

Ugradnja grafenova oksida u sloj vodljivog polimera i naknadna elektrokemijska redukcija

G. Ljubek,^{a*} M. Kraljić Roković^b i H. Trinki^b

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



^a Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

^b Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ovom radu provedena je elektrokemijska sinteza poli(3,4-etilendioksitofena) (PEDOT) sloja i kompozitnog sloja PEDOT/grafenov oksid (GO). Sinteza je provedena iz elektrolita koji je sadržavao 3,4-etilendioksitofen (EDOT) u otopini poli(natrij 4-stirensulfonata) (PSS) ili smjesi PSS/GO. Rezultati su pokazali da se dobra pseudokapacitivna svojstva PEDOT slojeva postižu elektrokemijskom sintezom kod 1,00 V te pri trajanju sinteze do 600 s. Za optimalnu koncentraciju PSS određena je vrijednost od 0,01 mol dm⁻³. Ugradnja GO-a u strukturu vodljivog polimera dokazana je rezultatima UV/Vis spektrofotometrije. Radna elektroda sa slojem PEDOT/GO negativno je polarizirana pri -1,4 V u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl. Tim postupkom GO je preveden u vodljivi oblik odnosno reducirani grafenov oksid. Poboljšana pseudokapacitivna svojstva ukazala su na uspješno provedenu elektrokemijsku redukciju GO-a u sloju vodljivog polimera. Sintetizirani vodljivi polimeri ispitani su metodom cikličke voltametrije.

Ključne riječi

Elektropolimerizacija, grafenov oksid, poli(3,4-etilendioksitofen), polielektrolit reducirani grafenov oksid

1. Uvod

Poli(3,4-etilendioksitofen) (PEDOT) vodljivi je polimer koji je u smislu vodljivosti, obradivosti i stabilnosti postao visoke standarde za sve druge vodljive polimere. Zbog njegove niske cijene, dobre električne provodnosti i pseudokapacitivnih svojstava moguće ga je upotrijebiti za razne namjene, kao što su senzori, vodljivi zasloni, svjetleće diode te kao aktivni materijal u superkondenzatorima. Jedan od načina modifikacije PEDOT vodljivog polimera s ciljem poboljšanja njegovih pseudokapacitivnih svojstava je priprema kompozitnog materijala PEDOT/grafen. Naime, pokazano je da prisutnost grafena u strukturi vodljivog polimera može poboljšati njegova pseudokapacitivna i mehanička svojstva.¹ Poznato je da tijekom velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja dolazi do bubrenja i skupljanja polimera, uslijed stalne interkalacije i deinterkalacije iona, čime se narušava mehanička stabilnost materijala i elektrokemijske karakteristike.² Dosadašnja istraživanja ukazuju na to da kompozitne materijale na bazi grafena i vodljivog polimera, kao što je PEDOT, karakteriziraju veće vrijednosti specifičnih kapaciteta od onih koje postiže sam grafen ili vodljivi polimer.³⁻⁵ U strukturu vodljivog polimera može biti ugrađen grafen ili grafenov oksid (GO). Grafen osigurava dobru poroznost i dobru električnu provodnost, dok GO osigurava samo dobru poroznost, te ga je moguće jednostavno ugraditi u strukturu vodljivog polimera zbog hidrofilnog karaktera. Osim toga, GO je moguće iskoristiti kao osnovni elektrolit tijekom sinteze vodljivog polimera, što mu osiguravaju kisikove funkcijske skupine sklone disocijaciji.⁴ Međutim, GO posjeduje sp³ defekte i pokazuje lošu električnu provodnost, zbog čega je potrebna naknad-

na redukcija GO-a ugrađenog u sloj vodljivog polimera.^{6,7} Na taj se način uklanjaju kisikove funkcijske skupine, povećava broj ugljikovih atoma sa sp² hibridizacijom i poboljšava električna provodnost materijala. Redukcija GO-a može se provesti kemijskim i elektrokemijskim metodama. Kemijska redukcija GO-a provodi se u vodenim otopinama hidrazina^{8,9} ili NaBH₄^{10,11} te je tim postupkom moguće znatno ukloniti udio kisikovih funkcijskih skupina. Međutim, nakon kemijske redukcije zaostaju nečistoće u sloju. Elektrokemijskom redukcijom GO-a izbjegava se primjena skupih i agresivnih redukansa te zbrinjavanje nastalih nusprodukata. Dodatno, jednostavna je kontrola uvjeta redukcije te je u odnosu na kemijsku ekološki prihvatljivija.¹²

U ovom radu provedena je elektrokemijska sinteza PEDOT sloja i kompozitnog sloja PEDOT/GO uz prisutnost polielektrolita. S obzirom na to da je EDOT monomer slabo topljiv u vodi (2,1 g l⁻¹ pri 25 °C)¹³, za dobivanje stabilne homogene vodene disperzije upotrijebljena je micelarna otopina poli(natrij 4-stirensulfonata) (PSS). Na taj se način povećava topljivost EDOT monomera u vodi i smanjuje se njegov oksidacijski potencijal.¹⁴⁻²⁰ U slučaju kad je u otopini za sintezu bio prisutan GO, očekuje se njegova ugradnja u sloj vodljivog polimera, što bi trebalo pozitivno utjecati na svojstva kompozitnog materijala. Određeni su optimalni uvjeti sinteze PEDOT vodljivog polimera i njegova kompozita s GO-om. Dodatno, dokazana je ugradnja GO-a u strukturu vodljivog polimera i provedena je negativna polarizacija PEDOT/GO sloja da bi se GO preveo u svoj vodljivi oblik tj. reducirani grafenov oksid (rGO). Dobiveni slojevi ispitani su metodama cikličke voltametrije (CV) i spektrofotometrije u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra (UV/Vis spektrofotometrije).

*Autor za dopisivanje: dr. sc. Gabrijele Ljubek
E-pošta: gabrijele.ljubek@rgn.unizg.hr

2. Eksperimentalni dio

2.1. Kemikalije

Za istraživanje su upotrijebljene sljedeće kemikalije: 3,4-etilendioksitiofen (EDOT) (Acros Organics), grafenov oksid (GO) (Graphenea), poli(natrij 4-stirensulfonat) (PSS) (Acros Organics), kalijev klorid (KCl) (Lachner), kalijev heksacijanoferat(II) ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) (Kemika), kalijev heksacijanoferat(III) ($K_3Fe(CN)_6$) (Kemika), etanol ($w = 96\%$) (Alkaloid Skopje). Otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i deionizirane vode.

2.2. Elektrokemijska sinteza PEDOT slojeva

Sinteza PEDOT slojeva, s GO-om ili bez njega, provedena je metodama kronopotencimetrije (CP) i kronoamperometrije (CA). Koncentracija EDOT monomera iznosila je $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, PSS-a od $0,001$ do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a GO-a 1 mg ml^{-1} . Sinteza je provedena u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav sastavljen od radne elektrode (disk elektroda od staklastog ugljika, GC-disk, $P = 0,07 \text{ cm}^2$), protuelektrode (Pt-lim, $P = 1 \text{ cm}^2$) i referentne elektrode (zasićena kalomel elektroda). Elektrokemijska ćelija spojena je na potenciostat/galvanostat PAR model 263A. Radna elektroda je prije svakog mjerenja polirana Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) i isprana deioniziranim vodom. Nakon toga je elektroda stavljena u etanol i tretirana u ultrazvučnoj kupelji (37 Hz) tijekom 10 min. Elektroda je nakon tog postupka ponovno isprana deioniziranim vodom. Protuelektroda je prije svake sinteze žarena i isprana deioniziranim vodom. Sinteze su provedene pri sobnoj temperaturi ($24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). U tablicama 1 i 2 dati su uvjeti sinteze PEDOT slojeva različitim metodama, dok tablica 3 prikazuje uvjete sinteze PEDOT slojeva uz dodatak GO-a.

Tablica 1 – Uvjeti sinteze PEDOT slojeva iz otopine koja je sadržavala PSS primjenom CP metode

Table 1 – Conditions for the synthesis of PEDOT layers from a PSS-containing solution using the CP method

PEDOT sloj PEDOT layer	c(EDOT monomer)/ mol dm^{-3}	c(PSS)/ mol dm^{-3}	I/mA
PEDOT-CP1	0,02	0,001	0,03
PEDOT-CP2	0,02	0,01	0,03
PEDOT-CP3	0,02	0,1	0,03

Tablica 2 – Uvjeti sinteze PEDOT slojeva iz otopine koja je sadržavala PSS primjenom CA metode

Table 2 – Conditions for the synthesis of PEDOT layers from a PSS-containing solution using the CA method

PEDOT sloj PEDOT layer	c(EDOT monomer) $/\text{mol dm}^{-3}$	c(PSS)/ mol dm^{-3}	E/V	t/s
PEDOT-CA1	0,02	0,01	0,84	300
PEDOT-CA2	0,02	0,01	1,00	300 – 2500
PEDOT-CA3	0,02	0,01	1,20	300

Tablica 3 – Uvjeti sinteze PEDOT slojeva iz otopine koja je sadržavala PSS i GO primjenom metode CA

Table 3 – Conditions for the synthesis of PEDOT layers from a solution containing PSS and GO using the CA method

PEDOT sloj PEDOT layer	c(EDOT monomer)/ mol dm^{-3}	c(PSS)/ mol dm^{-3}	E/V	t/s
PEDOT/GO/PSS1	0,02	0,01	0,97	300
PEDOT/GO/PSS2	0,02	0,01	1,00	300 – 1800
PEDOT/GO/PSS3	0,02	0,01	1,04	300
PEDOT/GO	0,02	0,00	1,0	300

2.3. Elektrokemijska redukcija GO-a u kompozitnom sloju

Kompozitni slojevi PEDOT/GO/PSS sintetizirani su metodom CA pri potencijalu od $1,0 \text{ V}$ tijekom 300 s na različitim podlogama (GC, GO ili rGO). Nakon sinteze elektrode su polarizirane pri potencijalu od $-1,4 \text{ V}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl u troelektrodnom sustavu tijekom 300 s . Podloga od GC-a pripremljena je poliranjem i ispiranjem u etanolu kako je opisano u prethodnom poglavlju. Podloga od GO-a pripremljena je nakapavanjem $5,0 \mu\text{l}$ GO-a na GC elektrodu nakon čega je sloj osušen IR lampom. Podloga od rGO-a pripremljena je na isti način kao i GO podloga, samo je nakon sušenja provedena negativna polarizacija elektrode pri potencijalu od $-1,4 \text{ V}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl tijekom 300 s .

2.4. Karakterizacija

2.4.1. Elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja provedena su metodom CV u elektrokemijskoj ćeliji uz troelektrodni sustav u području potencijala od $-0,5$ do $0,5 \text{ V}$ uz različite brzine promjene potencijala, u rasponu od 10 do 200 mVs^{-1} .

2.4.2. UV/Vis mjerenja

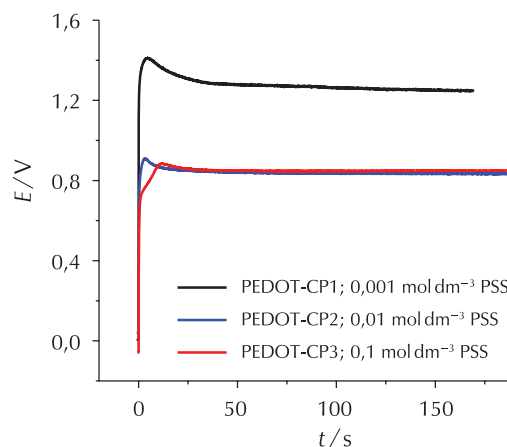
Da bi se snimili UV/Vis spektri PEDOT slojeva, njihova je sinteza provedena na ITO stakalcu metodom CA. Sinteza slojeva provedena je pri $1,0 \text{ V}$, a trajanje sinteze procijenjeno je na temelju boje i prozirnosti nastalog sloja. Odabrane su debljine slojeva kod kojih je bilo moguće provesti smanje transmisijske UV/Vis spektroskopije. Nakon sinteze slojevi su polarizirani kod određenih vrijednosti potencijala u trajanju od 80 s u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini KCl. Vrijednosti potencijala iznosile su 0 , 200 , -500 i -800 mV . UV/Vis spektri snimljeni su pomoću uređaja Ocean Optics 200 uz izvor zračenja Model D 1000 CE, Analytical Instrument Systems Inc., upotrebom kvarcnih kiveta od 1 cm . Mjerenja su provedena pri sobnim uvjetima.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Elektrokemijska sinteza PEDOT slojeva

Sinteza PEDOT slojeva provedena je metodama kronopotencijometrije (CP) i kronoamperometrije (CA) uz prisutnost anionskog polielektrolita, PSS. Iz dobivenih rezultata određena je optimalna koncentracija PSS-a kao i vrijednost potencijala za sintezu slojeva. Metodom CP sinteza je provedena uz konstantnu struju od 0,03 mA iz PSS otopina različitih koncentracija (tablica 1) koje su iznad CMC-a.²¹ Koncentracija EDOT monomera iznosila je 0,02 mol dm⁻³. Iz potencijometrijskog odziva (slika 1) vidljivo je da u početku potencijal naglo raste na vrijednosti između 0,8 i 1,5 V. Nakon toga uspostavlja se konstantan potencijal kod kojeg se odvija oksidacija monomera te dolazi do taloženja vodljivog polimera na površini elektrode. Maksimalne vrijednosti potencijala zabilježene su unutar 30 s kod sinteze svih slojeva. Najveća vrijednost potencijala (1,5 V) dobivena je za najmanju koncentraciju PSS-a (0,001 mol dm⁻³). Kod te koncentracije smanjena je topljivost EDOT monomera i vodljivost otopine, te je sintezu nužno provoditi uz znatno veće prenapone od onih koji se uobičajeno primjenjuju kod polimerizacijskog procesa. U otopinama u kojima je koncentracija PSS-a iznosila 0,01 i 0,1 mol dm⁻³ dobivena je identična vrijednost potencijala (0,84 V), koja je niža od vrijednosti zabilježenih za 0,001 mol dm⁻³ PSS-a te je za daljnji eksperimentalni rad odabrana PSS koncentracija od 0,01 mol dm⁻³.

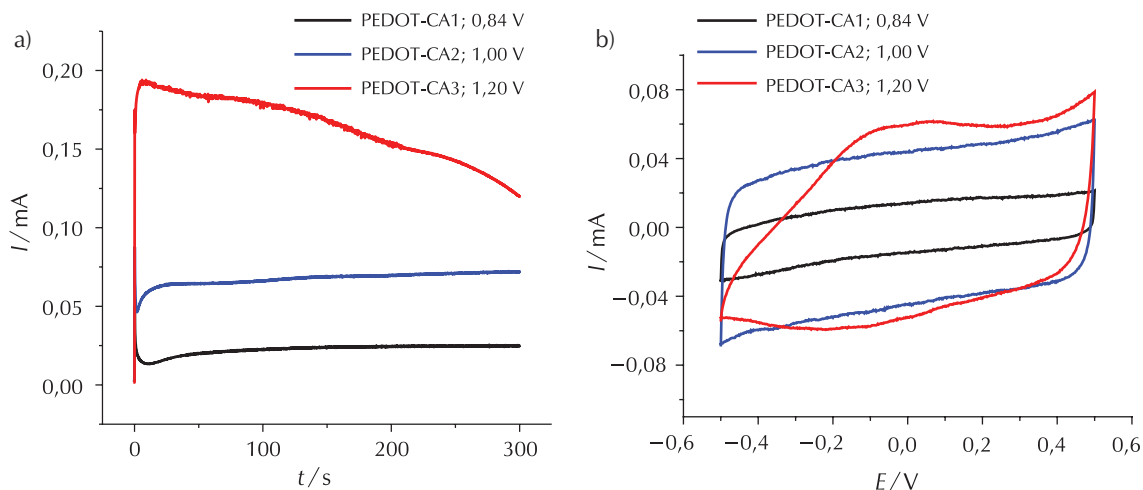
Za sintezu PEDOT sloja metodom CA, na temelju prikaza na slici 1, odabrane su vrijednosti potencijala 0,84, 1,00 i 1,20 V. Slojevi su sintetizirani iz otopine koja je sadržavala 0,01 mol dm⁻³ PSS i 0,02 mol dm⁻³ EDOT tijekom 300 s. Iz strujnih tranzijenata dobivenih anodnom polarizacijom radne elektrode (slika 2a) uočava se da za sve slojeve na samom početku dolazi do naglog porasta vrijednosti struje uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Nakon toga za slojeve sintetizirane pri 0,84 i 1,00 V struja polako raste. Porast struje ukazuje na



Slika 1 – Potencijometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT sloja uz različite PSS koncentracije pri konstantnoj struji od 0,03 mA

Fig. 1 – Chronopotentiometric responses of PEDOT layers obtained at different PSS concentrations and constant current of 0.03 mA

povećanje broja aktivnih mjesta na površini elektrode, što ubrzava proces polimerizacije.²² Za navedene slojeve pri zadanim uvjetima nisu zabilježeni strujni vrhovi karakteristični za nukleaciju, odnosno formiranje nove faze na površini elektrode.^{23,24} Kod sloja sintetiziranog pri 1,20 V zabilježen je nukleacijski vrh (slika 2a) i smanjenje aktivnosti sloja pri potencijalima negativnijim od -200 mV (slika 2b). To ukazuje na nastajanje kompaktnog sloja, koji raste sporije zbog manjeg broja aktivnih mjesta, a posljedica toga je pad kronoamperometrijske struje u vremenu (slika 2a).²⁵ Uspoređujući dobivene kronoamperometrijske odzive, jasno je da su veće vrijednosti struje dobivene pri većoj vrijednosti potencijala, što ukazuje na veću količinu istaloženog vodljivog polimera.

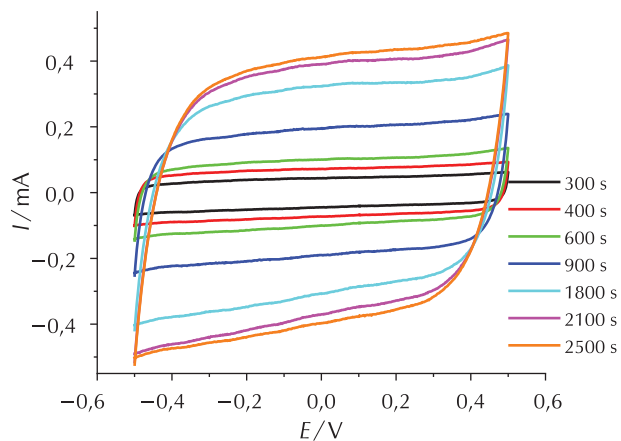


Slika 2 – a) Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze pri različitim vrijednostima potencijala u 0,01 mol dm⁻³ otopini PSS tijekom 300 s i b) ciklički voltamogrami PEDOT slojeva

Fig. 2 – a) Chronoamperometric responses registered during PEDOT synthesis in 0.01 mol dm⁻³ PSS solution during 300 s at different potentials and b) cyclic voltammograms of the obtained PEDOT layers

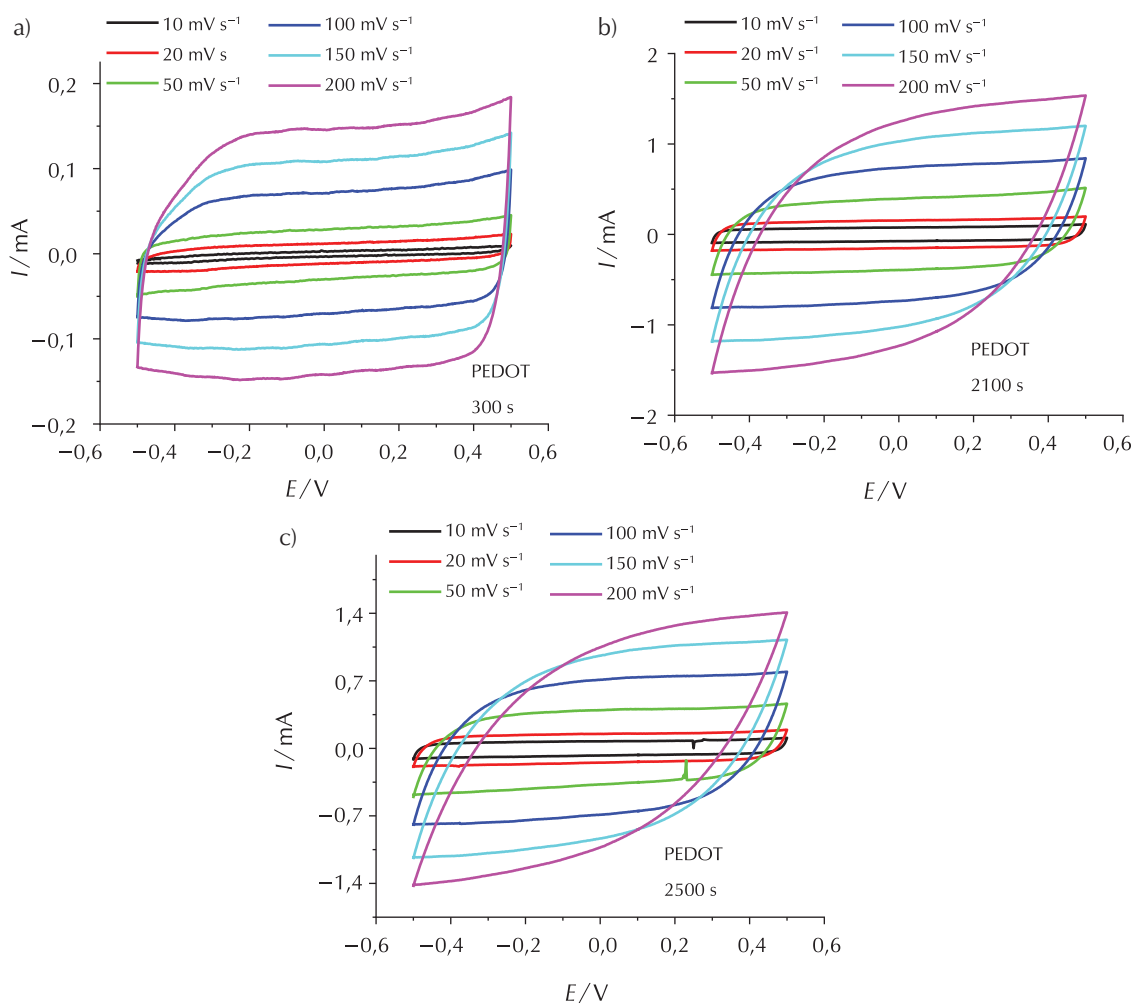
Ispitivanjem slojeva sintetiziranih pri 0,84 i 1,00 V (slika 2b) metodom CV dobivene su konstantne struje s promjenom potencijala, što ukazuje na kapacitivno ponašanje. Odziv u cikličkom voltamogramu ne odstupa značajno od pravokutnog odziva, te se može zaključiti da se postiže visok stupanj reverzibilnosti sustava. Za sloj dobiven pri 1,20 V zabilježena su odstupanja od očekivanih pseudokapacitivnih svojstava.

S ciljem određivanja optimalnog vremena sinteze, PEDOT-CA2 sloj je priređen u vremenima od 300 do 2500 s. Taj sloj je odabran jer su pri potencijalu od 1,00 V zabilježene najveće struje i dobra reverzibilnost (slika 2b). Dobiveni ciklički voltamogrami priređenih slojeva (slika 3) pokazuju da porastom vremena sinteze dolazi do rasta struje, odnosno raste količina istaloženog polimera. Dobivene su konstantne vrijednosti struja u ispitivanom području potencijala za sve slojeve. Nadalje, PEDOT-CA2 slojevi sintetizirani tijekom različitih vremena ispitani su pri različitim brzinama promjene potencijala (slika 4). Utvrđeno je da



Slika 3 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT-CA2 slojeve priređene uz različita vremena sinteze

Fig. 3 – Cyclic voltammograms of PEDOT-CA2 layers synthesised at different deposition times



Slika 4 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT-CA2 sloj sintetiziran tijekom: a) 300 s, b) 2100 s i c) 2500 s, za različite brzine promjene potencijala

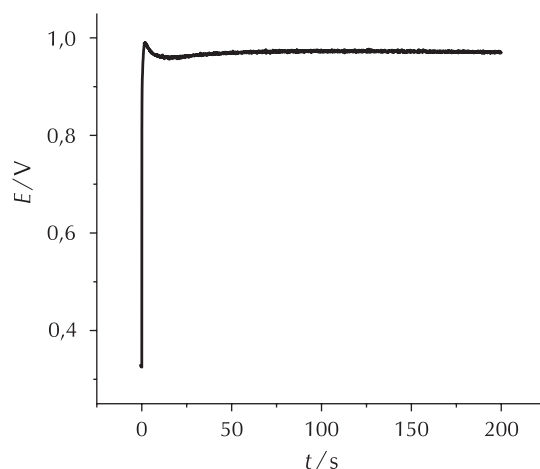
Fig. 4 – Cyclic voltammograms of PEDOT-CA2 layer synthesised during: a) 300 s, b) 2100 s, and c) 2500 s, at different scan rates

se reverzibilnost sustava smanjuje s povećanjem brzine polarizacije kod slojeva koji su sintetizirani tijekom duljeg vremena (2100 i 2500 s) te da samo sloj sintetiziran tijekom 300 s zadržava visok stupanj reverzibilnosti kod svih brzina. S obzirom na dobivene rezultate, može se zaključiti da slojevi sintetizirani od 300 do 600 s pokazuju dobru reverzibilnost sustava i dobra pseudokapacitivna svojstva. Slojevi sintetizirani tijekom dulje sinteze imaju znatno smanjen stupanj reverzibilnosti. Naime, porastom debljine sloja raste otpor sloja, a interkalacija/deinterkalacija protona je otežana, što dovodi do smanjene reverzibilnosti elektrokemijskog odziva.

3.2. Elektrokemijska sinteza PEDOT sloja uz dodatak GO-a

Nakon određivanja optimalnih uvjeta sinteze za PEDOT sloj iz otopine PSS odredili su se i uvjeti pri kojima će se provesti sinteza PEDOT/GO/PSS sloja najboljih karakteristika. Slojevi su priređeni iz otopine koja je sadržavala $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDOT monomera i 1 mg ml^{-1} GO-a uz konstantnu struju od $0,04 \text{ mA}$. Koncentracija PSS-a iznosila je $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, što odgovara optimalnoj koncentraciji površinski aktivne tvari u prethodnim ispitivanjima koja se odnose na sintezu PEDOT sloja bez GO-a. Potenciometrijski odziv (slika 5) pokazuje konstantnu vrijednost potencijala ($0,97 \text{ V}$) u vremenu. Na temelju te vrijednosti sinteza metodom CA provedena je pri $0,97, 1,00$ i $1,04 \text{ V}$ tijekom 300 s iz otopine PSS/EDOT uz dodatak 1 mg ml^{-1} GO-a (slika 6a).

Slika 6a prikazuje strujne tranzijente dobivene anodnom polarizacijom elektrode u prethodno definiranoj otopini. Za sva tri slučaja u početku dolazi do naglog porasta vrijednosti struje uslijed nabijanja elektrokemijskog dvosloja. Potom se formiraju strujni maksimumi koji odgovaraju procesu nukleacije sloja na površini elektrode. Nakon toga vrijednost struje ostaje konstantna za potencijale sinteze

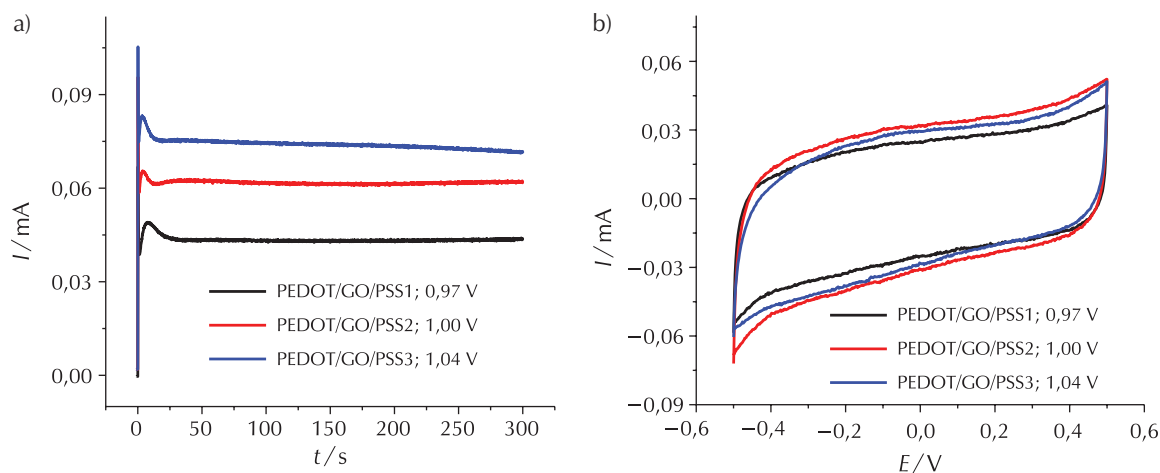


Slika 5 – Potenciometrijski odziv zabilježen tijekom sinteze PEDOT/GO/PSS sloja pri struji od $0,04 \text{ mA}$ u trajanju od 200 s

Fig. 5 – Chronopotentiometric responses of PEDOT/GO/PSS layer obtained at constant current of 0.04 mA during 200 s

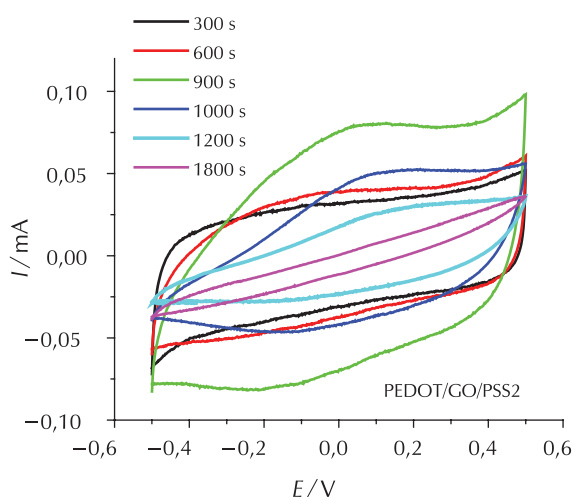
$0,97$ i $1,00 \text{ V}$, dok za potencijal sinteze $1,04 \text{ V}$ struja blago pada do kraja sinteze. Ciklički voltamogrami dobiveni ispitivanjem sintetiziranih PEDOT/GO/PSS slojeva prikazani su na slici 6b. Tijekom polarizacije u području potencijala od $-0,5$ do $0,5 \text{ V}$, za slojeve sintetizirane pri potencijalu $0,97$ i $1,00 \text{ V}$, dobivena je gotovo konstantna vrijednost struje po potencijalu. Najveća vrijednost struje dobivena je za sloj sintetiziran pri $1,04 \text{ V}$ uz blago smanjenje reverzibilnosti u odnosu na sloj dobiven pri $1,00 \text{ V}$. Smanjenje reverzibilnosti očituje se kao veće odstupanje odziva od pravokutnog oblika koji predstavlja idealni kapacitivni odziv.²⁶

Sinteza PEDOT/GO/PSS2 sloja provedena je tijekom različitih vremena trajanja sinteze, od 300 do 1800 s , a dobive-



Slika 6 – a) Kronoamperometrijski odzivi slojeva sintetiziranih pri različitim vrijednostima potencijala tijekom 300 s i b) ciklički voltamogrami priređenih PEDOT/GO/PSS slojeva

Fig. 6 – a) Chronoamperometric responses of layers obtained at different potentials during 300 s and b) cyclic voltammograms of the obtained PEDOT/GO/PSS layers

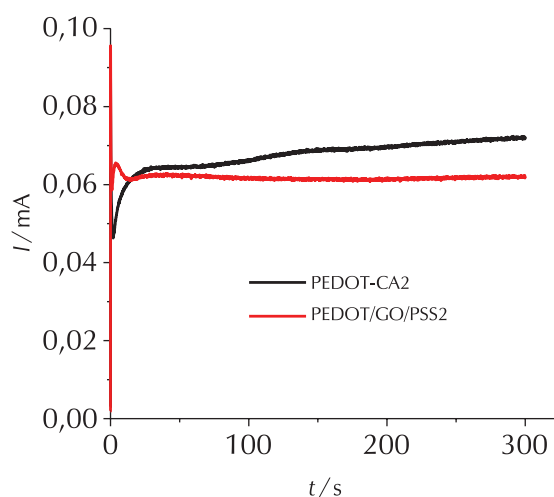


Slika 7 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za PEDOT/GO/PSS2 slojeve priređene uz različita vremena sinteze

Fig. 7 – Cyclic voltammograms of PEDOT/GO/PSS2 layer synthesised at different deposition times

ni ciklički voltamogrami prikazani su na slici 7. Kod slojeva sintetiziranih tijekom 300 i 600 s registrirane su približno konstantne vrijednosti struje u ispitivanom području potencijala. Odzive slojeva sintetiziranih tijekom 900, 1000 i 1200 s karakteriziraju strujni vrhovi, dok sloj sintetiziran u vremenu od 1800 s pokazuje male vrijednosti struje na temelju čega se može pretpostaviti da je došlo do pucanja i odvajanja tog sloja od površine elektrode. Povećanjem vremena trajanja sinteze do 900 s dobiva se veća količina istaloženog polimera, a slojevi sintetizirani tijekom vremena duljih od 600 s pokazuju odstupanja od očekivanih pseudokapacitivna svojstva. Stoga se može zaključiti, slično kao i kod PEDOT-CA2 sloja, da je optimalno vrijeme trajanja sinteze PEDOT/GO/PSS sloja od 300 do 600 s.

Ako se usporede strujni tranzijenti PEDOT slojeva priređenih iz otopine PSS, s dodatkom GO-a i bez njega (slika 8), može se utvrditi da je u prisutnosti GO-a zabilježen strujni maksimum koji ukazuje na brži nukleacijski proces, a time



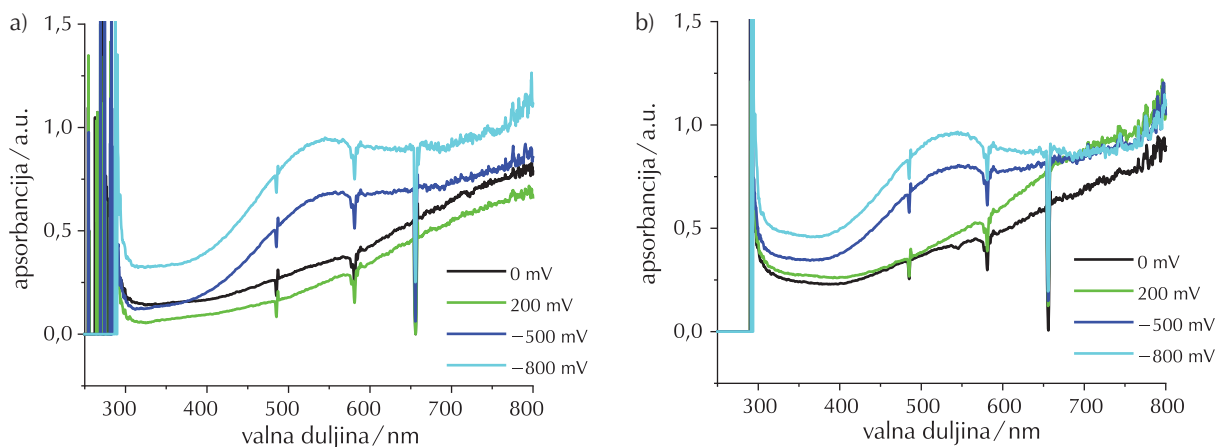
Slika 8 – Kronoamperometrijski odzivi dobiveni za slojeve PEDOT-CA2 i PEDOT/GO/PSS2 pri 1,0 V tijekom 300 s

Fig. 8 – Chronoamperometric responses for the PEDOT-CA2 and PEDOT/GO/PSS2 layers obtained at 1.0 V during 300 s

i sporiji rast sloja.²⁵ Interkalacija GO-a u strukturu vodljivog polimera moguća je zbog njegova anionskog karaktera,¹² ali s obzirom na to da GO nije vodljiv, smanjuje se provodnost sloja i brzina polimerizacije.

3.3. Dodatna ispitivanja PEDOT slojeva

PEDOT slojevi sintetizirani metodom CA pri potencijalu od 1,0 V naknadno su polarizirani na određene vrijednosti potencijala u 0,1 mol dm⁻³ otopini KCl te ispitani metodom UV/Vis spektrofotometrije (slika 9). Zabilježeni apsorpcijski maksimumi na 530 nm odgovaraju prijelazima $\pi \rightarrow \pi$ u reduciranom obliku polimera. Kako se potencijal polarizacije pomiče prema negativnijim vrijednostima, dolazi do porasta tog apsorpcijskog maksimuma, odnosno postiže se sve veći stupanj redukcije i apsorpcija u tom području postaje izraženija. Kod pozitivnih vrijednosti potencijala



Slika 9 – UV/Vis spektri: a) PEDOT i b) PEDOT/GO/PSS slojeva polariziranih pri različitim potencijalima

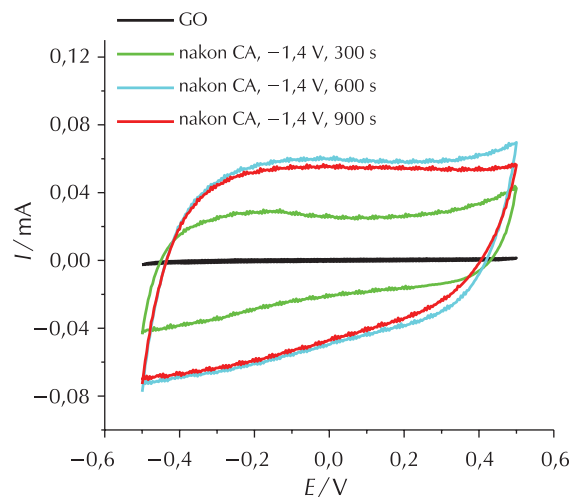
Fig. 9 – UV/Vis spectra of: a) PEDOT and b) PEDOT/GO/PSS layers polarised at different potentials

polimer se oksidira, pri čemu nastaju polaroni i bipolaroni. Pri tome prijelazi $\pi \rightarrow \pi$ dolaze sve manje do izražaja, što rezultira smanjenjem apsorpcijskog maksimuma kod 530 nm. Apsorbanciju vezanu za polarone (> 900 nm) i bipolarone (> 1250 nm) zbog ograničenja instrumenta nije bilo moguće zabilježiti.²⁷ Dobiveni odzivi karakteristični su za PEDOT sloj bez obzira na to je li polimerizacija provedena u prisutnosti ili bez GO-a.¹⁵

3.4. Elektrokemijska redukcija GO u PEDOT sloju

S ciljem poboljšanja pseudokapacitivnih svojstva dobivenih kompozitnih slojeva provedena je polarizacija elektrode PEDOT/GO/PSS pri $-1,4$ V u $0,1$ mol dm⁻³ otopini KCl. Sinteza polimera je osim na GC elektrodi provedena na podlogama rGO i GO. Postupak pripreme podloge, sinteze slojeva i redukcije GO-a opisan je u eksperimentalnom dijelu ovog rada.

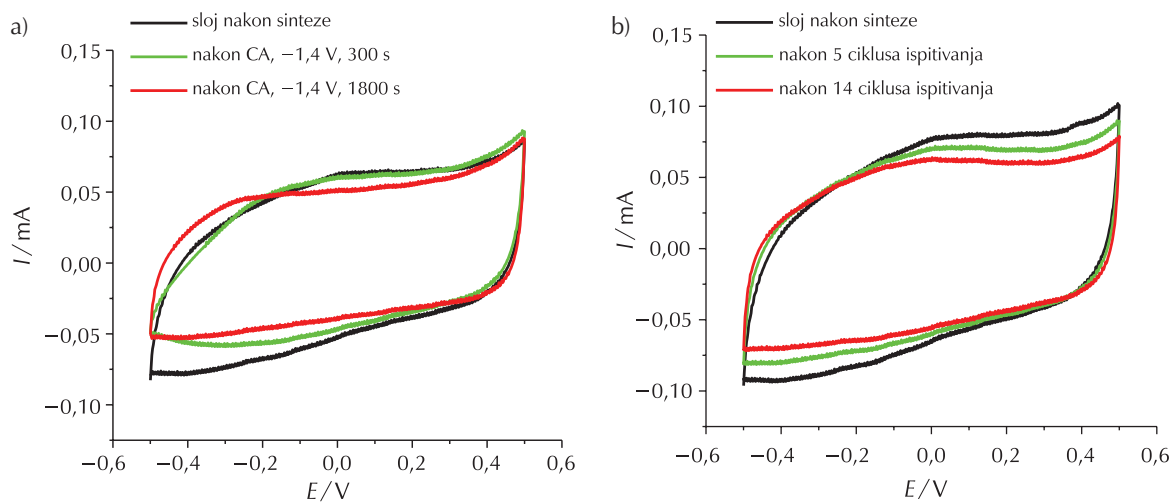
Da bi se utvrdila uspješnost elektrokemijske redukcije GO-a i optimalno vrijeme redukcije, zabilježeni su ciklički voltamogrami elektrode na kojoj se nalazio sloj GO-a i elektrode na kojoj se nalazio GO podvrgnut procesu elektrokemijske redukcije uz različita vremena (slika 10). Nakon 300 s redukcije došlo je do znatnog porasta kapacitivnih struja, od $0,001$ do $0,025$ mA, što potvrđuje da je dobiven rGO. S obzirom na to da rGO pokazuje dobru električnu provodnost i specifičnu površinu veću od specifične površine GC podloge, očekivano je da je došlo do porasta struje. Daljnjom polarizacijom elektrode pri $-1,4$ V, tijekom 600 s struje rastu do $0,06$ mA. Ako se postupak nastavi, dolazi do blagog pada vrijednosti struje (nakon 900 s polarizacije zabilježena je vrijednost struje od $0,055$ mA). Navedeni rezultati pokazuju da je GO moguće reducirati metodom CA pri potencijalu od $-1,4$ V koji je u skladu s literaturnim vrijednostima.²⁸ Pokazano je da vremena redukcije > 600 s ne poboljšavaju kapacitivna svojstva, te je za optimalno vrijeme redukcije određen interval od 300 do 600 s.



Slika 10 – Ciklički voltamogrami zabilježeni prije i nakon redukcije podloge GO

Fig. 10 – Cyclic voltammograms obtained before and after the reduction of the GO support

Slojevi PEDOT/GO/PSS sintetizirani su na podlozi GC nakon čega je provedena polarizacija elektrode pri $-1,4$ V tijekom različitih vremena (300, 600, 900, 1200 i 1800 s) s ciljem da se GO prisutan u sloju reducira do rGO. Nakon tog postupka slojevi su ispitani metodom CV u $0,1$ mol dm⁻³ otopini KCl. Iz dobivenih odziva (slika 11a) vidljivo je da tijekom polarizacije kod $-1,4$ V nema porasta struje, ali je povećan stupanj reverzibilnosti cikličkog voltamograma tj. njegov odziv se približava idealnom pravokutnom obliku. Povećanje reverzibilnosti može biti indicacija da je došlo do redukcije GO-a. Međutim, dobiveni odziv je sličan odzivu sloja koji je podvrgnut polarizaciji metodom CV tijekom 14 ciklusa u rasponu potencijala od $-0,5$ do $0,5$ V gdje nije moguća redukcija GO-a (slika 11b). Jasno je da dobivena promjena nije posljedica redukcije GO-a,



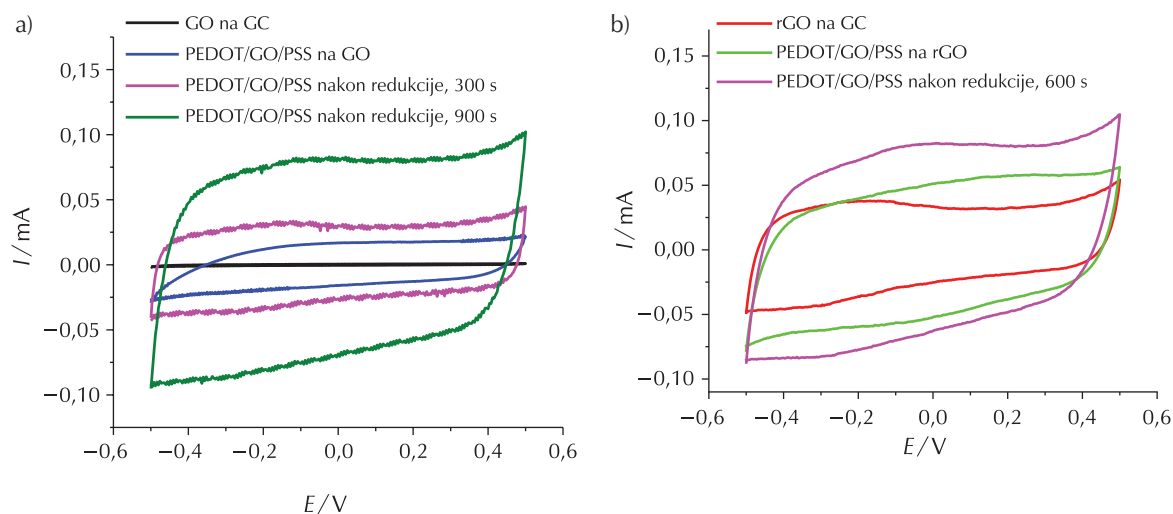
Slika 11 – Ciklički voltamogrami sloja PEDOT/GO/PSS na GC elektrodi: a) prije i nakon provedene polarizacije pri $-1,4$ V tijekom različitih vremena i b) nakon polarizacije provedene metodom CV tijekom 14 ciklusa

Fig. 11 – Cyclic voltammograms of the PEDOT/GO/PSS on the GC support: a) before and after polarisation at $-1,4$ V during different times the reduction and b) after polarisation carried out by CV during 14 cycles

već promjena u strukturi polimera uslijed procesa dopiranja/dedopiranja. Uzrok otežane redukcije GO može biti činjenica da PEDOT nije vodljiv pri $-1,4$ V, što sprječava prijelaz elektrona s elektrode na GO interkaliran unutar PEDOT sloja.

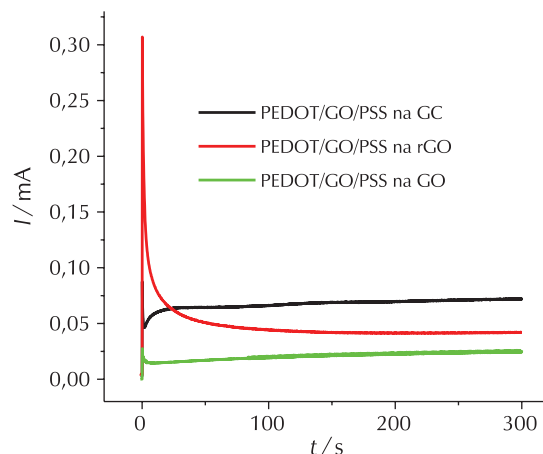
S obzirom na to da redukcija GO-a u sloju vodljivog polimera sintetiziranog na podlozi GC nije dala dobre rezultate, provedena je redukcija GO-a u slojevima sintetiziranim na poroznim podlogama GO i rGO. Pretpostavljena je mogućnost ugradnja PEDOT sloja u poroznu strukturu podloge, što će omogućiti kontakt podloge i GO interkaliranog u polimernom sloju. Na taj način olakšava se redukcija interkaliranog GO-a. Slika 12 prikazuje kronoamperometrijske odzive zabilježene tijekom sinteze slojeva PEDOT/GO/PSS na različitim podlogama (GC, GO i rGO). Na GC podlozi u početku sinteze zabilježen je slabo izražen strujni maksimum koji karakterizira nukleacijski proces, što je spomenuto u prethodnom dijelu teksta. U slučaju sinteze slojeva na rGO podlozi na samom početku struja naglo skače, što je posljedica nabijanja dvosloja, a nukleacijski vrhovi se ne zapažaju. Iako su kod GO podloge dobivene struje nabijanja dvosloja, one su znatno manje budući da je navedena podloga nevodljiva te se nabijanje dvosloja odvija na dijelu GC-a koji je u kontaktu s elektrolitom. U svim slučajevima tijekom vremena uspostavlja se vrijednost struje koja ne varira znatno. Blagi porast struje zabilježen je jedino za GC podlogu. Nadalje, najveća vrijednost struje zabilježena je za slojeve sintetizirane na GC podlozi. Vrijednost struje je manja za slojeve priređene na rGO podlozi, a najmanja za slojeve priređene na GO podlozi. Veća vrijednost struje ukazuje na veću brzinu polimerizacije, pa se prema tome može zaključiti da je najveća količina polimera dobivena sintezom na GC podlozi.

Odzivi u cikličkom voltamogramu za slojeve PEDOT/GO/PSS na GO (slika 13a) i rGO (slika 13b) podlozi, prije i nakon redukcije, pokazuju da su veće vrijednosti struja i veći stupanj reverzibilnosti dobiveni nakon redukcije GO-a, odnosno potvrđuju da je redukcija uspješno provedena.²⁹



Slika 13 – Ciklički voltamogrami zabilježeni za sloj PEDOT/GO/PSS na podlozi a) GO i b) rGO nakon sinteze i nakon polarizacije kod $-1,4$ V

Fig. 13 – Cyclic voltammograms of PEDOT/GO/PSS layer at: a) GO and b) rGO support, after synthesis and after polarisation at -1.4 V



Slika 12 – Kronoamperometrijski odzivi zabilježeni tijekom sinteze PEDOT/GO/PSS slojeva na različitim podlogama pri potencijalu od $1,00$ V

Fig. 12 – Chronopotentiometric responses obtained during the synthesis of PEDOT/GO/PSS layers at different support at 1.00 V

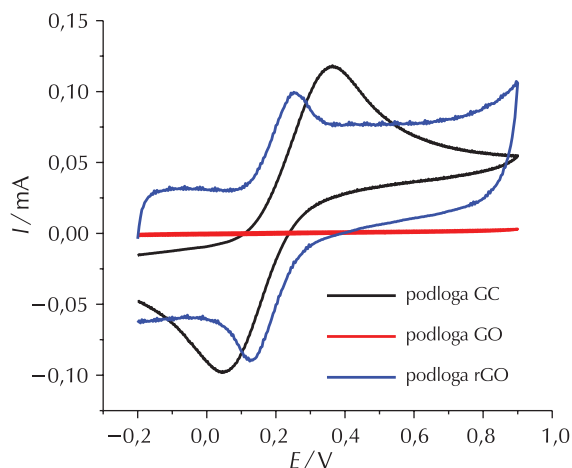
Naime, redukcijom GO-a dolazi do uklanjanja kisikovih funkcijskih skupina, što dovodi do regeneracije sp^2 domena i konačno do povećanja električne provodnosti. Povećana električna provodnost omogućuje nabijanje dvosloja na površini rGO-a, što utječe na poboljšanje kapacitivnih svojstva materijala.³⁰

3.4.1. Ciklički voltamogrami ferri-cijanida

Da bi se pobliže ispitao utjecaj podloge na sintezu vodljivog polimera GC, elektroda je modificirana slojevima GO (GC-GO) i rGO (GC-rGO). Elektrode su ispitane u $0,02$ mol dm^{-3} otopini $K_4(Fe(CN)_6)$ u $0,1$ mol dm^{-3} KCl. Ciklički voltamogrami (slika 14) GC i GC-rGO elektroda

pokazuju izražene anodne i katodne strujne vrhove koji odgovaraju redoks-reakciji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ u $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i reduksijske vrhove koji odgovaraju suprotnom procesu tj. redukciji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ u $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Navedena redoks-reakcija vrlo se često primjenjuje za karakterizaciju elektroda.³¹ Razlika potencijala između anodnog i katodnog strujnog vrha za GC elektrodu iznosi 358 mV, a za GC-rGO elektrodu iznosi 123 mV. Reverzibilnost sustava nakon modifikacije elektrode s rGO-om je povećana, što se vidi iz manje razlike anodnog i katodnog vrha. To ukazuje na brži prijenos elektrona kod GC-rGO, što može biti posljedica olakšanog prijenosa elektrona u slučaju rGO sloja u odnosu na GC podlogu. Prema navedenom bi se očekivalo da će i brzina polimerizacije biti veća na rGO sloju nego na GC podlozi. Iz strujnih tranzijenata (slika 12) vidljivo je da je sinteza sporija u odnosu na sintezu na GC elektrodi. Na slici 12 također se uočava da su struje nabijanja dvosloja znatno veće kod rGO-a u odnosu na GC, što ukazuje na znatno veću površinu kod rGO sloja u odnosu na GC elektrodu. Zbog navedenih razloga kod rGO-a bi se mogle očekivati veće struje koje se odnose na redoks-reakciju $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (slika 14), međutim one su manje. Naime, činjenica je da KCl, koji služi za nabijanje dvosloja, lako prodire u strukturu filma tako da se cijela površina rGO nabija. Feri-cijanid znatno je većih dimenzija od KCl i ne uspijeva prodrijeti duboko u rGO sloj, te zbog toga reagira isključivo na površini sloja. Dobiveni rezultati ukazuju na to da je najvjerojatnije i proces polimerizacije usporen na rGO elektrodi zbog otežane difuzije monomera u rGO sloj.

Elektroda modificirana slojem GO (GC-GO) pokazuje potpuno drugačiji odziv od GC i GC-rGO elektrode. Izrazito



Slika 14 – Ciklički voltamogrami GC elektrode i modificirane elektrode (GC-GO i GC-rGO) snimljeni u otopini $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ pri $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

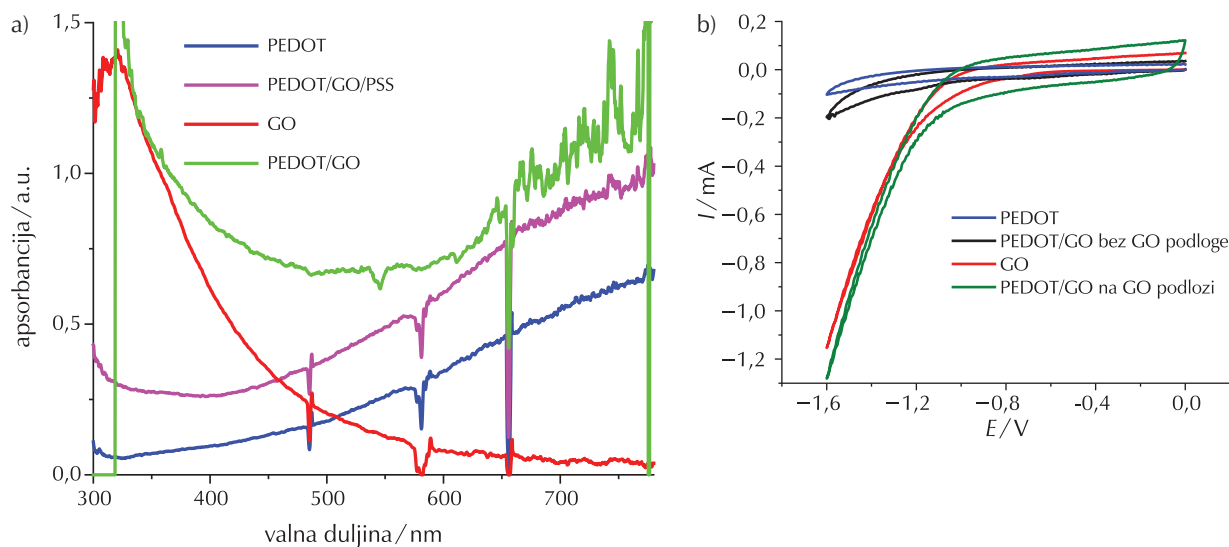
Fig. 14 – Cyclic voltammograms of GC electrode and modified electrode (GC-GO and GC-rGO) obtained in solution of $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ at $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

male struje GC-GO elektrode posljedica su odbojnih elektrostatskih sila između negativno nabijenog GO na površini elektrode i negativno nabijenih aniona $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ u otopini, zbog čega je otežana njihova difuzija do GC podloge koja je vodljiva i na kojoj bi bila moguća reakcija oksidacije. Osim što GO na površini elektrode predstavlja elektrostatsku barijeru između otopine i elektrode, on blokira prijenos elektrona jer nije vodljiv. Samim time onemogućava se elektrokemijska reakcija. Međutim, iz strujnih tranzijenata na slici 12 jasno je vidljivo da dolazi do nabijanja elektrokemijskog dvosloja i sinteze sloja vodljivog polimera na GC-GO elektrodi. Nabijanje dvosloja moguće je kroz pore GO-a odnosno na dijelu GC elektrode koja je u kontaktu s elektrolitom. S obzirom na to da je moguće provesti polimerizaciju na podlozi od GO-a, pretpostavlja se da su monomerni jedinice također dopremljene do površine elektrode kroz GO sloj. To je moguće jer je kod GO-a udaljenost među grafenskim listovima veća u odnosu na rGO. Osim toga, monomerna EDOT molekula nema naboj ili ima pozitivan naboj, te u ovom slučaju proces difuzije kroz sloj neće ometati odbojne sile.

3.5. Ugradnja GO-a u PEDOT kompozitni sloj

Da bi se dokazala prisutnost GO-a u kompozitnim PEDOT slojevima, uspoređeni su apsorpcijski spektri PEDOT/GO i PEDOT/GO/PSS slojeva pri potencijalu od 200 mV (slika 15a). Kod PEDOT/GO sloja postoji velika apsorpcija u rasponu valnih duljina od 300 do 400 nm koja odgovara prijelazima $\pi \rightarrow \pi^*$ u GO i posljedica je velike količine grafena u strukturi sloja. Kod PEDOT/GO/PSS sloja apsorpcija je slabije izražena i može se zaključiti da taj sloj ima manju količinu grafena nego PEDOT/GO. Očekivano, najmanja apsorpcija dobivena je za sloj PEDOT, jer je sinteza provedena iz otopine koja nije sadržavala GO. Iz rezultata je jasno da je GO ugrađen u slojeve vodljivih polimera koji su dobiveni iz otopine koja je sadržavala GO. Znatno veća količina GO-a ugrađena je u slučaju kad je sinteza provedena iz otopine čistog GO-a nego kad je sinteza provedena iz smjese PSS/GO.

Slika 15b prikazuje cikličke voltamogramе dobivene tijekom polarizacije PEDOT slojeva u rasponu potencijala od 0,0 do $-1,6 \text{ V}$, pri čemu je cilj bio utvrditi dolazi li do redukcije GO-a ugrađenog u PEDOT sloj.³² Usporedbom odziva za PEDOT/GO i PEDOT sloj vidljivo je da je porast struje pri $-1,6 \text{ V}$ značajniji kod PEDOT/GO sloja, odakle slijedi da je moguće reducirati GO ugrađen unutar PEDOT sloja. To ponašanje zabilježeno je samo za slojeve koji su sintetizirani bez prisutnosti PSS-a, što osigurava ugradnju veće količine GO-a. Očito je da u tom slučaju GO nije izoliran unutar PEDOT sloja, već stvara mrežu GO-a koja osigurava njegovu potpunu redukciju. Kad je PEDOT/GO ispitan na podlozi od GO-a, uočavaju se veće struje redukcije u odnosu na struje dobivene kod same GO podloge, što dodatno potvrđuje da je moguće reducirati GO ugrađen u PEDOT sloj. U slučaju PEDOT/GO/PSS sloja redukcija GO-a moguća je jedino uz podlogu (slika 13).



Slika 15 – a) Usporedba UV/Vis spektara različitih slojeva PEDOT kod potencijala 200 mV i b) ciklički voltamogrami zabilježeni tijekom polarizacije PEDOT slojeva pri rasponu potencijala od 0,0 do –1,6 V

Fig. 15 – UV/Vis spectra of different PEDOT layers at potential of 200 mV and b) cyclic voltammograms recorded during the polarisation of PEDOT layers at potential range from 0.0 to –1.6 V

4. Zaključak

Na temelju dobivenih rezultata jasno je da se sinteza PEDOT sloja iz otopine PSS koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ uspješno odvija pri potencijalu od 1,00 V. Pri tom potencijalu dobivena je najveća vrijednost struje u cikličkom voltamogramu te taj sloj pokazuje dobra pseudokapacitivna svojstva. Slojevi PEDOT pokazuju dobra kapacitivna svojstva ako je vrijeme sinteze kraće od 600 s. U ovom radu također je pokazano da je GO moguće ugraditi u strukturu vodljivog polimera ako se kao elektrolit pri polymerizaciji upotrebljava otopina PSS i GO. Ugradnja GO-a u sloj vodljivog polimera potvrđena je rezultatima UV/Vis spektrofotometrije. GO ugrađen u sloj vodljivog polimera moguće je reducirati metodom CA pri potencijalu $-1,4 \text{ V}$ u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl. Optimalno vrijeme redukcije je od 300 do 600 s. Proučavanjem utjecaja podloge na sintezu vodljivog polimera i redukciju GO-a zaključeno je da se visok stupanj redukcije postiže ako se sinteza polimera provodi na poroznim podlogama GO-a ili rGO-a. Uspješnost provedene redukcije GO-a potvrđena je porastom struje i povećanjem reverzibilnosti elektrokemijskog odziva polimernih slojeva. Konačno, postupak redukcije GO-a u sloju vodljivog polimera utječe na poboljšanje kapacitivnih svojstva materijala, što je važno za primjenu tog materijala u elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima energije.

ZAHVALA

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

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

A	– površina elektrode, cm^2 – electrode surface, cm^2
c	– koncentracija, mol dm^{-3} – concentration, mol dm^{-3}
CA	– kronoamperometrija – chronoamperometry
CMC	– kritična micelarna koncentracija – critical micelle concentration
CP	– kronopotencijometrija – chronopotentiometry
CV	– ciklička voltametrij – cyclic voltammetry
E	– potencijal elektrode, V – electrode potential, V
EDOT	– 3,4-etilendioksitiofen – 3,4-ethylenedioxythiophene
GC	– staklasti ugljik – glassy carbon
GO	– grafenov oksid – graphene oxide
I	– jakost struje, A – current intensity, A
ITO	– indij kositar oksid – indium tin oxide
PEDOT	– poli(3,4-etilendioksitiofen) – poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PSS	– poli(natrij 4-stirensulfonat) – poly(sodium 4-styrene sulfonate)
t	– vrijeme, s – time, s

- rGO – reducirani grafenov oksid
– reduced graphene oxide
- UV/Vis – ultraljubičasti i vidljivi dio spektra
– ultraviolet and visible spectra
- v – brzina promjene potencijala, mV s⁻¹
– scan rate, mV s⁻¹

References Literatura

1. L. L. Zhang, S. Zhao, X. N. Tian, X. S. Zhao, Layered graphene oxide nanostructures with sandwiched conducting polymers as supercapacitor electrodes, *Langmuir* **26** (2010) 17624–17628, doi: <https://doi.org/10.1021/la103413s>.
2. C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G. Z. Chen, Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Prog. Nat. Sci.* **18** (2008) 777–788, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.03.002>.
3. J. Zhang, X. S. Zhao, Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 5420–5426, doi: <https://doi.org/10.1021/jp211474e>.
4. D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petrić, M. Kraljić Roković, Tailoring polypyrrole supercapacitive properties by intercalation of graphene oxide within the layer, *Electrochim. Acta* **193** (2016) 311–320, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.055>.
5. K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, Pulse electrochemical incorporation of graphene oxide into polypyrrole films for supercapacitor electrode materials, *Electrochim. Acta* **137** (2014) 685–692, doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.083>.
6. S. Lehtimäki, M. Suominen, P. Damlin, S. Tuukkanen, C. Kvarnström, D. Lupo, Preparation of supercapacitors on flexible substrates with electrodeposited PEDOT/graphene composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 22137–22147, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05937>.
7. G. Ljubek, M. Kraljić Roković, Aktivni materijali koji se upotrebljavaju u superkondenzatorima, *Kem. Ind.* **68** (2019) 507–520, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.045>.
8. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 101–105, doi: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>.
9. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 155–158, doi: <https://doi.org/10.1039/B512799H>.
10. A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, *Langmuir* **19** (2003) 6050–6055, doi: <https://doi.org/10.1021/la026525h>.
11. H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 1987–1992, doi: <http://doi.org/10.1002/adfm.200900167>.
12. T. Lindfors, A. Österholm, J. Kauppila, M. Pesonen, Electrochemical reduction of graphene oxide in electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite films, *Electrochim. Acta* **110** (2013) 428–436, doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.070>.
13. K. I. Seo, I. J. Chung, Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter, *Polymer* **41** (2000) 4491–4499, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00670-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00670-9).
14. J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* **489** (2000) 17–27, doi: [http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00206-0](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00206-0).
15. E. Nasybulin, S. Wei, I. Kymissis, K. Levon, Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution, *Electrochim. Acta* **78** (2012) 638–643, doi: <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.083>.
16. N. Sakmeche, S. Aeyach, J.-J. Aaron, M. Jouini, J. C. Lacroix, P.-C. Lacaze, Improvement of the electrosynthesis and physicochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using a sodium dodecyl sulfate micellar aqueous medium, *Langmuir* **15** (1999) 2566–2574, doi: <https://doi.org/10.1021/la980909j>.
17. N. Sakmeche, J.-J. Aaron, S. Aeyach, P.-C. Lacaze, Usefulness of aqueous anionic micellar media for electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on iron, mild steel and aluminum, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1921–1931, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00417-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00417-X).
18. N. Sakmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeyach, M. Jouini, J. C. Lacroix, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, Application of sodium dodecylsulfate (SDS) micellar solution as an organized medium for electropolymerization of thiophene derivatives in water, *Synth. Met.* **84** (1997) 191–192, doi: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80708-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80708-4).
19. N. Sakmeche, J.-J. Aaron, M. Fall, S. Aeyach, M. Jouini, J. C. Lacroix, P.-C. Lacaze, Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes, *Chem. Commun.* **24** (1996) 2723–2724, doi: <https://doi.org/10.1039/cc9960002723>.
20. O. L. Gribkova, O. D. Iakobson, A. A. Nekrasov, V. A. Cabanova, V. A. Tverskoy, A. V. Vannikov, The influence of polyacid nature on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis and its spectroelectrochemical properties, *J. Solid State Electrochem.* **20** (2016) 2991–3001, doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3252-1>.
21. P. Sakunpongpitiporn, K. Phasuksom, N. Paradee, A. Sirivat, Facile synthesis of highly conductive PEDOT:PSS via surfactant templates, *RSC Adv.* **9** (2019) 6363–6378, doi: <https://doi.org/10.1039/C8RA08801B>.
22. Z. Mandić, Lj. Duić, F. Kovačiček, The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1389–1402, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00362-3).
23. M. Kraljić Roković, Lj. Duić, Electrochemical synthesis of poly(ortho-ethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solutions, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 6045–6050, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.052>.
24. X. Du, Z. Wang, Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1713–1717, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00143-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00143-9).
25. G. Ljubek, M. Kraljić Roković, One-step electrochemical synthesis of PEDOT based composites for supercapacitors application, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik* **38** (2023) 137–148, doi: <https://doi.org/10.17794/rgn.2023.1.12>.
26. Y. Cogotsi, R. M. Pennere, Energy storage in nanomaterials – capacitive, pseudocapacitive, or battery-like?, *ASC Nano*

- 12** (2018) 2081–2083, doi: <https://doi.org/10.1021/acsna-no.8b01914>.
27. I. V. Zozoulenko, A. Singh, S. Singh, V. Gueskine, X. Crispin, M. Berggren, Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT, *ASC Appl. Polym. Mater.* **1** (2018) 83–94, doi: <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00061>.
28. S. J. Gutić, D. Kozlica, F. Korać, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mitrić, V. M. Mirsky, S. V. Mentus, I. A. Pašti, Electrochemical tuning of capacitive response of graphene oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 22698–22709, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1806.00130>.
29. B. Karbowska, T. Rebiś, G. Milczarek, Electrode modified by reduced graphene oxide for monitoring of total thallium in grain products, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **15** (2018) 6–13, doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph15040653>.
30. M. Raić, D. Sačer, M. Kraljić Roković, Structural and capacitive properties of graphene obtained by a green method of graphene oxide reduction, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **33** (2019) 385–393, doi: <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2019.1609>.
31. V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, D. Križekar, Kinetics of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Redox Couple Reaction on Anodically Passivated $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, *Croat. Chem. Acta.* **70** (1997) 537–561.
32. D. Karačić, S. J. Gutić, B. Vasić, V. M. Mirsky, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I. A. Pašti, Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions—Restoration of conductivity, *Electrochim. Acta* **410** (2022) 140046, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140046>.

SUMMARY

Incorporation of Graphene Oxide into the Conductive Polymer Layer and Its Electrochemical Reduction

Gabrijela Ljubek,^{a*} Marijana Kraljić Roković,^{b*} and Hrvoje Trinki^b

The aim of this work was to prepare poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) layer and a PEDOT/graphene oxide (GO) composite layer by electrochemical polymerisation. The synthesis was carried out from an electrolyte containing 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in a solution of poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) or a mixture of PSS/GO. The results showed that PEDOT layer were successfully synthesised by applying a potential of 1.00 V during 600 s. It was concluded that the optimal concentration of PSS is 0.01 mol dm⁻³. The incorporation of GO in the polymer layers was proven by the UV/Vis spectroscopy. PEDOT/GO layer was polarised at the potential of –1.4 V in 0.1 mol dm⁻³ KCl solution to reduce GO within the polymer layer. The polarisation at negative potentials resulted in improved pseudocapacitive properties of the PEDOT layer, which proves the successful electrochemical reduction of GO. Obtained layers were characterised by cyclic voltammetry.

Keywords

Electropolymerisation, graphene oxide, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polyelectrolyte reduced graphene oxide

^a University of Zagreb Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Croatia

^b University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Received May 18, 2023

Accepted July 17, 2023