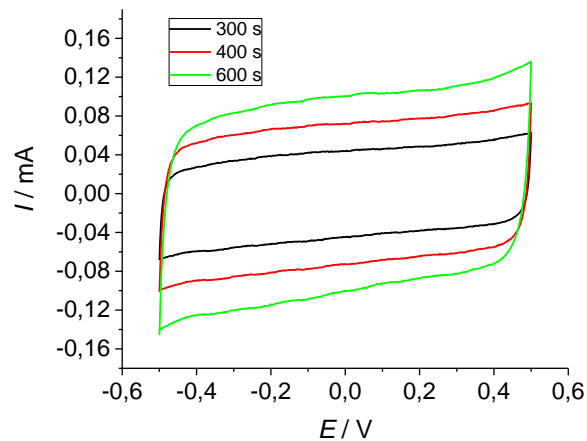
Ciklički voltamogrami prikazani na slikama 4.4. i 4.5. prikazuju kako je tijekom polarizacije PEDOT slojeva u području potencijala -0,5 do 0,5 V dobivena gotovo konstantna struja. U oba slučaja se nakon polarizacije na -1 V povećao stupanj reverzibilnosti.

4.1.3. Sinteza i ispitivanje PEDOT slojeva sintetiziranih uz različita vremena



Slika 4.6. Kronoamperometrijski odziv zabilježen tijekom sinteze PEDOT sloja iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT pri potencijalu 1 V

Slika 4.6. prikazuje strujni tranzijent zabilježen tijekom sinteze PEDOT sloja na potencijalu 1 V tijekom 600 s. Nakon početnog skoka, vrijednost struje blago raste do kraja sinteze.

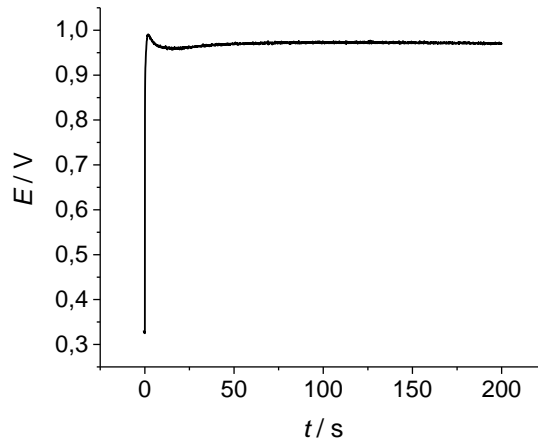


Slika 4.7. Ciklički voltamogram zabilježen nakon sinteze PEDOT sloja iz otopine $0,01$ PSS i $0,02$ EDOT pri potencijalu 1 V uz različita vremena sinteze

Iz cikličkog voltamograma na slici 4.7. vidljivo je kako povećanjem vremena sinteze rastu struje odziva odnosno debljina PEDOT sloja.

4.2. Sinteza PEDOT/GO sloja

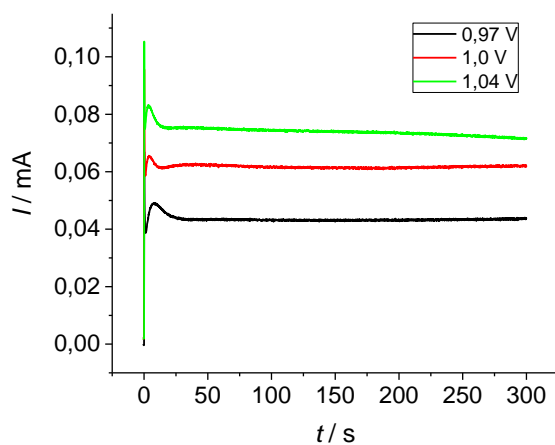
4.2.1. Sinteza PEDOT/GO sloja uz konstantu struju



Slika 4.8. Ovisnost potencijala o vremenu zabilježena kod sinteze PEDOT/GO sloja uz $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS kod struje od $0,04 \text{ mA}$ u trajanju od 200 sekundi

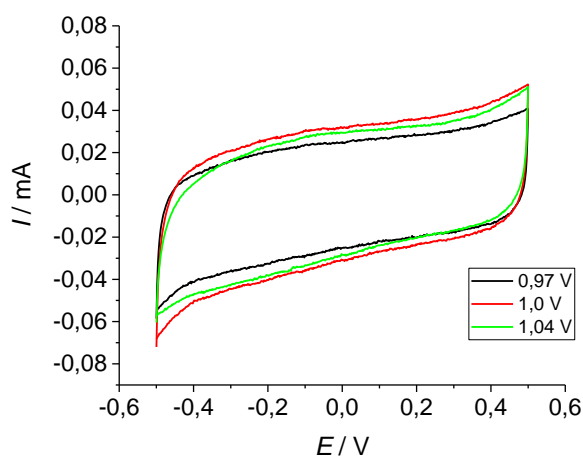
Iz kronopotenciometrijskog odziva prikazanog na slici 4.8. vidljivo je kako na početku vrijednost potencijala naglo raste, stabilizira se na $0,97 \text{ V}$ i ostaje konstatna do kraja sinteze.

4.2.2. Sinteza i ispitivanje PEDOT/GO sloja dobivenog uz konstantan potencijal



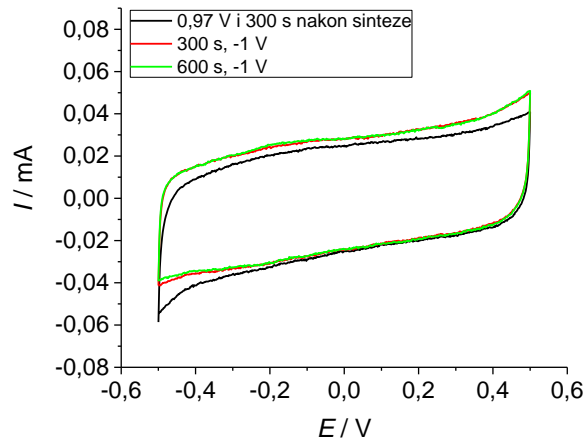
Slika 4.9. Strujni tranzijent zabilježen kod sinteze PEDOT/GO sloja u trajanju od 300 sekundi iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS, 2 mg mL^{-1} GO i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT pri različitim potencijalima

Slika 4.9. prikazuje strujni tranzijent prilikom anodne polarizacije platinske elektrode u otopini koja je sadržavala PSS, GO i EDOT. U početku dolazi do skoka vrijednosti struje i formiranja strujnog vrha nakon čega vrijednost struje ostaje konstantna za potencijale sinteze 0,97 i 1,0 V, dok za potencijal sinteze 1,04 V struja blago pada do kraja sinteze.



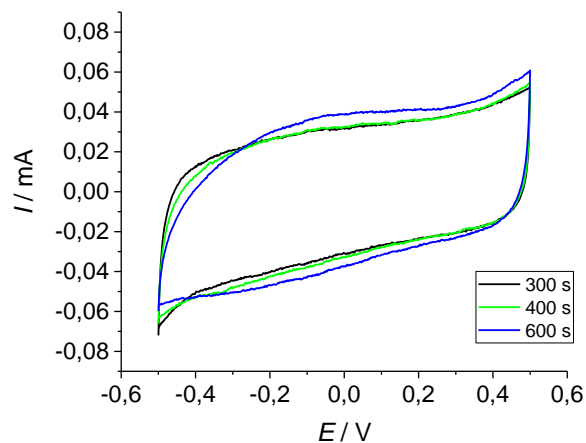
Slika 4.10. Ciklički voltamogram zabilježen nakon sinteze PEDOT/GO sloja u trajanju od 300 sekundi iz otopine $0,01 \text{ PSS}$, 2 mg mL^{-1} GO i $0,02 \text{ EDOT}$ na različitim potencijalima

Ciklički voltamogrami dobiveni ispitivanjem sintetiziranih PEDOT/GO slojeva pri potencijalima 0,97, 1,0 i 1,04 V prikazani su na slici 4.10. Tijekom polarizacije u području -0,5 do 0,5 V za sloj sintetiziran na potencijelu 0,97 V dobivena je gotovo konstantna struja po potencijalu. Slojevi sintetizirani na 1,0 i 1,04 V pokazali su blago odstupanje od takvog ponašanja i za njih su izmjerene veće vrijednosti struje.



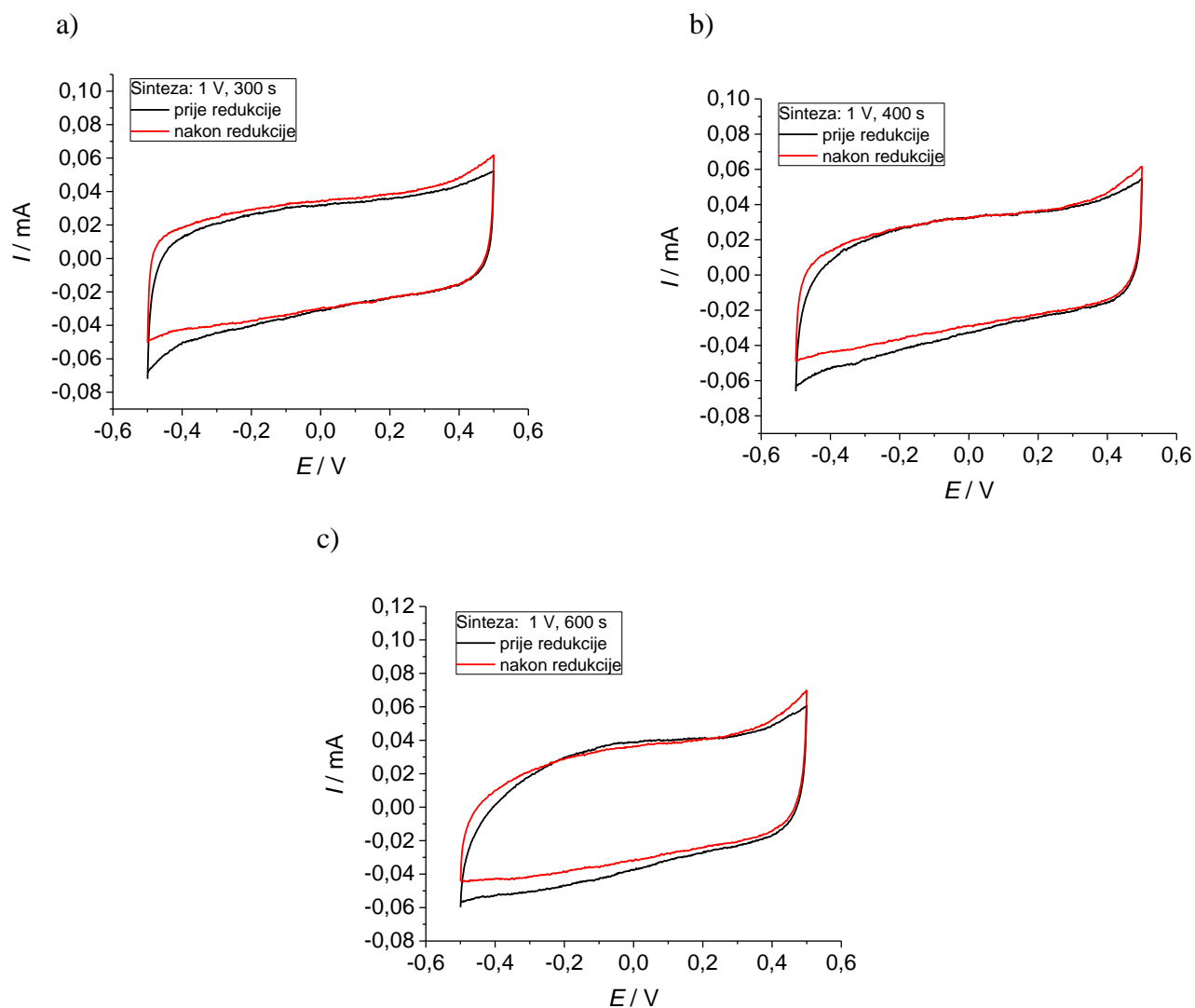
Slika 4.11. Ciklički voltamogram zabilježen nakon sinteze PEDOT/GO sloja iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS, 2 mg mL^{-1} GO i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT na potencijalu 0,97 V u trajanju od 300 sekundi te za slojeve koji su naknadno polarizirani pri -1 V tijekom različitih vremena

Na slici 4.11. prikazan je utjecaj vremena trajanja polarizacije pri -1 V na sintetizirani PEDOT/GO sloj. Vidljivo je kako redukcijom dolazi do blagog rasta vrijednosti struje u anodnom dijelu te manje izraženih promjena vrijednosti struje u katodnom dijelu cikličkog voltamograma neovisno o vremenu trajanja polarizacije.



Slika 4.12. Ciklički voltamogram zabilježen nakon sinteze PEDOT/GO sloja iz otopine $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PSS, 2 mg mL^{-1} GO i $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT pri potencijalu 1 V uz različita vremena sinteze

Na slici 4.12. prikazana je ovisnost strujnog odziva prilikom polarizacije u području -0,5 do 0,5 V o vremenu trajanja sinteze PEDOT/GO sloja. Iz slike 4.12. vidljivo je kako su s povećanjem vremena trajanja sinteze dobivene veće vrijednosti struje uz zamjetno smanjanje stupnja reverzibilnosti.

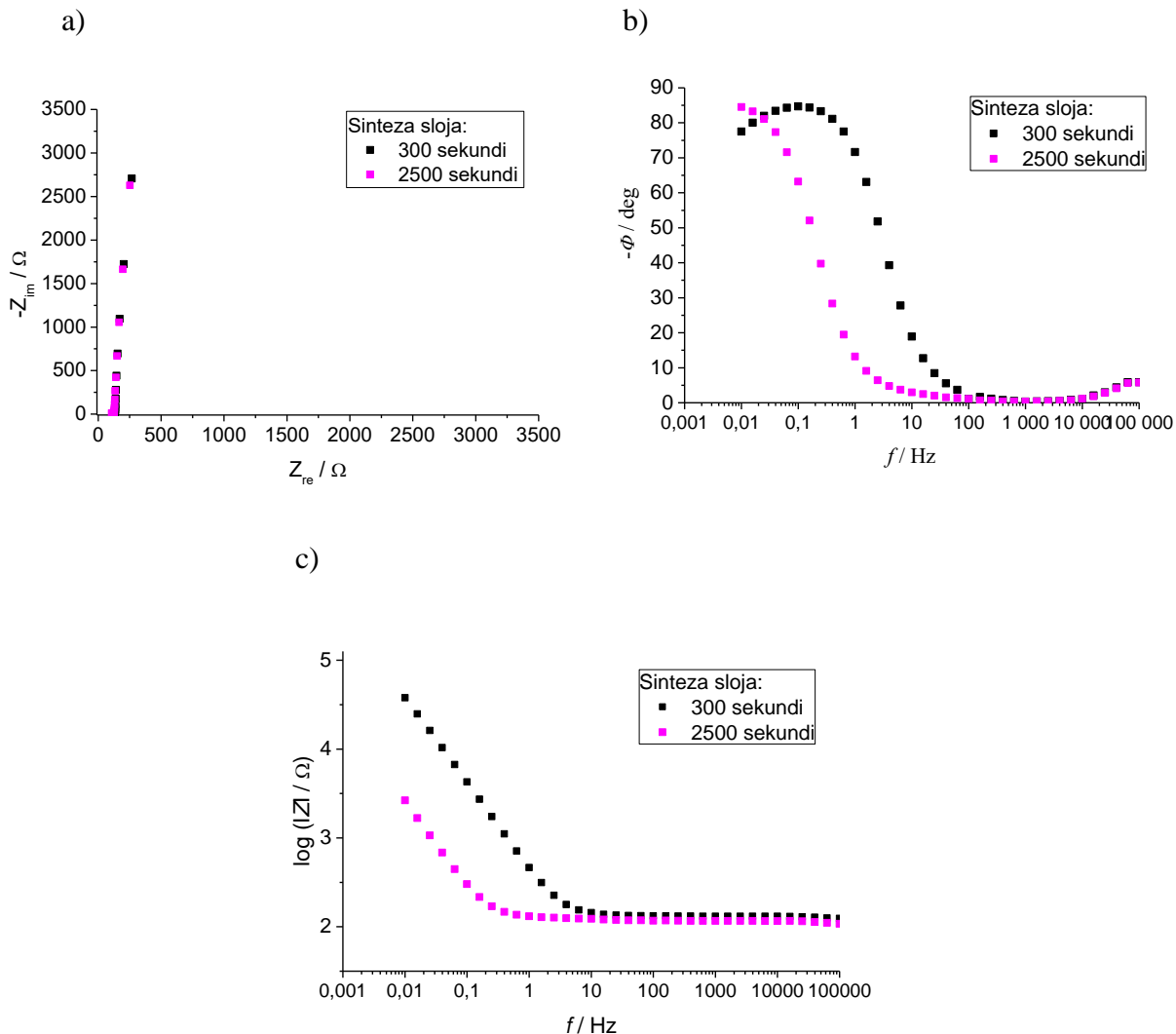


Slika 4.13. Ciklički voltamogrami PEDOT/GO slojeva, sintetiziranih na potencijalu 1 V uz različita vremena trajanja sinteze: a) 300 sekundi, b) 400 sekundi, c) 600 sekundi, zabilježeni prije i nakon polarizacije na -1 V

Ciklički voltamogrami prikazani na slikama 4.13. a)-c) prikazuju utjecaj polarizacije pri -1 V na PEDOT/GO slojeve različitih debljina. Može se uočiti kako u sva tri navedna slučaja redukcija ima za posljedicu povećanje stupnja reverzibilnosti, ustaljivanje vrijednosti struje u katodnom te blago povećanje vrijednosti struje u anodnom dijelu cikličkog voltamograma.

4.3. Ispitivanje uzoraka metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije

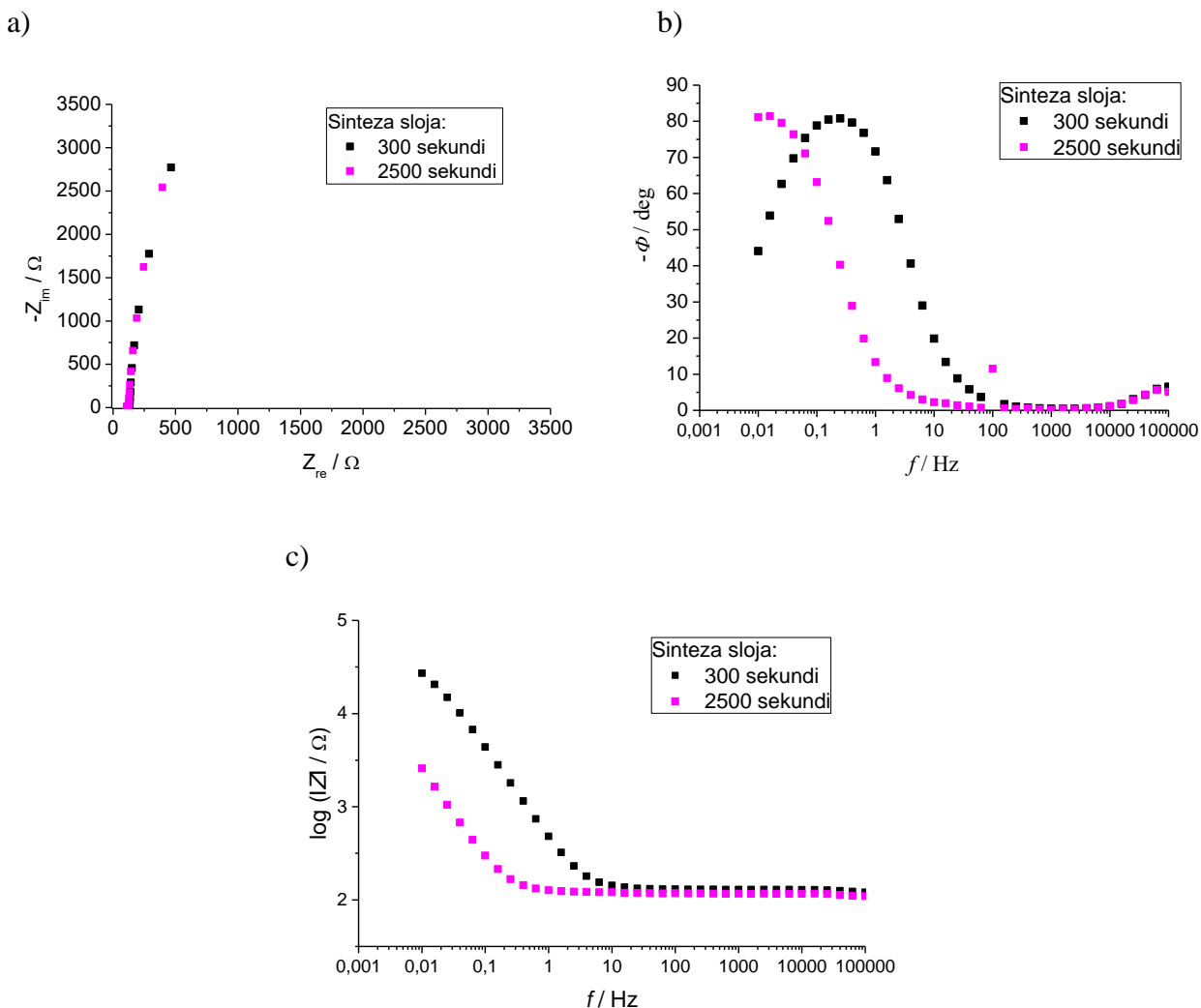
4.3.1. Ispitivanje PEDOT slojeva



Slika 4.14. Odzivi zabilježeni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za različite PEDOT slojeve na potencijalu 0,2 V: a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Slika 4.14. a) prikazuje ovisnost imaginarne o realnoj komponenti impedancije za PEDOT slojeve polarizirane kod 0,2 V. Vidljivo je kako sloj sintetiziran tijekom 2500 sekundi ima manju vrijednost imaginarne komponente impedancije, dok je realna komponenta impedancije ista za oba sloja. Na slici 4.14. b) uočava se povećanje vrijednosti faznog kuta s porastom frekvencije. Kod sloja sintetiziranog tijekom 2500 s porast faznog kuta se javlja kod nižih frekvencija. Na slici 4.14. c) uočava se kako se

ekvivalentni strujni krug oba sloja sastoji od dva elementa otpora. Linearna ovisnost s nagibom nula ukazuje na prisutnost otpornika, a linearna ovisnost s nagibom -1 ukazuje na prisutnost kondenzatora. Sloj sintetiziran tijekom 2500 sekundi pokazuje bitno manju vrijednost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije.

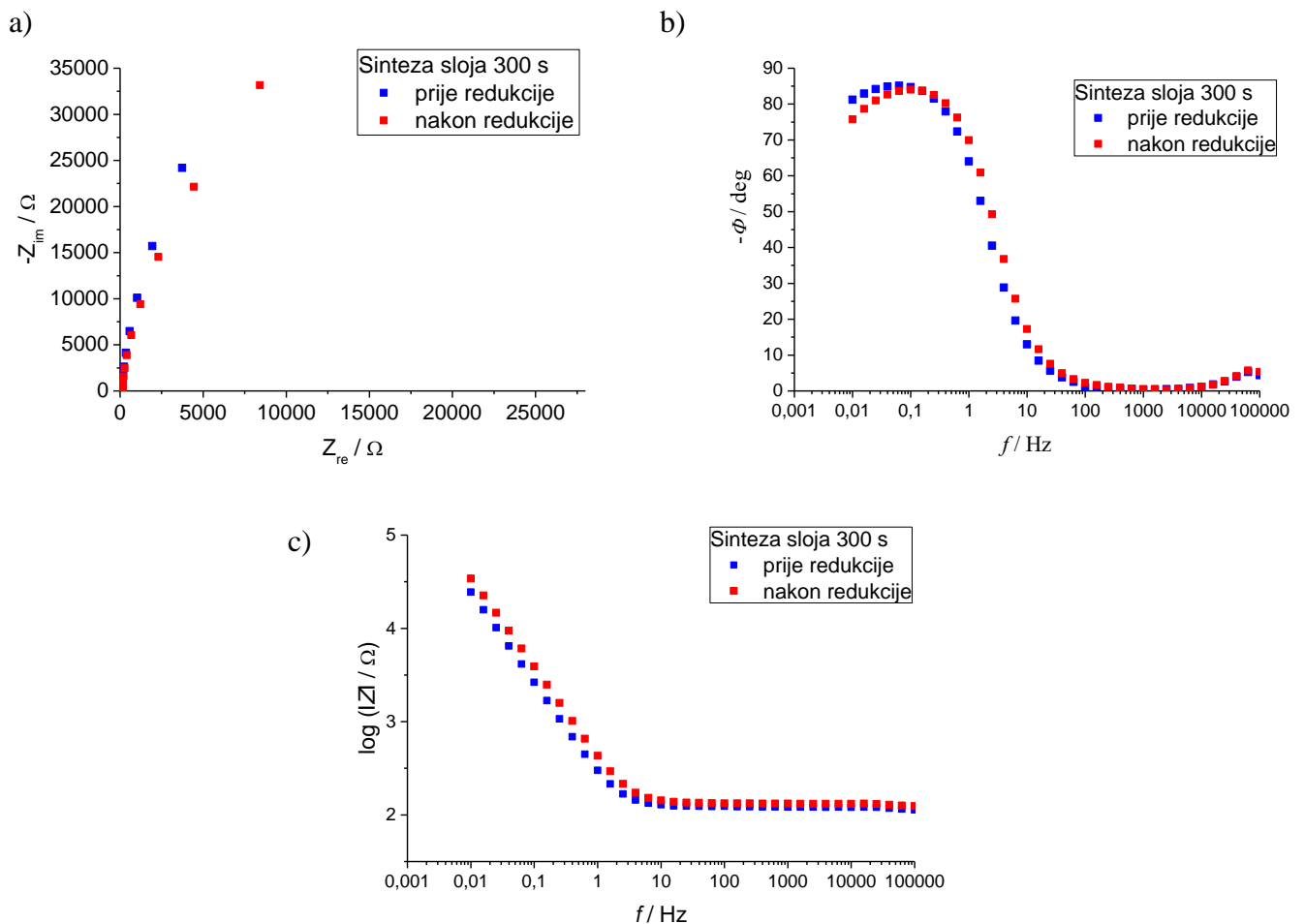


Slika 4.15. Odzivi zabilježeni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za različite PEDOT slojeve na potencijalu -0,3 V: a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Slika 4.15. a) prikazuje ovisnost imaginarnu o realnoj komponenti impedancije za PEDOT slojeve polarizirane kod -0,3 V. Vidljivo je kako sloj sintetiziran tijekom 2500 sekundi ima manju imaginarnu komponentu impedancije, dok je realna komponenta impedancije ista za oba sloja. Nagib dobivenih ovisnosti, odnosno tendencija ocrtavanja

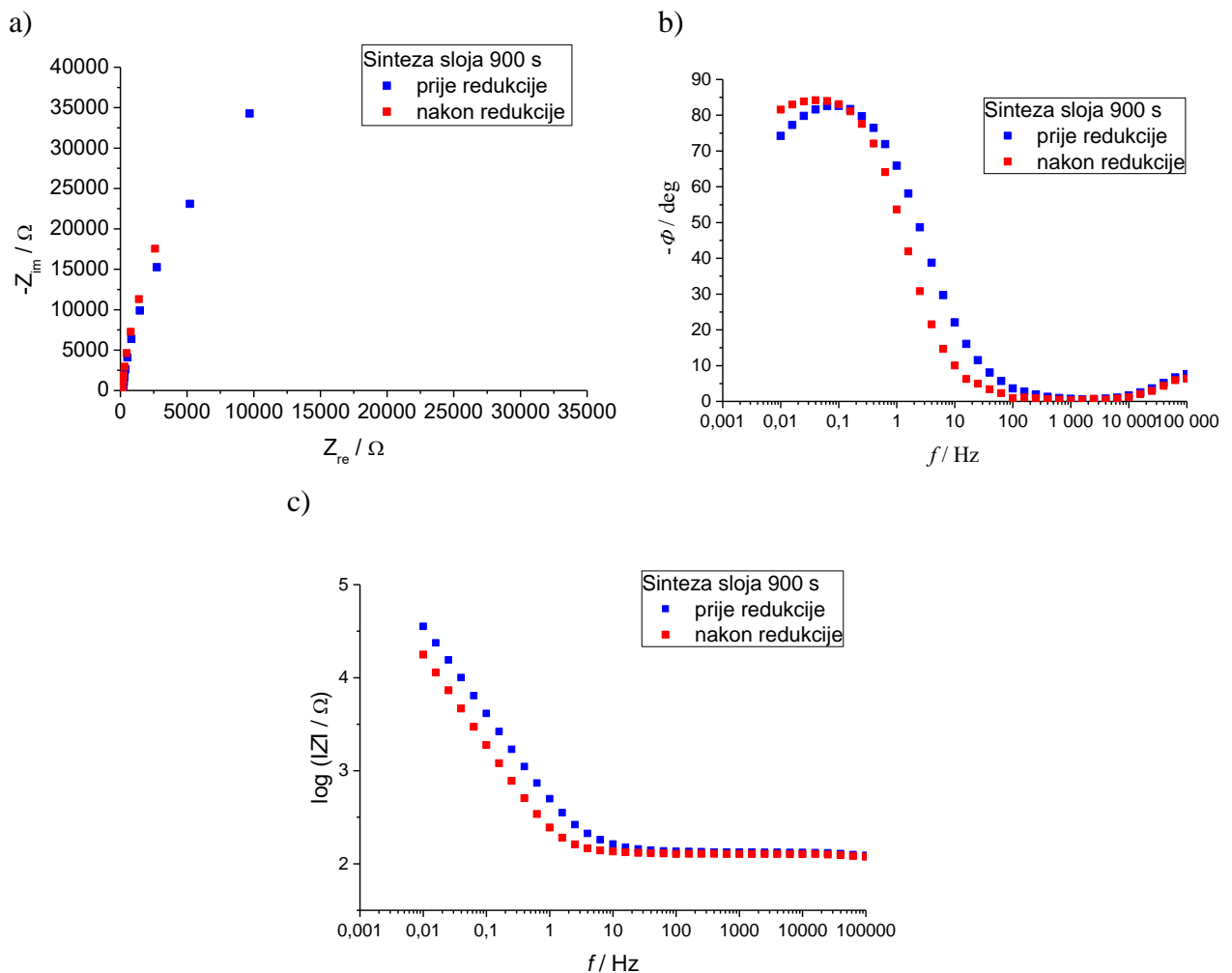
polukruga upućuje na povećanje realne komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije. Na slici 4.15. b) uočava se da kod sloja sintetiziranog tijekom 2500 s do porasta faznog kuta dolazi kod nižih frekvencija, a maksimum faznog kuta između 0,1 i 1 Hz upućuje na prisutnost dodatnog otpora. Na slici 4.15. c) vidi se kako se ekvivalentni strujni krug oba sloja sastoji od dva elementa te da sloj sintetiziran tijekom 2500 sekundi pokazuje bitno manju vrijednost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije.

4.3.2. Ispitivanje PEDOT/GO slojeva



Slika 4.16. Odzivi zabilježeni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za PEDOT/GO sloj prije i nakon polarizacije kod -1 V. Impedancijsko mjerenje je provedeno pri potencijalu 0,2 V: a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

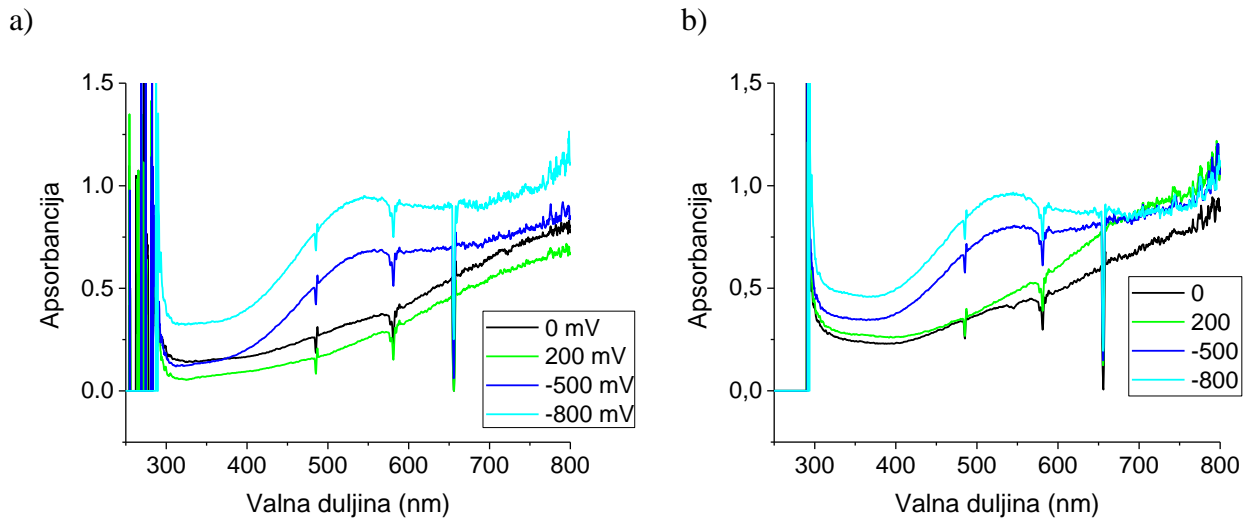
Na slikama 4.16. a), b) i c) prikazani su rezultati ispitivanja PEDOT/GO slojeva sintetiziranih tijekom 300 sekundi prije i nakon polarizacije na potencijalu -1 V u trajanju od 300 sekundi. Na slici 4.16. a) vidljivo je kako redukcijom dolazi do povećanja imaginarne komponente impedancije, na slici 4.16. b) vidljiv je blagi pad vrijednosti faznog kuta kod nižih frekvencija i pomak faznog kuta prema višim frekvencijama nakon redukcije, dok se na slici 4.16. c) uočava porast vrijednosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije nakon redukcije.



Slika 4.17. Odzivi zabilježeni metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije za PEDOT/GO sloj prije i nakon polarizacije kod -1 V. Impedancijsko mjerenje je provedeno pri potencijalu 0,2 V: a) Nyquistov prikaz, b) i c) Bodeov prikaz

Na slikama 4.17. a), b) i c) prikazani su rezultati ispitivanja PEDOT/GO slojeva sintetiziranih tijekom 900 sekundi prije i nakon polarizacije na potencijalu -1 V u trajanju od 300 sekundi. Na slici 4.17. a) vidljivo je kako polarizacijom dolazi do smanjenja imaginarne komponente impedancije, na slici 4.16. b) vidljiv je porast vrijednosti faznog kuta i pomak prema nižim frekvencijama nakon redukcije, dok se na slici 4.16. c) uočava pad vrijednosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije nakon redukcije.

4.4. Ispitivanje PEDOT i PEDOT/GO sloja metodom UV/Vis spektrofotometrije



Slika 4.18. UV/Vis spektri PEDOT odnosno PEDOT/GO sloja polariziranih pri različitim potencijalima. Slojevi su sintetizirani iz otopina: a) 0,01 PSS + 0,02 EDOT, b) 0,01 PSS + 2 mgmL⁻¹ GO + 0,02 EDOT

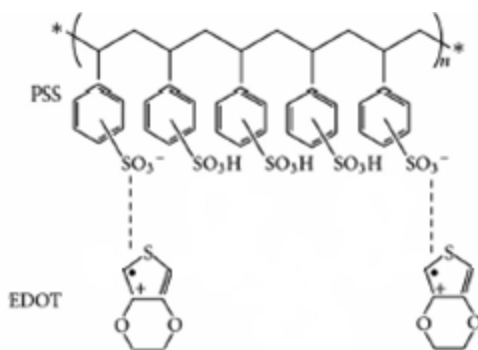
Na spektrima prikazanim na slikama 4.18. a) i 4.18. b) uočava se apsorpcijski maksimum na 530 nm, koji biva to izraženiji što je potencijal polarizacije negativniji. Navedeni maksimum odraz je π - π prijelaza u reduciranom obliku polimera i zabilježen je za slojeve koji su polarizirani na -500 mV i -800 mV.

5. RASPRAVA

Uzrok vodljivosti kod vodljivih polimera su nespareni elektroni koji su delokalizirani duž polimernog lanca. U svom osnovnom, nedopiranom stanju, vodljivi polimeri su izolatori ili poluvodiči te je za visok stupanj vodljivosti neophodno dopiranje. Dopiranjem dolazi do formiranja novih energetske razine unutar zabranjene zone što uzrokuje rast električne provodnosti vodljivog polimera obično od nekoliko do deset redova veličine. U slučaju dopiranja reakcijom oksidacije, vodljivi polimer prelazi iz reduciranog, nevodljivog, u vodljivo oksidirano stanje koje sadrži polarone ili bipolarone. PEDOT je vodljivi polimer koji u vodljivom stanju pokazuje visoku stabilnost i visokog je stupnja vodljivosti, no zbog niske mehaničke čvrstoće njegova stabilnost se narušava u slučaju kad je izložen velikom broju ciklusa oksidacije/redukcije [19].

Cilj ovog rada bio je ugraditi GO u strukturu PEDOT kako bi se povećala poroznost i ion izmjenjivačka svojstva polimera. Također, u literaturi je pokazano kako se uslijed ugradnje grafena poboljšavaju i mehanička svojstva vodljivog polimera [6, 2, 8]. Kako bi se utvrdio utjecaj GO na svojstva vodljivog polimera, prvo je provedena sinteza čistog polimera.

Budući da je EDOT slabo topljiv u vodi, elektropolimerizacija je provedena u vodenom mediju s dodatkom surfaktanta PSS. PSS osim što poboljšava topivost EDOT monomera, ujedno snizuje i oksidacijski potencijal monomera zbog snažnih elektrostatskih interakcija između radikal kationa EDOT i polistirensulfonatnog aniona (elektron donorski efekt kisika) [13], kako je prikazano na slici 5.1.



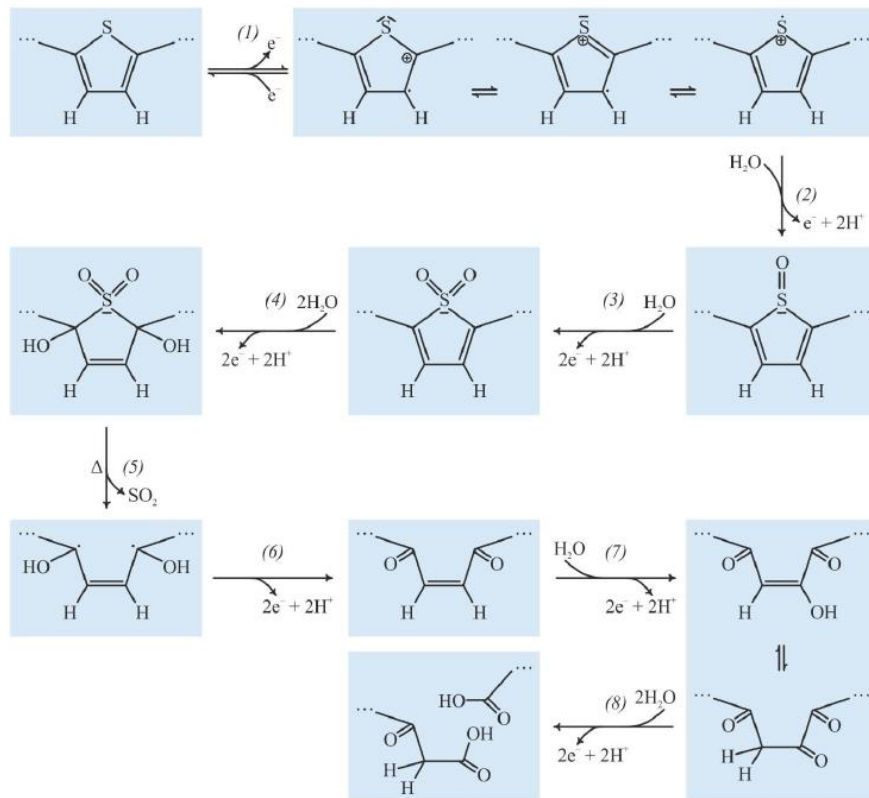
Slika 5.1. Interakcija EDOT monomera i PSS [20]

Istraživanja su pokazala kako kompaktna morfologija sloja nastalog ugradnjom GO bez dodatnog dopanta u strukturu EDOT za posljedicu ima smanjenje efektivne aktivne površine te stoga i smanjenje redoks struja u odnosu na PEDOT sloj. Stoga dodatak surfaktanta, koji osim što služi kao disperzant za GO i povećava topljivost monomera EDOT, može poboljšati i fizikalno-kemijska svojstva sintetiziranog sloja [8].

Odabir optimalne koncentracije PSS proveden je metodom kronopotencijometrije. Iz slike 4.1. vidljivo je kako je najveća vrijednost potencijala dobivena za najmanju koncentraciju PSS koja je iznosila $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$. Kod jako niske koncentracije surfaktanta smanjuju se topljivost monomera EDOT i vodljivost otopine, odnosno raste otpor elektrolita te se sinteza nužno provodi pri višim vrijednostima potencijala. U otopinama u kojima je koncentracija PSS iznosila $0,01$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ dobivena je identična vrijednost potencijala. Stoga je za daljnji eksperimentalni rad odabrana niža koncentracija PSS od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Ova koncentracija je dovoljna te ujedno značajno ne ometa ugradnju GO u strukturu sloja PEDOT budući da i PSS i GO služe kao dopanti, tj. u kompeticiji su prilikom ugradnje u sloj. Potencijal sinteze sloja PEDOT iz vodene otopine PSS koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosio je $0,84 \text{ V}$.

Slika 4.2. prikazuje odzive zabilježene tijekom sinteze kod različitih potencijala koji se po iznosu kreću oko vrijednosti dobivene kronopotencijometrijom (slika 4.1.). Strujni maksimum koji se uočava na tranzijentu posljedica je nukleacije sloja PEDOT na platinskoj elektrodi, a biva izraženiji porastom potencijala sinteze. Drugim riječima, porast vrijednosti potencijala uzrokuje bržu nukleaciju pa je strujni tranzijent formiran unutar kraćeg vremena te je stoga više izražen. Porastom narinutog potencijala porasla je vrijednost očitane struje jer je dolazilo do brže oksidacije monomera. Za vrijednosti potencijala $0,84$, i $1,0 \text{ V}$ dobivena je konstanta vrijednost struje po vremenu, dok je za vrijednost potencijala $1,1 \text{ V}$ dobiven blagi porast struje s vremenom. Za vrijednost potencijala $1,2 \text{ V}$ dobiven je pad struje s vremenom što je posljedica ireverzibilne oksidacije polimera (slika 5.2.). Prilikom ireverzibilne oksidacije PEDOT sloja dolazi do vezanja dodatnih atoma kisika na sumpor u tiofenskom prstenu, potom na atome ugljika u α -položaju nakon čega iz prstena izlazi molekula SO_2 te uz otvaranje prstena dolazi do

njegove daljnje degradacije. Do ireverzibilne oksidacije sloja PEDOT dolazi na potencijalima višim od 1,1 V [21].



Slika 5.2. Ireverzibilna oksidacija politiofena [21]

Svi dobiveni slojevi sintetizirani na potencijalima 0,84, 1,0, 1,1, i 1,2 V ispitani su metodom cikličke voltametrije te su njihovi voltamogrami prikazani na slici 4.3. Primjećuje se kako je jedino za sloj dobiven pri vrijednosti potencijala od 1,2 V dobiven ireverzibilan odziv uz niže vrijednosti struje, dok su odzivi ostalih slojeva reverzibilni uz porast vrijednosti struje s porastom potencijala sinteze. Reverzibilnost odziva može se procijeniti iz ovisnosti struje o potencijalu pa su tako reverzibilni odzivi oni kod kojih je dobivena konstantna struja s promjenom potencijala (slika 2.9). Ireverzibilan odziv sloja sintetiziranog uz vrijednost potencijala 1,2 V posljedica je već spomenute ireverzibilne oksidacije PEDOT sloja. Stoga je kao optimalna vrijednost potencijala sinteze PEDOT sloja odabrana 1,0 V te su provedene sinteze kod različitih vremena.

Na slici 4.7. može se vidjeti kako su kod svih vremena sinteze dobiveni reverzibilni odzivi što dokazuje kako je za vremena sinteze od 300, 400 i 600 sekundi moguće sintetizirati PEDOT slojeve dobre reverzibilnosti.

Za određivanje optimalne vrijednosti potencijala za sintezu sloja PEDOT/GO provedena je sinteza uz konstantu struju u iznosu od 0,04 mA. Iz slike 4.8. vidi se kako je dobivena konstanta vrijednost potencijala po vremenu u iznosu od 0,97 V. Dodatno ispitivanje optimalne vrijednosti potencijala provedeno je metodom kronoamperometrije za potencijale 0,97, 1,0 i 1,04 V. Dobiveni strujni tranzijenti prikazani su na slici 4.9. Formirani strujni vrhovi predstavljaju nukleaciju PEDOT sloja na platinskoj elektrodi i izraženiji su u odnosu na vrhove kod sinteze PEDOT sloja iz čega se može zaključiti kako je brža nukleacija PEDOT/GO nego PEDOT sloja. Na slici 4.9. se također vidi kako porastom vrijednosti potencijala sinteze raste i vrijednost struje te je kao optimalna vrijednost potencijala odabrana 1,0 V jer na vrijednosti potencijala od 1,04 V dolazi do blagog pada struje s vremenom.

Provedena je sinteza PEDOT/GO slojeva uz različita vremena sinteze te su slojevi ispitani tehnikom cikličke voltometrije. Na slici 4.12. se vidi kako su dobiveni relativno reverzibilni odzivi za slojeve kod svih vremena sinteze, što dokazuje kako je za vremena sinteze od 300, 400 i 600 sekundi moguće dobiti sintetizirati PEDOT/GO slojeve dobre reverzibilnosti.

Kako bi GO nakon ugradnje u strukturu PEDOT sloja prešao u svoj vodljivi oblik – reducirani grafenov oksid (rGO) nužno ga je reducirati. Stoga je provedena polarizacija svih slojeva na -1 V kod različitih vremena. Pritom se reducira i vodljivi polimer što otežava redukciju GO koji sadrži niz kisikovih funkcionalnih skupina (alkoksidna, epoksidna, karbonilna i karboksilna). Slika 4.11. prikazuje ciklički voltamogram zabilježen nakon sinteze PEDOT/GO sloja te za slojeve koji su naknadno polarizirani pri -1 V tijekom različitih vremena. Vidljivo je kako su nakon polarizacije na -1 V odzivi postali reverzibilniji, to jest dobivena je manje izražena promjena struje po potencijalu. Nije dobivena značajnija razlika u odzivu sloja koji je polariziran na -1 V tijekom 300 i 600 s zbog čega je kao optimalno vrijeme trajanja polarizacije na -1 V odabrano 300 sekundi. Slojevi PEDOT/GO sintetizirani uz različita vremena trajanja sinteze također su

podvrgnuti polarizaciji na -1 V. Na slikama 4.13. a), b) i c) vidi se slično reverzibilno ponašanje svih slojeva nakon polarizacije na -1 V, uz ponešto manje vrijednosti struje.

Kako bi provjerili da povećanje stupnja reverzibilnosti nakon polarizacije PEDOT/GO sloja na -1 V nije samo posljedica redukcije vodljivog polimera, rađena je polarizacija čistog PEDOT sloja na -1 V. Na slikama 4.4. i 4.5. prikazani su ciklički voltamogrami PEDOT slojeva nakon polarizacije na -1 V. Usporedbom cikličkog voltamograma na slikama 4.4. i 4.13. a) može se zaključiti kako je na slici 4.4. puno manja promjena odziva u ciklučkom voltamogramu što je dokaz da tijekom polarizacije kod negativnih potencijala dolazi do redukcije GO.

Svojstva slojeva ispitivana su metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ispitivana su dva PEDOT sloja različitih debljina kod dvaju različitih potencijala, odnosno dva PEDOT/GO sloja različitih debljina prije i nakon polarizacija na vrijednosti potencijala od -1 V.

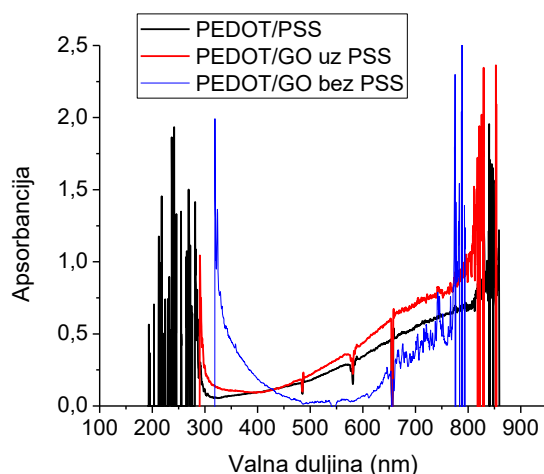
Za PEDOT slojeve na potencijalu 0,2 V (slike 4.14. a), b) i c)) dobiveno je čisto kapacitivno ponašanje koje karakterizira promjena isključivo imaginarne komponente impedancije u Nyquistovom prikazu te dvije linearne ovisnosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije s promjenom frekvencije, odnosno težnja faznog kuta prema 90° sa smanjenjem frekvencije u Bodeovom prikazu. Na potencijalu -0,3 V došlo je do promjene imaginarne i realne komponente impedancije sa smanjenjem frekvencije (slika 4.15. a)) što zajedno s formiranjem maksimuma za sloj od 300 sekundi (slika 4.15. b)) govori kako u sustavu postoje dodatni otpori. Na potencijalu od -0,3 V došlo je dakle do redukcije PEDOT sloja pri čemu je narastao otpor sloja.

Za PEDOT/GO slojeve na potencijalu 0,2 V dobiveno je odstupanje od čistog kapacitivnog ponašanja. Polukrug u Nyquistovom prikazu na slici 4.16. a) i 4.17. a) je vjerojatno posljedica prisutnosti GO te sugerira postojanje dodatnog otpora u sustavu. Na slici 4.16. a) može se vidjeti kako za PEDOT/GO sloj sintetiziran tijekom 300 sekundi nakon redukcije dolazi do porasta imaginarne i realne komponente impedancije. Za isti sloj nakon redukcije dolazi do porasta vrijednosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, odnosno smanjenja kapaciteta (slika 4.16. c)), što se slaže s rezultatima cikličke voltametrije na slici 4.13. a). Tome u prilog govori i pomak faznog kuta prema višim vrijednostima frekvencija na slici 4.16. b). Za PEDOT/GO sloj sintetiziran tijekom

900 sekundi vidljivo je upravo suprotno ponašanje nakon polarizacije na vrijednosti potencijala od -1 V: pad imaginarne i realne komponente impedancije (slika 4.17. a)), pomak faznog kuta prema nižim frekvencijama (slika 4.17. b)) te pad vrijednosti logaritma apsolutne vrijednosti impedancije, odnosno rast kapaciteta (slika 4.17. c)). Usporedbom elektrokemijskih impedancijskih spektara PEDOT/GO slojeva sintetiziranih tijekom 300 i 900 sekundi nakon polarizacije na vrijednost potencijala od -1 V, a snimljenih na potencijalu od 0,2 V dolazi se do zaključka kako bolja kapacitivno ponašanje pokazuje sloj sintetiziran tijekom 900 sekundi.

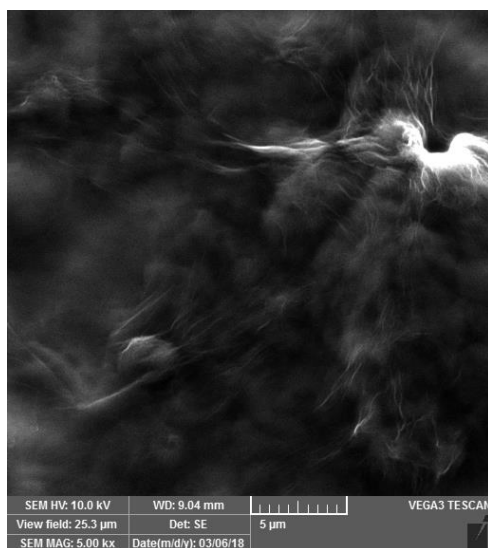
Kako bi se dodatno okarakterizirala svojstva PEDOT sloja provedeno je ispitivanje sloja tehnikom UV/Vis spektrofotometrije. Slojevi PEDOT i PEDOT/GO sintetizirani na ITO stakalcu su polarizirani na određene potencijale te su snimljeni njihovi apsorpcijski spektri, a prikazani su na slici 4.18. a) i 4.18. b). Apsorpcijski maksimumi na 530 nm zabilježeni za slojeve koji su polarizirani na -500 mV i -800 mV odraz su π - π prijelaza u reduciranom obliku polimera. Kako vrijednost potencijala postaje pozitivna polimer se oksidira te dolazi do formiranja polarona i bipolarona pa π - π prijelazi dolaze manje do izražaja te se gubi apsorpcijski maksimum. Apsorbancija vezana uz polarone i bipolarone javlja se kod većih valnih duljina te je zbog ograničenja instrumenta nije bilo moguće detektirati. Može se zaključiti da je dobiveno ponašanje koje je karakteristično za PEDOT sloj.

Kako bi se dokazala prisutnost GO u sintetiziranom sloju PEDOT/GO provedeno je ispitivanje slojeva tehnikom UV/Vis spektrofotometrije. Za usporedbu na ITO stakalcu sintetiziran je sloj PEDOT/GO koji je priređen bez dodatka PSS [22] te je snimljen njegov apsorpcijski spektar koji je prikazan na slici 5.3.



Slika 5.3. Usporedba UV/Vis spektara PEDOT slojeva na potencijalu 200 mV

Na slici se jasno vidi razlika intenziteta apsorbcije u rasponu valnih duljina od 300 do 400 nm što je posljedica ugradnje grafenovog oksida u strukturu vodljivog polimera. PEDOT/PSS sloj pokazuje mali rast intenziteta apsorbcije u rasponu 300 - 400 nm, dok je za slojeve u koje je ugrađen GO zabilježen veći intezitet apsorbcije u rasponu 300-400 nm te se uočava pad apsorbcije u navedenom području kako raste valna duljina. Razlika u intenzitetu apsorbcije između 300 i 400 nm dokaz je ugradnje grafenovog oksida u strukturu vodljivog polimera, budući da apsorbcija u spomenutom rasponu valnih duljina odgovara π - π prijelazima u grafenovom oksidu. Najveći porast apsorbcije dobiven je za PEDOT sloj koji je priređen iz otopine GO bez dodatka PSS. U navedenom slučaju ulogu protuiona ima jedino GO pa je stoga u sloj ugrađena veća količina GO zbog čega značajno raste apsorbcija u rasponu 300 - 400 nm. Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) također je dokazano kako je GO ugrađen u sloj polimera.



Slika 5.4. SEM prikaz sloja PEDOT/GO

Morfološka karakteristika sloja ukazuje na prisustvo struktura sfernog oblika, a uz to uočavaju se nabori što ukazuje da je došlo do ugradnje grafenovog oksida u sloj.

S obzirom da je tehnikom cikličke voltametrije zabilježen reverzibilni odziv može se zaključiti da sintetizirani sloj PEDOT/GO pokazuje dobra pseudokapacitivna svojstva. Stoga je ovaj sloj moguće koristiti kao aktivni materijal u superkondenzatorima.

Na temelju mehanizma za skladištenje naboja materijali se mogu podijeliti u tri skupine. Prva skupina su materijali čiji mehanizam skladištenja naboja se temelji na nefaradejskim procesima. Građeni su od materijala na bazi ugljika, a naboj skladište unutar elektrokemijskog dvosloja. Druga skupina su materijali koji skladište naboj brzim odvijanjem redoks reakcija unutar materijala, a u ovu skupinu spadaju vodljivi polimeri. Materijali kod kojih se skladištenje naboja temelji na redoks reakciji mogu uskladištiti više energije od materijala s nefaradejskim procesima. Za njih se koristi naziv „pseudokapacitivni“ materijali jer je odziv redoks reakcije vodljivog polimera vrlo sličan odzivu nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Postoje i hibridni materijali čiji mehanizam skladištenja naboja se temelji na kombinaciji nefaradejskih i faradejskih procesa koji energiju skladište kemijskim i fizikalnim mehanizmima karakterističnim za komponente od kojih se sastoje. U ovu grupu materijala bi spadao primjerice kompozit PEDOT/GO [19].

6. ZAKLJUČAK

- Uspješno su provedene sinteze PEDOT i PEDOT/GO slojeva iz vodene otopine poli(natrij-4-stirensulfonata) na platinskoj elektrodi što je dokazano tehnikama cikličke voltametrije i UV/Vis spektrofotometrije.
- Kod različitih vremena trajanja sinteze dobiveni su PEDOT i PEDOT/GO slojevi dobre reverzibilnosti i dobrih kapacitivnih svojstava, što je potvrđeno cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.
- Uspješno je provedena redukcija slojeva PEDOT i PEDOT/GO polarizacijom na vrijednost potencijala od -1 V, što je potvrđeno metodom cikličke voltametrije. Odzivi reduciranih slojeva su u cikličkoj voltametrijii nakon polarizacije na -1 V pokazivali veći stupanj reverzibilnosti, odnosno manje izraženu promjenu struje po potencijalu.
- Elektrokemijski impedancijski spektri PEDOT slojeva snimljeni na potencijalu 0,2 V pokazali su čisto kapacitivno ponašanje, dok su spektri snimljeni na -0,3 V ukazali na prisutnost dodatnih otpora u sustavu jer je pri navedenom potencijalu došlo do redukcije PEDOT sloja pri čemu je on preveden u nevodljivo stanje.
- Elektrokemijski impedancijski spektri PEDOT/GO slojeva različitih debljina snimani na potencijalu 0,2 V pokazali su odstupanje od čistog kapacitivnog ponašanja. Tanjem sloju je nakon polarizacije na -1 V smanjen, a debljem sloju povećan kapacitet.
- Uspoređujući odzive u cikličkoj voltametrijii i elektrokemijske impedancijske spektre PEDOT/GO i PEDOT slojeva sintetiziranih kod vremena od 300 sekundi može se zaključiti kako se ugradnjom GO u strukturu PEDOT sloja smanjuje kapacitet sloja, no istodobno postiže viši stupanj reverzibilnosti.
- PEDOT i PEDOT/GO slojevi ispitani metodom UV/Vis spektrofotometrije pokazali su ponašanje karakteristično za PEDOT.
- Prisutnost GO u PEDOT/GO sloju dokazana je UV/Vis spektrofotometrijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

7. LITERATURA

- [1] Li, D., Kanner, R.B., Graphene-Based Materials, Science 320 (2008) 1170-1171
- [2] Lindfors, T., Boeva, Z. A., Latonen, R.-M., Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersions of high porosity reduced graphene oxide, RSC Adv. 4 (2014) 25279-25286
- [3] Lövenich, W., PEDOT - Properties and Applications, Polymer Science, Ser.C, Vol. 56 (2014) 135-143
- [4] Kršul, M., Grafit, Tehnička enciklopedija, 6. svezak, Zagreb 1979., str. 250-254
- [5] Filipović, I., Lipanović, S., Opća i anorganska kemija II. dio, Školska knjiga, zagreb 1995, str. 816-818
- [6] Soltani-Kordshuli, F., Zabihi, F., Eslamian, M., Graphene-doped PEDOT:PSS nanocomposite thin films fabricated by conventional and substrate vibration-assisted spray coating (SVASC), Engineering Science and Technology, an International Journal 19 (2016) 1216-1223
- [7] <http://www.graphenea.com/pages/graphene#.W4YuDOgzbIU> (9.7.2018.)
- [8] Zhou, H., Han, G., Fu, D., Chang, Y., Xiao, Y., Zhai, H.-J; Petal-shaped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ sodium dodecyl sulfate-graphene oxide intercalation composites for high-performance electrochemical energy store, Journal of Power Sources 272 (2014) 203-210
- [9] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, Ch., W., Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide, Chemical Society Reviews 39 (2010) 228-240

- [10] Kraljić Roković, M., Predavanje iz kolegija Vodljivi polimeri, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [11] Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U., Reuter, K., PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2011, str. 31-46
- [12] Hwang, J., Amy, F., Kahn, A., Spectroscopic study on sputtered PEDOT·PSS: Role of surface PSS layer, *Organic Electronics* 7 (2006) 387-396
- [13] Nasybulin, E., Wei, S., Kymissis, I., Levon, K., Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 638-643
- [14] Mandić, Z., Predavanje iz kolegija Elektrokemija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [15] Kraljić Roković, M., Vježba 1. iz kolegija Kemijsko tehnološke vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [16] Akrapović, M., Diplomski rad, Zagreb, 2014.
- [17] <http://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/chronopotentiometry> (10.7.2018.)
- [18] Martinez, S., Vježba 4. iz kolegija Kemijsko tehnološke vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [19] Nur Hawa, N. A., Ngee, L. H., Sulaiman, Y., Effect of electropolymerization on the preparation of PEDOT/graphene oxide hybrid material for supercapacitor application, *Electrochimica Acta* 188 (2016) 785-792

[20] Sun, K., Zhang, S., Li, P., Xia, Y., Zhang, X., Du, D., Isikgor, F. H., Ouyang, J., Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices, *J Mater Sci: Mater Electron* 26 (2015) 4438-4462

[21] Lang, G.G., Ujvari, M., Vesztergom, S., Kondratiev, V., Gubicza, J., Szekeres, K. J., The electrochemical degradation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films electrodeposited from aqueous solutions, *Z. Phys. Chem.* 230 (2016) 1281-1302

[22] Avgustinović, R., Petričević, M., *Elektrokemijska karakterizacija kompozita grafe/poli(3,4-etilendioksitiofen)*, Vježbe iz Inženjerstva materijala, Zagreb, 2018.

8. ŽIVOTOPIS

Hrvoje Trinki [REDACTED] S odličnim uspjehom završava osnovnu školu „Dr. Ivan Merz“, osnovnu i srednju glazbenu školu „Pavao Markovac“ te Drugu gimnaziju u Zagrebu. Na državnoj maturi, kao i na maturi iz klavira, postiže odličan uspjeh.

2009. godine počinje učiti orgulje u klasi mr. art. Pavla Mašića, a sljedeće godine upisuje orgulje na Muzičkoj akademiji u Zagrebu. 2012. godine upisuje studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Na regionalnom i državnom natjecanju iz orgulja 2011. godine u organizaciji HDGPP-a osvojio je prvu nagradu.

Na 1. međunarodnom natjecanju za glas i orgulje Heferer osvojio je prvu nagradu u disciplini komorni ansamblu.

Akademsku godinu 2013./2014. provodi na studentskoj razmjeni (program „Erasmus“) na „Hochschule für Musik und Theater Felix Mendelssohn-Bartholdy“ u Leipzigu, u klasi prof. Stefana Engelsa.

2014. godine upisuje diplomski studij orgulja na „Hochschule für Musik und Theater Felix Mendelssohn-Bartholdy“ u Leipzigu, u okviru kojeg studira orgulje (klasa prof. Stefana Engelsa i Daniela Beilschmidta), klavir (klasa prof. Josefa Christofa), improvizaciju (klasa D. Beilschmidta) te čembalo (klasa Arvea Stavrana).

Integrirani studij orgulja na Muzičkoj akademiji u Zagrebu završava s odličnim uspjehom („magna cum laude“) 2015. godine.

U sklopu studija u Leipzigu odlazi na razmjenu u Houston („Rice University“) gdje uči orgulje u klasi Kena Cowana, jednog od vodećih koncertnih orguljaša na svijetu. 2016. završava diplomski studij na „Hochschule für Musik und Theater Felix Mendelssohn-Bartholdy“ u Leipzigu, također s odličnim uspjehom.

2013. godine pokreće „Ciklus koncerata u crkvi Pohoda Blažene Djevice Marije na Dolcu“ u kojem nastupaju domaći i inozemni orguljaši. Kao koncertni orguljaš nastupa u Hrvatskoj i inozemstvu (Njemačka, Rusija, Francuska Bosna i Hercegovina), osobito na festivalima kao što su Orgulje sv. Marka, Orgulje Zagrebačke katedrale, Orgulje Heferer, Organum Histriae, Vidovačke ljetne večeri mira, Karg-Elert Festtage te Silberklänge.

Studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije nastavlja u akademskoj godini 2016./2017. te ulazi u finale natjecanja „Case Study Competition“ radom na projektu „Mapiranje toka vrijednosti proizvodnje sirupa“ za Plivu.

U toku školovanja bio je stipendist grada Zagreba, zaklade „ Paul + Maria Kremer“, a u akademskoj godini 2017./2018. prima državnu stipendiju u STEM područjima znanosti.

S odličnim uspjehom (Grade A) položio je „First Certificate in English“ i „Certificate in Advanced English“ - međunarodno važeće ispite u organizaciji sveučilišta u Cambridgeu.