

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija Janačković

**PRIMENA ELEKTRODNIH MATERIJALA
NA BAZI POLIPIROLA U KONVERZIJI I
AKUMULACIJI ELEKTRIČNE
ENERGIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija Janačković

**APPLICATION OF POLYPYRROLE
BASED ELECTRODE MATERIALS IN
CONVERSION AND ACCUMULATION OF
ELECTRICAL ENERGY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Mentor:

dr Milica Gvozdrenović, vanredni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet

Univerzitet u Beogradu

Komisija:

dr Branimir Grgur, redovni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet

Univerzitet u Beogradu

dr Branimir Jugović, naučni savetnik

Institut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti

datum odbrane doktorske disertacije: _____

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Milici Gvozdenuć na pomoći i podršci tokom izrade i pisanja doktorske disertacije. Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Branimiru Grguru na neprocenjivim savetima, komentarima i pomoći u izradi disertacije. Kolegi dr Branimiru Jugoviću dugujem zahvalnost na korisnim savetima i sugestijama.

PRIMENA ELEKTRODNIH MATERIJALA NA BAZI POLIPIROLA U KONVERZIJI I AKUMULACIJI ELEKTRIČENE ENERGIJE

Rezime

Problematika ove doktorske disertacije izložena je u dve tematske celine. Prva je posvećena razmatranju elektrode na bazi elektrohemijski formiranog plipirola (PPY) kao elektrodnog materijala u konverziji energije, dok se druga celina odnosi na razmatranje elektrohemijski formirane elektrode na bazi PPY kao katodnog i anodnog materijala za primenu u akumulaciji električne energije na bazi vodenih rastvora elektrolita. Elektroda na bazi PPY formirana je anodnom oksidativnom polimerizacijom pirola na elektrodi od staklastog ugljenika u uslovima konstantne gustine struje (galvanostatski). Za potrebe razmatranja fotoelektrohemijskog ponašanja elektrode na bazi PPY, elektrohemijska sinteza je sprovedena u vodenom rastvoru elektrolita koji je sadržavao pored pirola natrijum-nitrat i azotnu kiselinu. Polimerizacija je ostvarena anodnom gustinom struje od $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ u trajanju od 3 h.

Za razmatranje PPY kao elektrodnog materijala u akumulaciji električne energije, elektrode na bazi PPY dobijene su iz vodenog rastvora $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl hlorovodonične kisline kada su razmatrane kao katode u sistemu Zn|PPY, dok je za razmatranje u sistemima PPY|PbO₂, odnosno PbSO₄|PPY korišćen vodeni elektrolit $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ H₂SO₄. Elektrohemijska polimerizacija je ostvarena u galvanostatskim uslovima, gustinom struje od 2 mA cm^{-2} u trajanju od 1 h i 0,3 h za sisteme PPY|PbO₂ i PbSO₄|PPY respektivno.

Za potrebe fotoelektrohemijskih eksperimentata formirane su elektrode na bazi bakar-sulfida, i PPY modifikovane bakar-sulfidom, korišćenjem postupka naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR). Kao rastvor katjonskog prekursora korišćen je vodeni rastvor $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ bakar(II) - nitrata, dok je za formiranje sulfida korišćen rastvor $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum - sulfida. Ispitana su fotoelektrohemijska svojstva elektrode od PPY, bakar-sulfida i PPY modifikovane bakar-sulfidom, u potenciostatskim uslovima u anodnoj i

katdnoj oblasti, u mraku i pri osvetljenju, u vodenom elektrolitu sastava $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaNO_3 i $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2S .

Ispitivane su elektrohemijske i električne karakteristike sistema Zn|PPY , PPY|PbO_2 i $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$. Utvrđeno je da Zn|PPY ćelija sa vodenim rastvorom elektrolita sastava $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NH_4Cl i $1,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ZnCl_2 , ima prosečan napon pražnjenja od $0,85 \text{ V}$ i specifični kapacitet pražnjenja od 52 mAh g^{-1} . PPY|PbO_2 ćelija sa vodenim rastvorom elektrolita sastava $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ima prosečni napon pražnjenja od $0,9 \text{ V}$ i specifični kapacitet pražnjenja od 88 mAh g^{-1} . Prosečan napon pražnjenja za $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$ ćeliju iznosio je $0,65 \text{ V}$, a specifični kapacitet pražnjenja 50 mAh g^{-1} . Specifična energija pražnjenja do radnog potencijala od $0,5 \text{ V}$, efikasnost iskorišćenja energije i specifična snaga su pomenjene na 45 mWh g^{-1} (56%), 326 mW g^{-1} za Zn|PPY ćeliju; 76 mWh g^{-1} (45%), 584 za PPY|PbO_2 ćeliju 37 mWh g^{-1} (51%), 574 mWh g^{-1} za $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$ ćeliju. Na osnovu ovih vrednosti pomenute ćelije su svrstane u tzv. superkapabaterije.

Ključne reči: elektrohemijska polimerizacija, polipirol, SILAR, fotoelektrohemijsko ponašanje, elektrohemijske ćelije, elektrohemijske i električne karakteristike

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

APPLICATION OF POLYPYRROLE BASED ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTRICAL ENERGY CONVERSION AND ACCUMULATION

Abstract

The problematics of this dissertation is dedicated to application of electrochemically formed polypyrrole as electrode material in conversion of electrical energy and cathodic and anodic material in systems for accumulation of electrical energy with aqueous electrolytes. In both cases PPY electrode was formed by electrochemical anodic polymerization of pyrrole monomer on glassy carbon electrode at constant current (galvanostatically). Depending on the further application, different composition of electrolytes was used, for PPY used in photoelectrochemical investigations, nitrate based electrolyte was used, while chloride based and sulfate based electrolytes were used for application of PPY as electrode material in electrochemical cells: Zn|PPY and PPY|PbO₂, PbSO₄|PPY respectively.

Copper-sulfate electrode and copper-sulfate modified PPY electrode were formed by SILAR process on glassy carbon and PPY electrochemically formed on glassy carbon electrode. Cationic precursor solution was 0.050 mol dm⁻³ copper (II) – nitrate, and 0.10 mol dm⁻³ sodium sulfide as a solution of anionic precursor. Photo electrochemical behavior of these electrodes was investigated at constant anodic and cathodic potentials in dark and under illumination in water electrolyte consisted of 0.5 mol dm⁻³ NaNO₃, 0.2 mol dm⁻³ thiourea and 0.025 mol dm⁻³ Na₂S.

Electrochemical and electrical characteristics of the cells based on PPY based electrode combined zinc, lead oxide and lead sulfate electrodes in aqueous based electrolyte were determined. Zn|PPY cell in which PPY based electrode served as cathode and zinc electrode as anode with electrolyte composed of 2.0 mol dm⁻³ NH₄Cl and 1.1 mol dm⁻³, exhibited the open circuit voltage of 1.3 V, average discharge voltage of 0.85 V and specific discharge capacity of 52 mAh g⁻¹. PPY|PbO₂ cell in which PPY based electrode was

anode and PbO_2 as cathode with electrolyte composed of $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ had the open circuit voltage of 1.5 V , average discharge voltage of 0.9 V , and specific discharge capacity of 88 mAh g^{-1} . $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$ cell with PPY cathode and lead sulfate anode with the same sulfate electrolyte had the open circuit voltage of 1.1 V , average discharge voltage of 0.65 V and specific discharge capacity of 50 mAh g^{-1} . The specific discharge energy to the useful discharge potentials of $\sim 0.5 \text{ V}$, charge-discharge energy efficiency, as well as specific power, were estimated to 45 mWh g^{-1} (56%), 326 mW g^{-1} for $\text{Zn}|\text{PPy}$ cell; 76 mWh g^{-1} (45%), 584 for $\text{PPY}|\text{PbO}_2$ cell, and 37 mWh g^{-1} (51%), 574 mWh g^{-1} for $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$ cell. Based on estimated specific energy and power, the investigated cells were classified as “supercapattery” type of electrochemical power sources.

Key words: electrochemical polymerization, polypyrrole, SILAR, photoelectrochemical behaviour, electrochemical cells, electrochemical and electrical properties.

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Chemical Engineering

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Polipirol	4
2.1.1. Provodljivost polipirola	4
2.1.2. Sinteza polipirola	10
2.1.2.1. Hemijska sinteza polipirola	11
2.1.2.2. Elektrohemijaska sinteza polipirola	14
2.2. Teorijska razmatranja i praktična primena fotoelektrohemijskih reakcija	19
2.2.1. Teorijski osnovi fotoelektrohemijskih reakcija	19
2.2.2. Praktični aspekti fotoelektrohemijskih reakcija	27
2.2.3. Korozija poluprovodničkih materijala	28
2.1.3.1. Zaštita od korozije sulfida metala u prisustvu polipirola	28
2.3. Dobijanje teško rastvorenih jedinjenja naizmeničnim postupcima jonske adsorpcije i reakcije	30
2.3.1. Teorijski aspekti postupka naizmenične jonske adsorpcije i reakcije	32
2.3.1.1. Sulfidi bakra dobijeni postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije	33
2.4. Polipirol kao elektrodni materijal u akumulaciji električne energije	35
3. EKSPERIMENTALNI DEO	41
3.1. Elektrode	41

3.1.1. Elektrode na bazi polipirola	42
3.1.1.1. Elektroda na bazi polipirola u konverziji električne energije	42
3.1.1.2. Elektroda na bazi polipirola kao materijal u akumulaciji električne energije	42
3.1.2. Elektrode na bazi bakar-sulfida i kompozita polipirola i bakar-sulfida	43
3.1.3. Elektrode na bazi olovo-oksida i olovo-sulfata	43
3.1.4. Elektrode od cinka i olova	43
3.2. Elektroliti	44
3.3. Eksperimentalne tehnike i postupci merenja	44
3.3.1. Galvanostatska tehnika	44
3.3.2. Ciklična voltometrija	45
3.3.3. Potenciostatska tehnika	45
3.3.4. Potenciodinamička tehnika	46
3.3.5. Postupak naizmenične jonske adsorpcije i reakcije	46
3.3.6. Planteov postupak za formiranje olovo-oksida i olovo-sulfata	46
3.3.7. Nelektrohemijska karakterizacija	47
3.4. Elektrohemijske ćelije	47
3.4.1. Elektrohemijske ćelije za sintezu	47
3.4.2. Elektrohemijske ćelije za karakterizaciju	48
3.5. Instrumentacija i blok sheme mernih sistema	49
4. REZULTATI I DISKUSIJA	52
4.1. Polipirol kao elektrodni materijal u konverziji energije	52
4.1.1. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija polipirola	52
4.1.2. Fotoelektrohemijska karakterizacija polipirola	56
4.1.3. Neelektrohemijska karakterizacija bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom	60
4.1.3. Elektrohemijska karakterizacija bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom	62
4.1.5. Fotoelektrohemijska karakterizacija bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom	65

4.1.5.1. Katodni potencijali	65
4.1.5.2. Anodni potencijali	68
4.1.6. Moguće reakcije prenosa naelektrisanja pri fotoelektrohemijskom reagovanju bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom	73
4.2. Polipirol kao elektrodni materijal u akumulaciji energije	78
4.2.1. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija elektrode na bazi polipirola u rastvoru hlorovodonične kiseline	78
4.2.2. Elektrohemijska karakterizacija sistema zink polipirol	82
4.2.3. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija elektrode na bazi polipirola dobijene iz vodenog rastvora sumporne kiseline	89
4.2.4. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija elektroda na bazi olovo-sulfata i olovo-oksida	90
4.2.5. Elektrohemijska karakterizacija ćelija polipirol olovo-oxid i olovo-sulfat polipirol	94
4.2.6. Ciklizacija sistema polipirol olovo-oxid	99
4.2.7. Ciklizacija sistema olovo-sulfat polipirol	102
4.2.8. Elektrohemijske i električne karakteristike ćelija zink polipirol, polipirol olovo-oxid i olovo-sulfat polipirol	104
5. ZAKLJUCI	109
6. LITERATURA	113
BIOGRAFIJA AUTORA	124
PRILOG 1	125
PRILOG 2	126
PRILOG 3	127

1. UVOD

Interesovanje za istraživanja u oblasti fotoelektrohemijske nije iznenađujuća jer razmatra praktičnu primenu solarne energije i njene konverzije, koja predstavlja jednu od najznačajnijih vidova obnovljivih izvora energije. Popularnost ove multidisciplinarnosti prouzrokovana je činjenicom da je, usled intenzivnog industrijskog rasta i emitovanja gasova staklene bašte koje su posledica upotrebe neobnovljivih izvora energije, došlo do alarmantne promene klime na zemlji [1,2,3].

U fotoelektrohemijskim sistemima elektrohemijske reakcije se odigravaju na poluprovodničkim elektrodama u kontaktu sa rastvorom elektrolita. Elektroni ili šupljine nastali osvetljavanjem poluprovodničkog materijala reaguju sa različitim vrstama prisutnim u elektrolitu prilikom čega dolazi do redukcije ili oksidacije. U većini fotoelektrohemijskih reakcija kao fotoaktivni materijali koriste se metalni oksidi, prvenstveno TiO_2 koji zbog širine zabranjene zone od ~ 3 eV apsorbuje svetlost samo u UV opsegu talasnih dužina, što čini svega 5 % od ukupne energije sunčevog zračenja. U ove svrhe mogu se koristiti i sulfidi metala koji su, iako apsorbuju sunčevo zračenje u široj oblasti, podložni intenzivnoj fotokoroziji što im smanjuje aktivnost [4]. Svetlosna energija može da se konvertuje u električnu u sistemima sa različitim fotoanodama [5,6,7,8,9] i u hemijsku energiju u sistemima za fotoelektrohemijsko dobijanje vodonika, kiseonika i praskavog gasa [10,11], u fotoelektrokatalitičkim ćelijama [12,13], simultanoj degradaciji organskih zagađivača i proizvodnji električne energije i sl.

Elektroprovodni polimeri (EPP) nalaze praktičnu primenu u aktivnoj zaštiti materijala od korozije. Mada je sam mehanizam zaštite nedovoljno objašnjen, smatra se da dolazi do snažnih elektronskih interakcija samog polimera i osnove koja se štiti. Od velikog broja elektroprovodnih polimera, polipirol (PPY) je zbog jednostavne sinteze, elektrohemijske aktivnosti u širokom opsegu pH, kao i zbog poluprovodničkih svojstava ispitivan i u zaštiti od korozije poluprovodničkih materijala na bazi sulfida metala i dobijeni su zadovoljavajući rezultati. Većina ovakvih sistema je dobijena kotaloženjem čestica poluprovodnika suspendovanih u rastvoru za elektrohemijsku polimerizaciju PPY. Kako ne postoje podaci o modifikaciji PPY sulfidima metala koji bi bili dobijeni jednostavnim postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (od eng. *Silar – Succesive ion layer adsorption and reaction*) [4,14], jedan od ciljeva ovog rada bilo je ispitivanje fotoelektrohemijskog ponašanja PPY modifikovanog bakar-sulfidom dobijenog postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije. Imajući u vidu da bakar-sulfid predstavlja idealni apsorber svetlosti koji je ekološki prihvatljiv, sa širinom zabranjene zone od 1,2 do 2 eV u zavisnosti od sastava, dok je modifikacija polipirolom primenjivana zbog loše korozione stabilnosti bakar-sulfida i kratkog života parova electron-šupljina [15].

Električnu energiju dobijenu fotoelektrohemijskom konverzijom je neophodno akumulirati da bi se omogućila potrošnja u nepovoljnim klimatskim uslovima. Akumulacija se najčešće ostvaruje u sekundarnim elektrohemijskim izvorima električne energije – akumulatorima.

Odlučujući faktori prilikom razvoja akumulatorskih sistema se baziraju na tzv. tri E kriterijumima, elaboriranih od strane Reučija (Rüetschi) i Beka (Beck). Tri E kriterijumi podrazumevaju: energiju (visok sadržaj energije po jedinici mase i zapremine), ekonomičnost (mala proizvodna cena, lako održavanje, dugotrajnost) i ekološku prihvatljivost (upotreba netoskičnih materijala, bezbednost pri radu, mala potrošnja energije za proizvodnju i korišćenje, mogućnost recikliranja) [16,17]. Sistemi zasnovani na EPP, metalima ili oksidima metala (Pb, PbO₂, NiOOH, Zn, Mg, Al) i vodenim rastvorima elektrolita mogu da zadovolje skoro u potpunosti ova tri kriterijuma. Imajući u vidu svojstvo revirzibilne oksidacije (dopovanje) i redukcije (dedopovanje), EPP se mogu razmatrati i kao katodni i kao anodni materijali za izradu elektroda primarnih i

sekundarnih elektrohemisjskih izvora električne energije na bazi vodenih rastvora elektrolita.

Najintenzivnije proučavan sistem, zasniva se na primeni polianilina (PANI) kao katodnog materijala spregnutog sa anodama od elektronegativnih materijala (najčešće cink). Iako poseduju zadovoljavajuće elektrohemijske karakteristike, ovi sistemi nisu komercijalizovani zbog degradacije katode na bazi PANI na potencijalima većim od 0,5 V, kao i zbog gubitka aktivnosti na $\text{pH} > 3$ [18]. Iako je PPY, za razliku od PANI aktivan i stabilan u širokom opsegu pH, sistemima baziranim na njegovoj primeni kao elektrodnog materijala sekundarnih elektrohemisjskih izvora električne energije nije posvećen značajan broj radova [19,20]. Stoga, je ovom radu razmotrena potencijalna primena PPY za izradu katodnih i anodnih materijala u sekundarnim izvorima električne energije na bazi vodenih rastvora elektrolita.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Polipirol

Polipirol (PPY), pored polianilina, predstavlja jedan od najznačajnijih elektroprovodnih polimera (EPP) iz grupe takozvanih “sintetičkih metala”. Ova grupa polimera se odlikuje postojanjem sistema konjugovanih dvostrukih veza u polimernom lancu. Svaka od jednostrukih veza sastoji se od σ veze koja je lokalizovana, dok se dvostruka veza pored σ veze sastoji i od slabije π veze. Elektroni koji pripadaju π vezi su pokretljivi i slobodno raspoređeni duž polimernog lanca. Postojanje konjugovanog sistema dvostrukih veza ipak nije dovoljno za postizanje makroskopske provodljivosti. Da bi polimer postao provodan neophodna oksidacije, ređe redukcija [21].

2.1.1. Provodljivost polipirola

Da bi polimer koji je zadovoljio uslov postojanja konjugovanog sistema dvostrukih veza postao provodan, neophodno je dopovanje [22]. Termin “dopovanje” preuzet je iz terminologije klasičnih neorganskih poluprovodnika, da bi se ukazalo da na ovaj način dolazi do postizanja provodljivosti. U slučaju EPP dopovanje se odnosi na

postupak koji se u svojoj suštini razlikuje od dopovanja klasičnih neorganskih provodnika. Dopanti EPP su joni koji se u polimerni lanac ubacuju u stehiometrijskoj količini sa ciljom da se polimernom lancu oduzmu elektroni (oksidacija) ili mnogo ređe dodaju elektroni (redukcija). Kada se vrši oksidativno dopovanje odnosno dopovanje anjonima, može se dapisati sledeća stehiometrijska jednačina[21,22]



gde je M monomer, A^- anjon kojim se vrši dopovanje i y stepen dopovanja. Dopovani EPP je so, a dopanti anjoni (oksidativno dopovanje), ređe katjoni (reduktivno dopovanje), za razliku od klasičnih neorganskih poluprovodnika čiji su dopanti elementi Vb ili IIIb grupe periodnog sistema prisutni u količinama od svega nekoliko ppm.

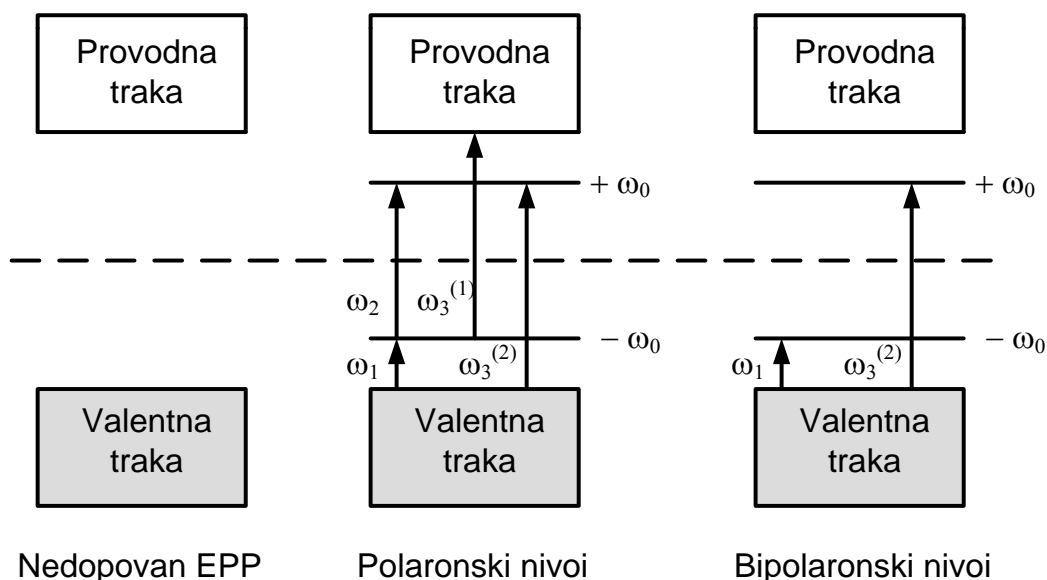
U jednačini (2.1) figuriše važna karakteristika EPP, tzv. stepen dopovanja koji se obeležava sa y, a predstavlja broj naelektrisanja anjona po monomernoj jedinici. Variranjem stepena dopovanja, varira se i provodljivost EPP, tako da se ona može da podešava u opsegu od skoro deset vrednosti veličina [21].

Kako je za dopovanje EPP potrebna velika količina jona, struktura polaznog nedopovanog i neprovođenog polimera je ovim postupkom promenjena, pa mnoga svojstva EPP u velikoj meri zavise od vrste i količine dopanata.

Da li će materijal biti provodan zavisi od njegove elektronske strukture. Kada dođe do preklapanja atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale, tako da preklapanjem n atomskih, nastaje n molekulskih orbitala. Polovina od nastalih molekulskih orbitala ima višu, a polovina nižu energiju. Kada se preklopi jako veliki broj atomskih orbitala nastaje elektronske trake između kojih su pozicionirane tzv. zabranjene zone koje predstavljaju mesta u kojima elektroni ne mogu da postoje. Valentni elektroni u materijalu zauzimaju valentnu traku ili LUMO orbitala (od eng: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), a nepopunjena traka koja se nalazi na višoj energiji i u kojoj se ne nalaze elektroni naziva se provodna traka ili HOMO orbitala (od eng: highest occupied molecular orbital, HOMO). Provodljivost materijala

zavisi od toga u kojoj je meri popunjena valentna traka i kolika je energija zabranjene zone.

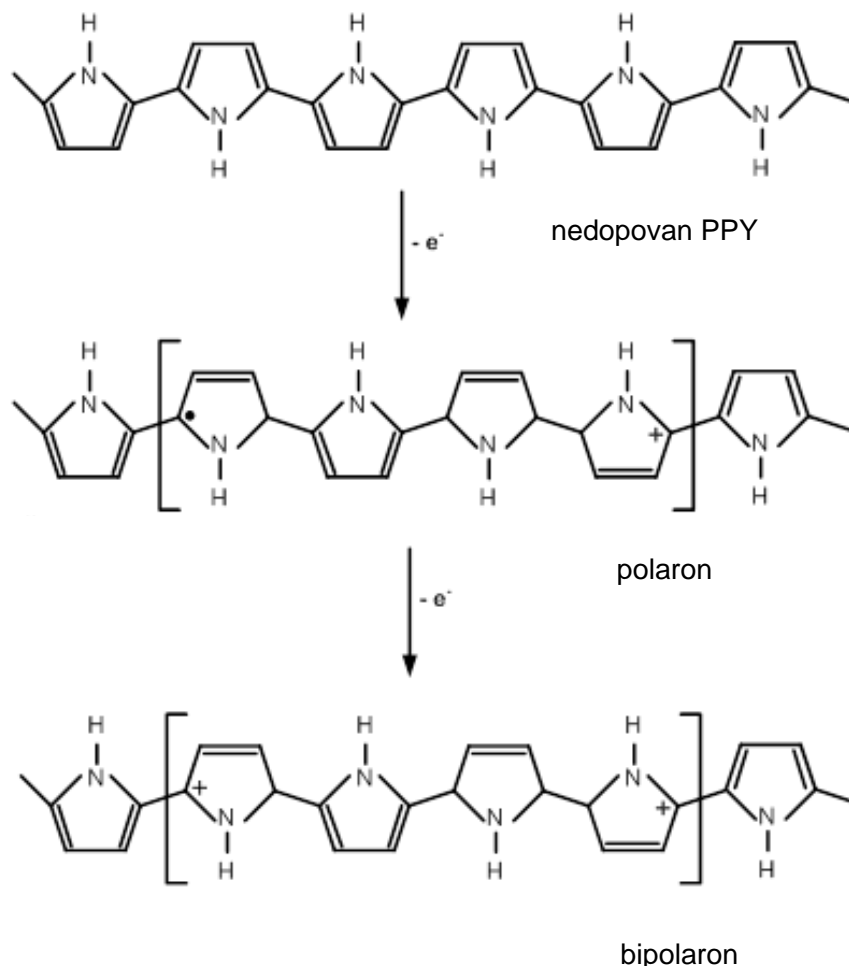
Provodljivost EPP se interpretira na uobičajen način korišćenjem termina polaron i bipolaron [23,24,25] Polaron je u slučaju EPP katojon-radikal, dok je bipolaron polaron iz koga je “oduzet” njegov katjonski nespareni elektron [21]. Kada se polimer dopuje u okviru zabranjene zone pozicionirane između valentne i provodne trake pojavljuju se lokalizovana stanja koja se posledica formiranja bipolarono i polarona u kojima elektroni mogu da se ubace. Na Slici 2.1. prikazana je elektronska struktura nedopovanog polimera i polarona i bipolarona [21].



Slika 2.1. Elektronski energetski nivoi u EPP [21].

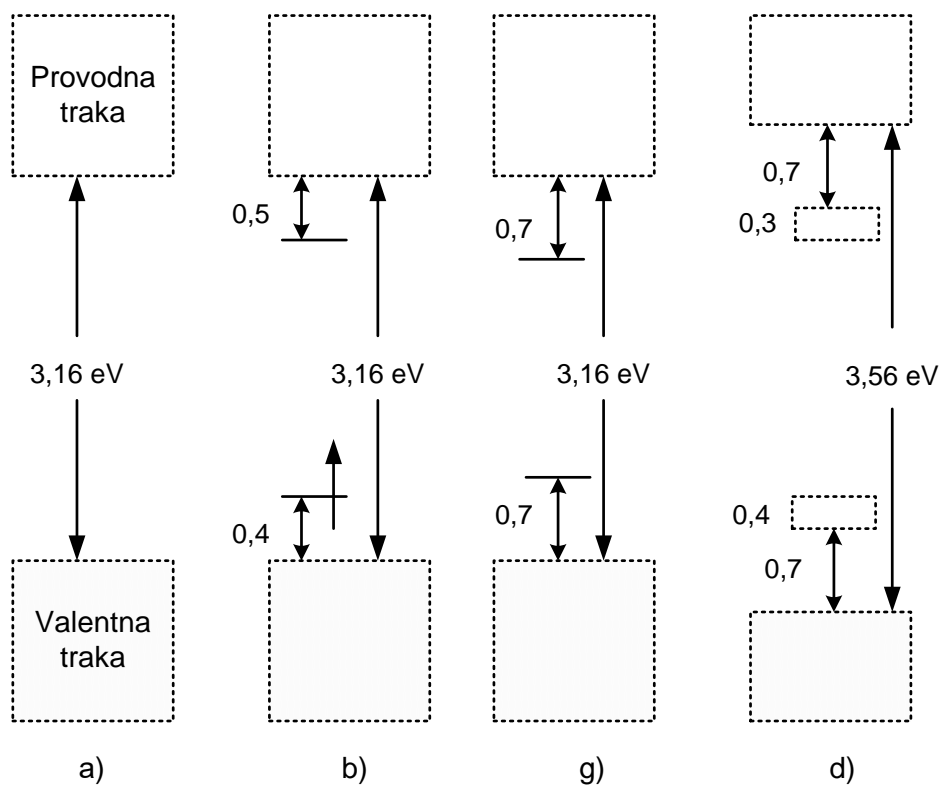
Prilikom nastanka polarona ili bipolarona dolazi do nastanka dva lokalizovana energetska nivoa vezujućeg i razvezujućeg koji se formiraju simetrično u odnosu na centar zabranjene zone $\pm \omega$. Polaronu koji nosi pozitivno naelektrisanje odgovaraju tri prelaza unutar zabranjene zone, a pozitivnom bipolaronu dva prelaza [21].

Ako se razmatra PPY u nedopovanom stanju koji je izolator, onda njegova struktura odgovara situaciji prikazanoj na slici 2.2. (gore), kada dođe do dopovanja anjonima, dolazi do promene u strukturi, gubirak elektrona usled oksidacije kompenzovan je negativnim naelektrisanjem anjona. Na ovaj način formirano je stanje polarona, kao što je to prikazano na Slici 2.2. (sredina) sa nesparenim spinom i pozitivnim naelektrisanjem. Daljom oksidacijom dolazi do gubitka još jednog elektrona i formiranja bipolarona, prikazno na slici 2.2. (dole) koji nema spin, polaron se prema literaturi prostire preko četiri molekulske jedinice [21].



Slika 2.2. Struktura PPY: gore-nedopovan PPY, sredina-polaron i dole-bipolaron.

Biopolaron nema spin a kako napreduje oksidacija dolazi do preklapanja energetskih nivoa bipolarona i formiranja međutrake, kao što je to dato shematski na slici 2.3. [21,24,25]



Slika 2.3. Shema energetskih nivoa: a) nedopovani PPY, b) polaron, c) bipolaron i d) bipolaronske trake u potpuno dopovanom PPY.

Kada se postigne maksimalni stepen dopovanja koji za PPY iznosi oko 30% [21], dolazi do preklapanja bipolaronskih nivoa i formiranja bipolaronskih traka što odgovara situaciji d) na slici 1.3. , tako da su prenosioci naelektrisanja u visoko provodnom PPY molekulske vrste bez spina. Dobro je poznato da je električna provodljivost materijala u vezi sa količinom prenosioca naelektrisanja i njihovom

pokretljivošću. U PPY može se postići visoka koncentracija prenosioca naelektrisanja od 10^{21} do 10^{23} po cm^3 , što su vrednosti za četiri do pet redova veličina veće u odnosu na neorganske poluprovodne materijale, ali je zbog ograničenosti pokretljivosti naelektrisanja u PPY koja je posledica defekata u strukturi polimernog lanca. Ovi defekti vode smanjenju preklapanja π orbitala i remete planarnost i linearnost molekulske strukture PPY, pa je samim tim i provodljivost manja od očekivane. Postpolimerizacionim tretmanima moguće je postići provodljivosti PPY reda veličine 10^3 Scm^{-1} [21].

U literaturi postoje radovi posvećeni razmatranju elektronske strukture PPY prvenstveno iznosom zabranjene zone, ipak ne postoje usaglašeni stavovi po pitanju položaja HUMO i LUMO orbitala u odnosu na apsolutnu skalu. Na osnovu podataka iz literature usvojene su vrednosti iznosa energije HUMO i LUMO kao i energije zabranjene zone, E_g [26,27,28,29,30], kao što je to predstavljeno u tabeli 2.1

Tabela 2.1. Usvojene vrednosti energija HOMO i LUMO orbitala polipirola [26,27,28, 29,30].

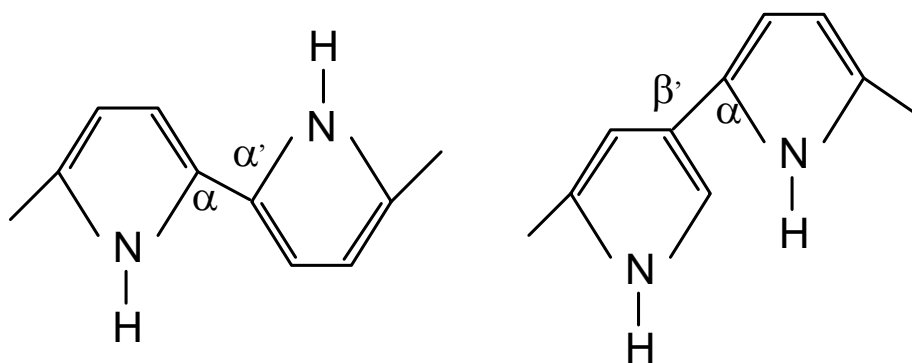
Stanje PPY	HOMO / eV	LUMO / eV	E_g / eV
Dedopovan	5.0	2.45	2.55
Dopovan	5.0	3.3	1.7

2.1.2. Sinteza polipirola

Koji će od postupaka sinteze EPP biti izabran zavisi od namene i potencijalne praktične primene željenog polimera. EPP se mogu dobiti i hemijskim i elektrohemijskim postupcima, a činjenica da je oksidacija, ređe redukcija, nepohodna za postizanje makroskopske električne provodljivosti, podrazumeva polimerizaciju koja će slediti mehanizam oksidativne radikalne polimerizacije [21,22].

Kada je u pitanju hemijska sinteza PPY taj postupak je poznat još od 1916 [31,32] kada je bilo pokazano da spontanom polimerizacijom pirola na vazduhu dolazi do formiranja pirolskog crnog. Kasnije, sedamdesetih godina 20. veka uočeno je da je moguće formirati polipirol u obliku provodnog crnog praha elektrohemijskom polimerizacijom pirola.

Struktura makromolekula PPY sastoji se od α - α' lanaca, uzastopno rotiranih za 180° koji daju jednodimenzionalnu strukturu makromolekula. Kroz ovakvu strukturu prikazanu na Slici 2.4.a) mogu da prođu lanci α - β' što stvara dvodimenzionalnu strukturu makromolekula, kao što je to dato na slici 2.4. b) [31,33 34]



Slika 2.4. Struktura lanaca PPY, levo- jednodimenzionalna i desno- dvodimenzionalna.

2.1.2.1. Hemijska sinteza polipirola

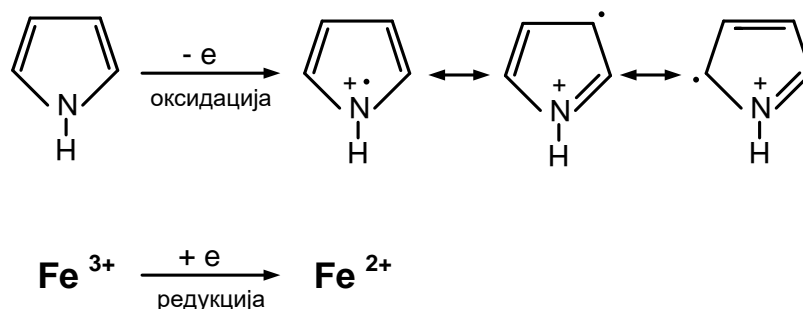
Hemijska sinteza PPY se uobičajeno primenjuje kada se želi dobiti veća količina EPP, pa je kao takva poželjna za praktičnu primenu. Načini izvođenja hemijske polimerizacije se najčešće klasifikuju na homogene i heterogene postupke, u zavisnosti od toga u kakvoj se sredini odvijaju [35]. Polimerizacije u heterogenoj sredini se dalje mogu podeliti na taložne, suspenzione, disperzione i emulzione [21]. Za sintezu EPP posebno su značajne taložne polimerizacije, a njih karakteriše izdvajanje polimera kao nove faze koja se dešava nakon postizanja kritičnog stepena konverzije monomera, dok je sredina u kojoj se odvija polimerizacija takva da se u njoj dobro rastvara monomer i inicijator (oksidaciono sredstvo) polimerizacije, ali ne i željeni EPP [35]. Hemijska sinteza polipirola se uspešno može sprovesti u širokom opsegu pH vrednosti, a mogu se koristiti vodeni i nevodeni rastvori.

Polimerizacija pirola odvija se sledeći mehanizam oksidativne radikalne polimerizacije. To znači da će u prisustvu oksidacionih sredstava, tzv. inicijatora polimerizacije doći do započinjanja polimerizacije stvaranjem reaktivne čestice katjon-radikala [22]. Radikalna polimerizacija je složena hemijska reakcija čiji je mehanizam sačinjen od sledećih stupnjeva (elementarnih reakcija) [21,22]

1. formiranje slopodnih radikala
2. otpočinjanje lančane reakcije nastajanjem monomer-radikala u reakciji iniciranja
3. reakcije propagacije lanca tokom kojih dolazi do adicije novih monomera na monomer-radikale i makro-radikala
4. terminacija rasta ili prekid rasta makro-radikala i zaustavljanje lančane reakcije i nastajanje polimera

Tokom redoks iniciranog nastajanja katjon-radikala pirola, pirol gubi elektron i oksiduje

se dok se oksidaciono sredstvo redukuje prema jednačini datoj shematski na slici 2.5.



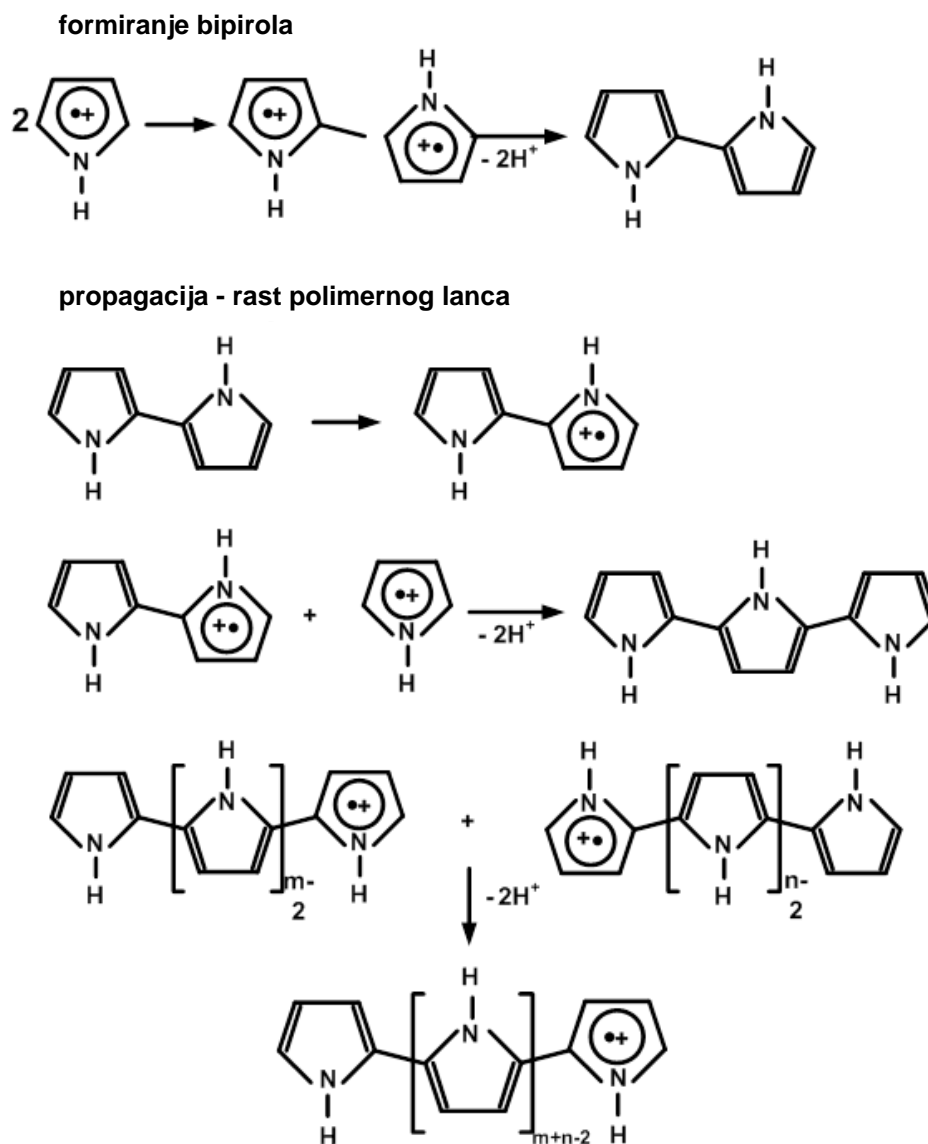
Slika 2.5. Shematski prikaz nastajanja katjon-radikala [21].

Kao inicijatori koriste se brojna oksidaciona sredstva, ali je svakako najzastupljenija hemijska polimerizacija pirola sprimenom FeCl_3 [21,32] kao što je to prikazano na slici 2.5. Da bi se oksidovala jedna monomerna jedinica, ukoliko se koristi jednoelektrosnko oksidaciono sredstvo, potrebna su dva elektrona, dok je 1/3 elektrona potrebna za oksidativno dopovanje, na taj način se postiže da je jedan jednovalentni jon, (u slučaju situacije na slici 2.5 hloridni) prisutan da svakoj trećoj monomernoj jedinici pirola, čime se ostvaruje maksimalni stepen dopovanja od 33% [21].

Pored FeCl_3 mogu da se koriste brojna oksidaciona sredstva, znajući da je monomer pirola vrlo lako oksidovati. Izbor oksidacionog sredstva ima uticaj na morfologiju i provodljivost nastalog PPY. Pokazano je da rastvarač u kome se polimerizacija odvija takođe ima značajnu uticaj prvenstveno na provodljivost nastalog PPY. Polimerizacija u vodenom rastvoru uz dodatak alkohola i primenu FeCl_3 kao oksidacionog sredstva vodi polimeru značajno veće provodljivosti i u odnosu na polimer koji se dobija iz ostalih, organskih rastvaračaka, kao što su: acetonitril, tetrahidrofur, hloroform, benzen [21].

Nakon nastajanja radikal katjona doći će do kuplovanja dva radikal katjona koji će se deprotonovati i povratiti aromatsku strukturu čime nastaje bipirol. Postojanje bipirola je potvrđeno u literaturi [36] Formirani bi-pirol se dalje oksiduje i nastaje novi radikal-katjon koji podleže daljem kuplovanju. Polimerni lanac raste tako što se dalje

odvijaju reakcije oksidacije, kuplovanja i deprotonovanja, čime nastaju oligomeri i konačno željeni polimer, kao što je to prikazano na slici 2.6.



Slika 2.6. Shematski prikaz mehanizma hemijske polimerizacije pirola [21].

Imajući u vidu da je potencijal na kome se oksiduju oligomeri manji od potencijala na kom se oksiduje monomer, kuplovanje se odvija između oligomernih radikal katjona pre nego između primarnog, tj, monomernog radikal katjona i drugog primarnog radikal katjona. Kako raste polimerni lanac u jednom momentu će dužina lanca biti tolika da rastvarač više neće moći da ga rastvori, pa će PPY početi da se taloži. Smatra se da je stupanj terminacije poslediva nukleofilnog zaustavljanja rasta lanca PPY [37].

Kao što je već bilo reči, PPY dobijen hemijskim postupkom najčešće je u obliku praha. Pokazano je da izbor uslova polimerizacije može voditi dobijanju tankih filmova PPY na različitim materijalima, plastici, staklu, polietilenu, polistirenu, poliamidu i raznim vrstama tekstilnih materijala [21].

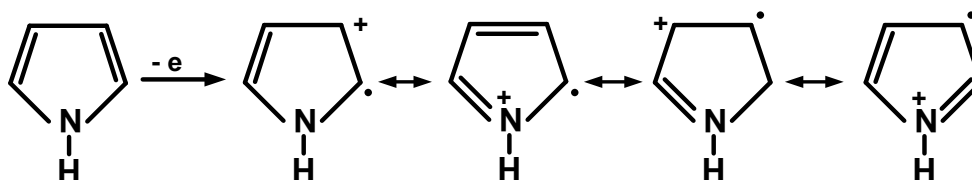
2.1.2.2. Elektrohemijaska sinteza polipirola

Prvobitno, za sintezu EPP korišćeni su hemijski postupci, ali pošto su istraživanja u ovoj oblasti postala intenzivna i vremenom ustanovljen mehanizam polimerizacije koji je, kao što je u prethodnom tekstu bilo reči, podrazumevao oksidativnu radikalnu polimerizaciju, logično se nametala elektrohemijaska sinteza kao mogući postupak dobijanja EPP [22,32].

Elektrohemijaska sinteza EPP predviđa oksidaciju monomera istovremeno sa propagacijom polimernog lanca na anodi (ukoliko je u pitanju oksidativna polimerizacija), retko katodi. Na ovaj način je izbegnuta upotreba oksidacionog sredstva, imajući u vidu da se oksidacijom odvijaju nametanjem "pozitivnog" potencijala ili struje. Pošto nema oksidacionog sredstva, dobijeni EPP je veće čistoće. Tokom elektrohemijske polimerizacije, zbog potrebe za zadovoljenjem elektroneutralnosti, istovremeno sa izgradnjom lanca polimera dolazi do dopovanja anjonima koji kompenzuju pozitivno naelektrisanje na anodi [21]. Primenom elektrohemijaskog postupka dobijanja EPP dobija se željeni materijal direktno u obliku filma na anodi, čija

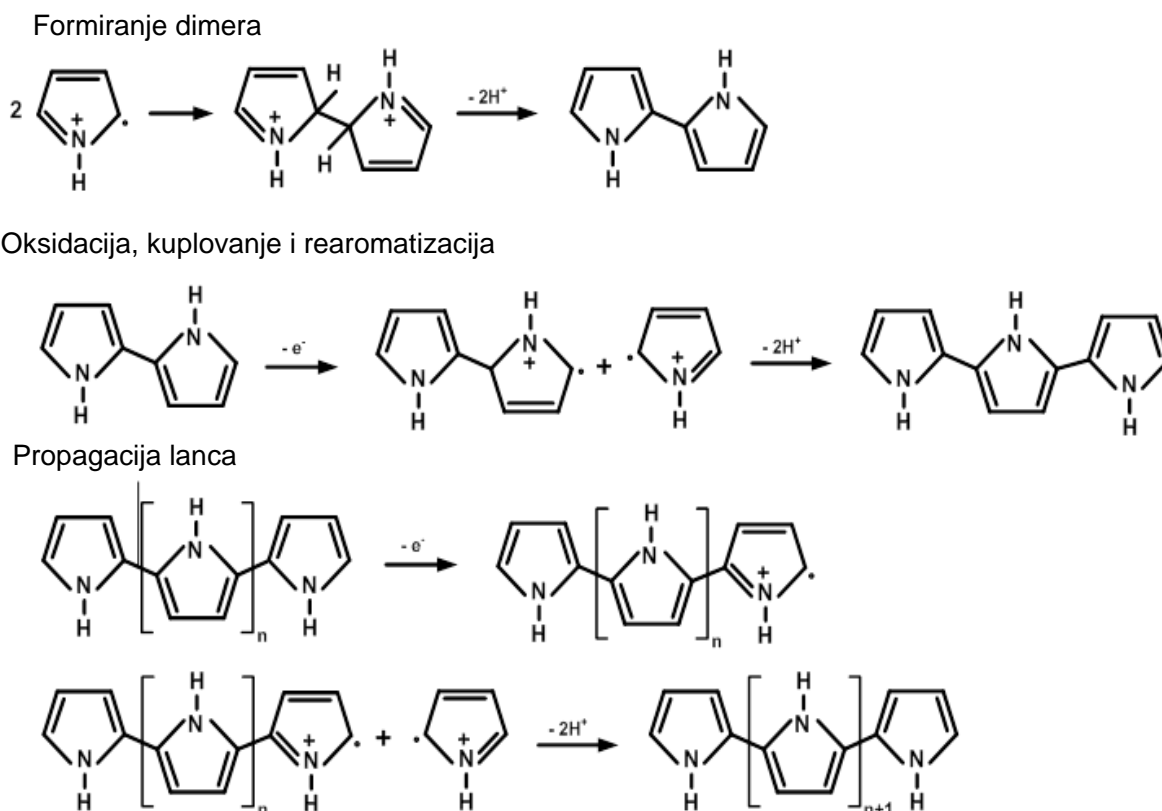
se debljina i provodljivost mogu menjati, variranjem uslova elektrohemisjske sinteze [21]. Mehanizam elektrohemisjske polimerizacije ima velike sličnosti sa mehanizmom hemijske polimerizacije. Tako da je opšte prihvaćeno stanovište o stvaranju primarnog radikal katjona tokom oksidacije monomera na anodi, kao prvog stupnja u mehanizmu [32]. Primarni radikal katjon je čestica od čije reaktivnosti će zavisiti tok elektrohemisjske polimerizacije. Preterano reaktivni radikal katjon će stupati u reakciju sa vrstama koje se nalaze u elektrolitu ili će neselektivno napadati monomere u položajima koji neće voditi nastavku polimerizacije. Suprotno, nereaktivni primarni radikal katjon može da difuzijom napusti elektrodnu površinu pre nego što bude oksidovan tako da će izostati taloženje filma EPP. Slično hemijskoj sintezi po formiranju radikal katjona odvija se stupanj u kome se primarni radikal katjoni kupluju što nakon deprotonovanja i rearomatizacije dovodi do formiranja dimera [21,32,37]. Do rasta filma EPP dolazi daljom oksidacijom. Potrebna je relativno velika koncentracija radikal katjona u blizini elektrode jer je potrebno ostvariti efikasno kuplovanje radikala i rast lanca polimera kako bi se željeni EPP formirao na površini elektrode. Ako ovaj uslov ne bi bio zadovoljen može se desiti da radikal katjoni, odnosno nastali dimeri difunduju od elektrode. Kada je na elektrodi formiran film EPP, dalji rast polimera odvija se na tom filmu, pa je potencijal potreban za oksidaciju monomera veći u odnosu na potencijal formiranja polimera na filmu polimera, odnosno na tzv. modifikovanoj elektrodi.

Kao što je već napomenuto, prvi stupanj u mehanizmu elektrohemisjske sinteze PPY je oksidacija monomera u jednoelektronskoj razmeni i nastajanje primarnog katjon radikala pirola kao što je to prikazano na slici 2.7 [21].



Slika 2.7. Nastajanje primaranog katjon radikala [21].

Kao što može da se vidi na slici 2.7. postoji delokalizacija nesparenog elektrona i pozitivnog naelektrisanja, a do kuplovanja radikala će doći u orto položaju, jer su kvantno mehanička izračunavanja pokazala da je u tom položaju najveća gustina spina. Dalja reakcija se odvija u skladu sa shematski datim mehanizmom na Slici 2.8 [21].



Slika 2.8. Mehanizam elektrohemijske sinteze PPY [21].

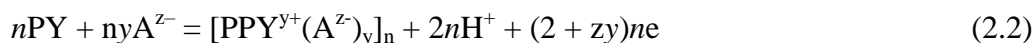
Kada se dva primarna katjon radikala kupuju dolazi do formiranja dimera koji je pozitivno naelektrisan, a pošto postojanje pozitivnog naelektrisanja tj dva protona narušava konjugaciju, doći će do deprotonovanja i formiranja neutralnog dimera. U literaturi se mogu naći i alternativni mehanizmi a jedan od njih predviđa da nastali katjon radikal napada molekul pirola dajući novi katjon radikal, međutim ovaj

mehanizam nije prihvaćen jer postoji snažno odbijanje katjon radikala, pa se smatra da je drugi stupanj u mehanizmu elektrohemijske polimerizacije pirola stvaranje dimera [21]. Nastali dimer podleže daljoj oksidaciji na anodi i opet dolazi do formiranja katjon radikala koji ima duži lanac u odnosu na monomerni katjon radikal, pa je njegovo formiranje lakše. U stupnjevima koji slede dolazi do kuplovanja katjon radikala dimera i primarnih katjon radikala a kako napreduje polimerizacija do kuplovanja oligomernih katjon radikala i primarnih katjon radikala uz deporotonizaciju i rearomatizaciju. Poznato je da je gustina spina najveća u orto položaju ali kako dolazi do rasta konjugovanog sistema gustina spina se širi, pa može doći do kuplovanja i u drugim položajima što ima za posledicu granjanje polimernog lanca.

Način zaustavljanja polimerizacije, odnosno stupanj terminacije nije još uvek rasvetljen. U većini literaturnih navoda referira se na reakciju sa molekulima vode koja bi mogla da bude reakcija terminacije. Polimerni lanac PPY dobijen u postupku elektrohemijske sinteze je pozitivno naelektrisan, a ovo pozitivno naelektrisanje je raspoređeno na svakoj trećoj ili četvrtoj jedinici pirola. Pozitivno naelektrisanje je kompenzovano anjonima koji su poreklom iz elektrolita u kome je sinteza vršena. Tokom nastajanja PPY elektrohemijском sintezom dolazi do opadanja pH vrednosti elektrolita zbog eliminacije protona tokom rearomatizacije.

Stehiometrija elektrohemijske sinteze i dopovanja polipirola

Elektrohemijска polimerizacija pirola i nastajanje polipirola se odvija u skladu sa jednačinom [38]:



gde je y stepen dopovanja, dok je z, naelektrisanje anjona, A^{z-} .

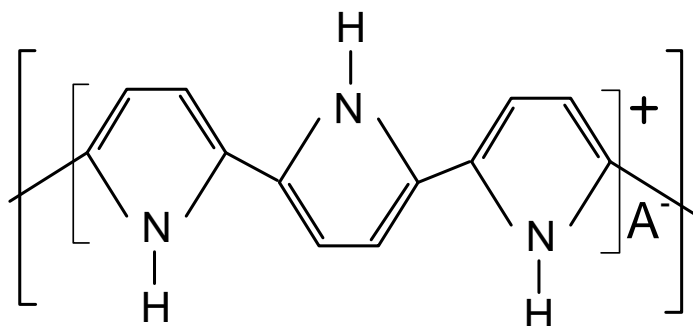
Elektrohemijска polimerizacija pirola ima stehiometriju $(2 + zy)$ što odgovara naelektrisanju od 2,07 do 2,6 F po molu pirola [39]. $2 F mol^{-1}$ se odnosi na proces

polimerizacije, dok se ostatak naelektrisanja odnosi na ugradnju tj. dopovanje kontra-jonima, odnosno na njihovu ugradnju u polimerni film.

Kada se formirani polipirol koji je dedopovan elektrohemijski dopuje anjonima iz elektrolita, što se dešava prilikom funkcionisanja elektrohemijskih sekundarnih izvora električne energije na bazi polipirola, tada se može napisati sledeća jednačina: anja anjonima:



Stepen dopovanja, y, uglavnom može da se kreće u okviru vrednosti od 0 do 0,33, gde 0 odgovara dedopovanom, a 0,33 potpuno dopovanom PPY [39]. Maksimalna vrednost stepena dopovanja od 0,33 odgovara situaciji u kojoj jedan anjon dopuje tri monomera u jedinici polimernog lanca, što je shematski dato na slici 2.9.



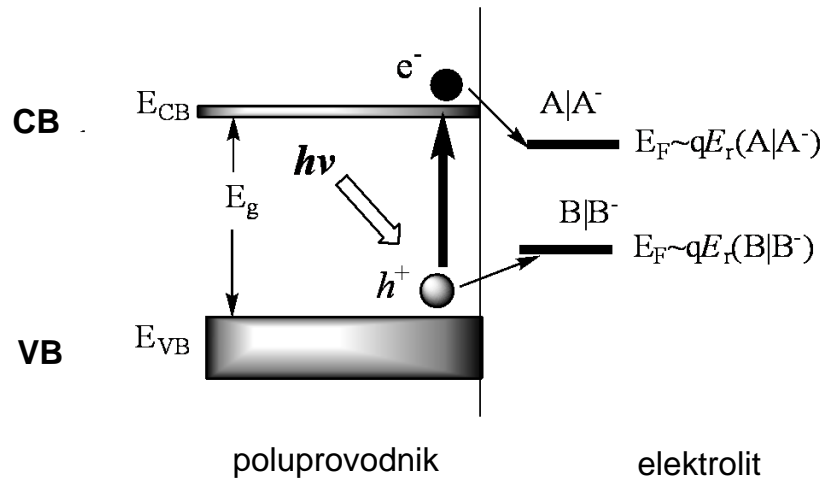
Slika 2.9. Shematski prikaz jediničnog motiva PPY u dopovanom stanju.

2.2. Teorijska razmatranja i praktična primena fotoelektrohemijskih reakcija

Fotoelektrohemijske reakcije uključuju učešće generisanih parova elektrona ili šupljina koji nastaju fotoeksitacijom elektrona sa energetske nižeg, valentnog nivoa, na viši provodni nivo usled interakcije sa fotonom. U teorijskom i praktičnom smislu fotoelektrohemijske reakcije dobijaju sve više na značaju, imajući u vidu energetske potrebe čovečanstva. Energija sunčevog zračenja je verovatno najznačajniji vid tzv. alternativnih oblika energije stoga čija se konverzija zasniva upravo na principima fotoelektrohemijske. Pred konverzije u fotoelektrohemijskim ćelijama, fotoelektrohemijske reakcije nalaze primenu u razlaganju vode uz istovremenu razgradnju organskih zagađujućih materija, kao u fotokatalitičkim reakcijama [40].

2.2.1. Teorijski osnovi fotoelektrohemijskih reakcija

Kada dođe do interakcije fotona koji ima energiju $h\nu$ sa elektronom iz poluprovodničkog materijala, tj. do fotoeksitacije elektrona, doći će do generisanja parova elektrona (e^-) ili šupljina (h^+) prilikom čega se elektron sa nižeg valentnog (VB od eng. Valence bond) prebacuje na viši provodni nivo (CB, od eng. Conducting bond), na način koji je shematski dat na slici 2.10. [40].



Slika 2.10. Shematski prikaz fotoeksitacije elektrona u poluprovodničkom materijalu [40].

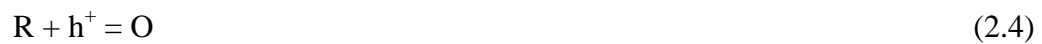
Energija koju elektron ovom prilikom treba da poseduje kako bi savladao energetska barijeru, koja se zove širina procepa ili širina zabranjene zone E_g , a za tipične poluprovodnike iznosi od 0.5 do ~ 4 eV ($1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$) [41.42], u tabeli 2.2. prikazane su vrednosti iznosa energije zabranjene zone za najproučavanije poluprovodničke materijale [40].

Tabela 2.2. Energija zabranjenje zone nekih poluprovodničkih materijala [40].

poluprovodnik	simbol	E_g / eV	poluprovodnik	simbol	E_g / eV
Silicijum	Si	1,12	Kadmijum-telurid	CdTe	1,49
Germanijum	Ge	0,67	Cink-selenid	ZnSe	2,7
Selen	Se	1,74	Cink-sulfid	ZnS	3,5-3,9
Telur	Te	1,33	Cink-telurid	ZnTe	2,25
Bor-fosfid	BP	2,0	Olovo-selenid	PbSe	0,27
Bor-arsenid	BAs	1,5	Olovo-sulfid	PbS	0,37
Aluminijum-fosfid	AlP	2,45	Olovo-telurid	PbTe	0,32
Aluminijum-arsenid	AlAs	2,16	Kalaj-sulfid	SnS ₂	2,2
Aluminijum-antimonid	AlSb	1,6	Kalaj-dioksid	SnO ₂	3,7
Galijum-fosfid	GaF	2,26	Titanijum-dioksid (anatas)	TiO ₂	3,2
Galijum-arsenid	GaAs	1,43	Titanijum-dioksid (rutil)	TiO ₂	3,02
Galijum-selenid	GaSe	2,1	Titanijum-dioksid (brukit)	TiO ₂	2,96
Kalaj-dioksid	SnO ₂	3,7	Bakar(I)-oksid	Cu ₂ O	2,17
Indijum-fosfid	InP	1,35	Bakar(I)-sulfid	Cu ₂ S	1,2
Indijum-arsenid	AnAs	0,36	Bakar(II)-oksid	CuO	1,2
Kadmijum-selenid	CdSe	1,74	Bakar-indijum-selenid	CuInSe ₂	1,0
Kadmijum-sulfid	CdS	2,42	Srebro-sulfid	Ag ₂ S	0,91

Kada nastanu fotoelektrini ili šupljine oni mogu da stupe u reakciju sa redoks parom iz rastvora elektrolita tako što će prskočiti na Fermijev nivo, E_F i tada se odigrava fotoelektrohemijska reakcija kao heterogena hemijska reakcija na granici dodira faza poluprovodnik/elektrolit. Ova fotoelektrohemijska reakcija zavisice od toga koji je tip poluprovodničkog materijala.

Ukoliko se razmatra n-tip poluprovodnika, kod koji su šupljine dominantni prenosioci naelektrisanja, doći će do oksidacije redukovane vrste, R generisanim šupljinama u skladu sa [40,43]:



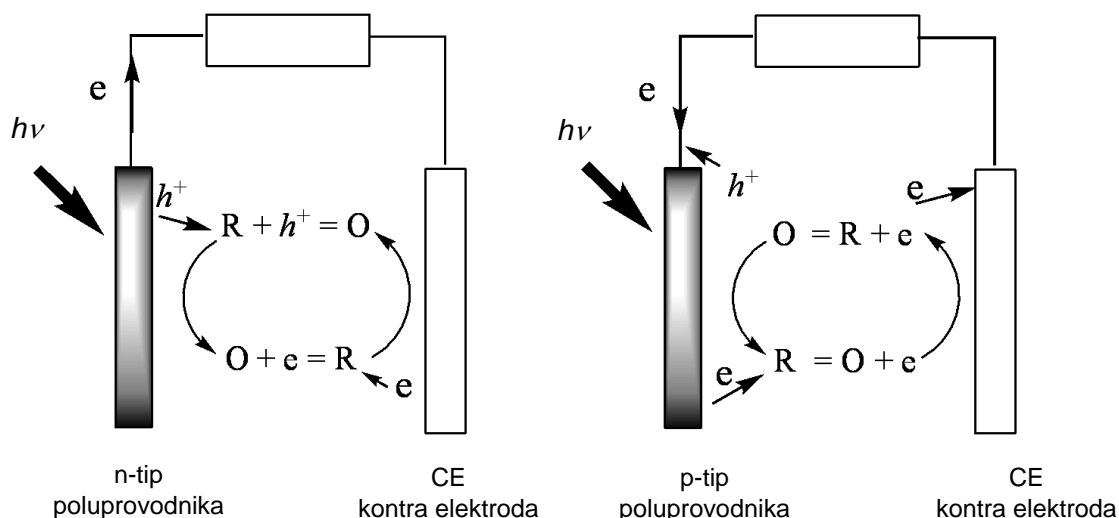
na kontra elektodi elektrohemijskog sprega doći će do regenerisane redukovane vrste R u oksidovanu vrstu, O elektronima sa kontra elektrode.

Kada se razmatra p-tip poluprovodnika, kod kojih su dominantni prenosioci naelektrisanja elektroni, doći će do redukcije oksidovane vrste generisanim elektronima:



dok će se nastale šupljine rekombinovati u poluprovodniku elektronima poreklom sa kontra elektrode koji nastaju tokom regenerisanja redukovane vrste do oksidovane.

Na slici 2.11 shematski je dat tok naelektrisanja u spregu poluprovodnika n i p tipa i odgovarajuće kontra elektrode.

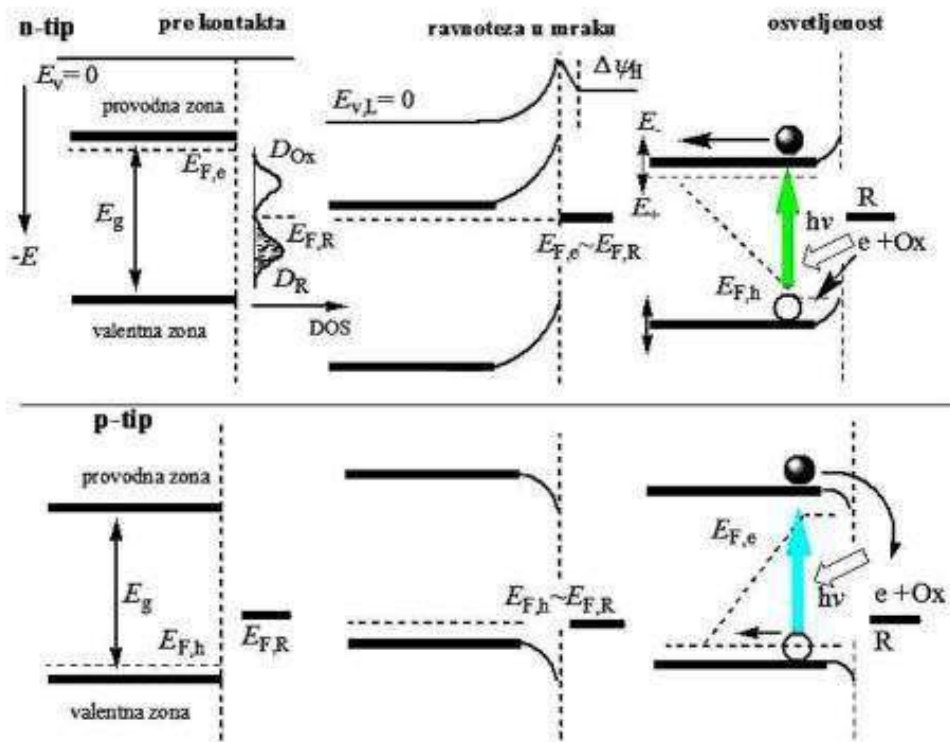


Slika 2.11. Tok elektrona i šupljina u poluprovodniku, levo n-tipa i desno p-tipa [40].

Položaj Fermijevog nivoa poluprovodnika zavisi od toga koji su dominantni prenosioci naelektrisanja. U poluprovodniku n-tipa Fermijev nivo nalazi se bliže provodnoj zoni, a u slučaju p-tipa on je bliži valentnoj zoni. Kada dođe do kontakta poluprovodnika i elektrolita Fermijevi nivoi će se „poravnjavati“ (od eng. alignment) usled prisustva redoks para u elektrolitu. Imajući u vidu da su redoks reakcije vrlo brze, Fermijevi nivoi u poluprovodniku će se „poravnjavati“, pa dolazi do pomeranja odnosno poravnjavanja energija valentne i provodne zone poluprovodnika (od eng. band alignment), ali i do lokalne promene položaja nulte energije vakuuma [40,95] .

Kada se poluprovodnik osvetli, usled interakcije sa energijom fotona, elektron iz poluprovodničkog materijala će se pobuditi i preći u energetski više stanje a za sobom ostaviti šupljinu, tada kažemo da su nastali parovi elektron-šupljina, $e - h$. U slučaju poluprovodnika n-tipa elektron, poreklom iz redoks para, reagovalaće sa šupljinom nastalom u valentnoj zoni poluprovodnika. U slučaju poluprovodnika p-tipa, elektron pobuđen na provodnu zonu poluprovodnika „preskočiće“ na redoks par i izvršiti negovu redukciju. Na slici 2.12. prikazana je shema Fermijevih nivoa poluprovodničkih

materijala pre kontakta sa elektrolitom i nakon kontakta sa elektrolitom u mraku i pri osvetljavanju [40].



Slika 2.12. Shema energetske zone i Fermijevih nivoa n i p tipa poluprovodnika pre i nakon kontakta sa elektrolitom [40].

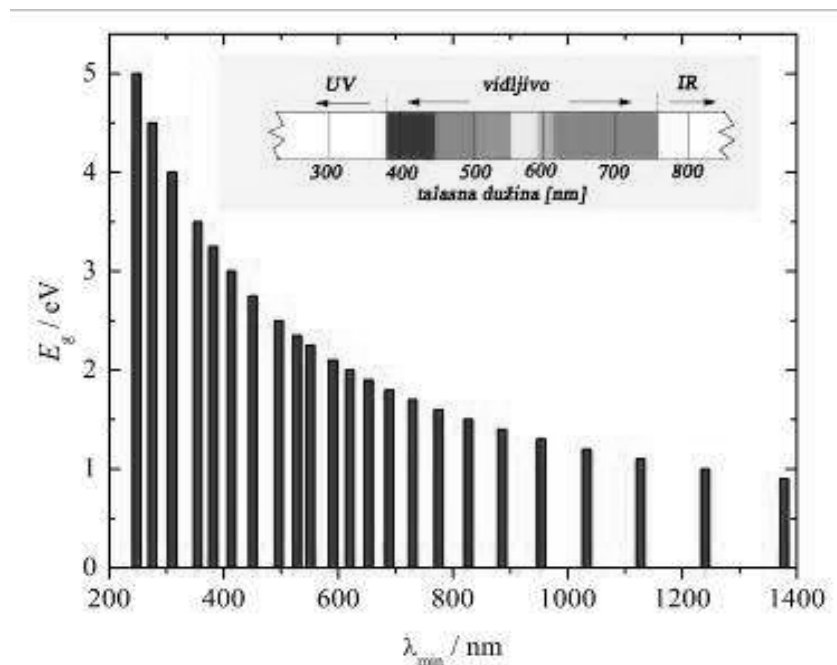
Da bi došlo do pobuđivanja elektrona na višu provodnu zonu poluprovodnika foton mora imati dovoljno energije, E_f , čiji iznos mora biti jednak ili veći od energije energetske barije, tj. energije zabranjene zone, E_g , veza između ovih energija data je Plank-Ajnštajnovom jednačinom (Planck–Einstein):

$$E_f - E_g = h\nu_{\min} = \frac{h}{c\lambda_{\min}} \quad (2.6)$$

gde je ν frekvencija, λ talasna dužina svetlosti a c brzina svetlosti. Ova jednačina se uvrštavanjem brzine svetlosti i preračunom energije na eV može izraziti kao:

$$E_g (\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_{\text{min}} (\text{nm})} \quad (2.7)$$

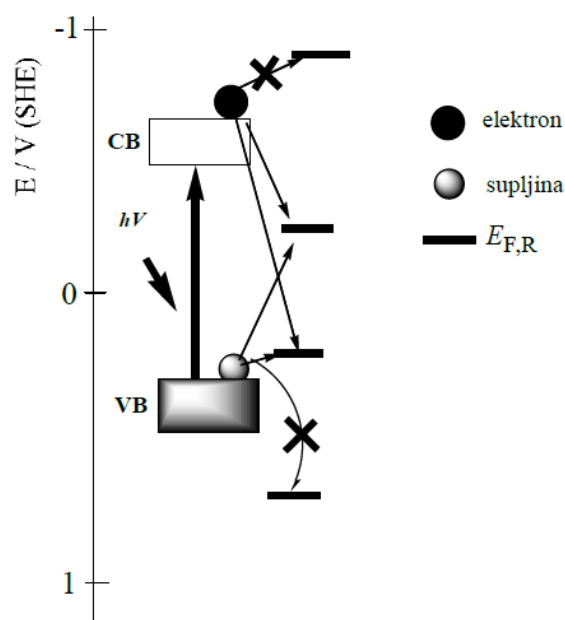
Na osnovu jednačine 2.7 kao in a osnovu podataka iz tabele 2, može se proceniti iznos minimalne talasne dužine svetlosti koja je potrebna za pobuđivanje elektrona u poluprovodničkom materijalu. Na osnovu iznosa energije energetske barijere može se proceniti minimalna talasna dužina koja je potrebna za eksitaciju i vrednost uporediti sa iznosom talasnih dužina spektra elektromagnetnog zračenja, kao što je to dato na slici 2.13.



Slika 2.13. Zavisnost energije energetske barijere od talasne dužine potrebne za fotoeksitaciju [40].

Na osnovu slike 2.12 zaključuje se da su poluprovodnici čija je energetska barijera od 1,65 do 3,25 eV aktivni u vidljivom delu spektra elektromagnetnog zračenja.

Nisu svi prelazi elektrona i šupljina dozvoljeni. Nakon fotoeksitacije, pobuđeni elektron, tzv. fotoelektron može da izvrši preskok na Fermijev nivo redoksa (redukcija) kada on ima vrednost potencijala koji je manji od potencijala provodne zone. Sa druge strane, šupljina može da preskoči na Fermijev nivo redoksa (oksidacija) koji ima veći potencijal od potencijala valentne zone u skladu sa shemom na slici 2.14.[40].



Slika 2.14. Shematski prikaz dozvoljenih i zabranjenih prelaza fotoelektrona i šupljina nastalih eksitacijom elektrona u poluprovodničkom materijalu fotonom [40].

U fotoelektrohemiji se potencijal redoks para izjednačava sa njegovim Fermijevim nivoom, dok je njegova veza data na skali standardne vodonične elektrode SHE (od eng. standard hydrogen electrode) i apsolutne vakuumske skale data preko [44,45]:

$$E_{F,R} = -eE(\text{abs}) = -eE_r(\text{SHE}) - 4,44 \pm 0,02 \quad (\text{u eV}) \quad (2.8)$$

Vrednost od 0,44 eV se odnosi na energiju izlaznog rada elektrona iz SHE. Kada se koristi druga referentna elektroda, vrednosti je potrebno preračunati.

Pored iznosa energije potrebne za eksitaciju elektrona u poluprovodničkom materijalu, za odigravanje fotoelektrohemijskih reakcija važan položaj valentne i provodne zone, odnosno njihova energija.

2.2.2. Praktični aspekti fotoelektrohemijskih reakcija

Fotoelektrohemijske reakcije su primenjivane u tzv. fotoelektrohemijskim ćelijama koje služe za konverziju svetlosne energije u električnu energiju. U literaturi se mogu naći radovi koji su uglavnom posvećeni fotonaponskim regenerativnim ćelijama, najčešće su proučavane fotonaponske ćelije aktivirane bojom (od eng. dye sensitized solar cell) i ćelije aktivirane kvantnim česticama (od eng. quantum dots sensitized solar cell). Princip rada se ovih ćelija je isti fotoksidacija i formiranje para elektron-šupljina se odigrava se odigrava na modifikovanim elektrodama. U slučaju ćelija aktiviranim bojom fotoanoda na bazi titan-dioksida se presvlači bojom čime se ostvaruje bolja apsorpcija u širom opsegu talasnih dužina i energetski povoljniji elektronski prelazi, dok je u slučaju ćelije aktivirane kvantnim česticama, modifikacija ostvarena kvantnim česticama na bazi sulfida metala.

Moguća praktična primena fotoelektrohemijskih reakcija je i fotoelektrohemijskim gorivnim galvanskim ćelijama, kojima se fotoelektrohemijski generišu vodonik i kiseonik.

2.2.3. Korozija poluprovodničkih materijala

Veoma rasprostranjeni materijali koji se koriste u fotoelektrohemijkim ćelijama bazirani su na primeni sulfida metala sa bazi polisulfidnim elektrolitima. Problem praktične primene sulfida metala je pojava tzv. fotokorozije koja je posledica nagomilavanja šupljina odnosno njihove samooksidacije kada u elektrolitu ne postoji materijal tzv. akceptor šupljina[46].

Pri konaktu sa vodenim rastvorom, sulfidi metala će se u anodnoj reakciji fotokorozije oksidovati do elementarnog sumpora i do jona metala u skladu sa jednačinom [47].



U slučaju sulfida metala koji imaju malu energiju energetske barijera, kao što su: olovo-sulfid, gvožđe-sulfid, bakar(I)-sulfid, bakar(II)-sulfid, šupljine su prisutne i u mraku, pa po istoj reakciji dolazi do fotokorozije. Usled nagomilavanja sumpora na anodi doći će do pada fotoaktivnosti.

2.1.3.1. Zaštita od korozije sulfida metala u prisustvu polipirola

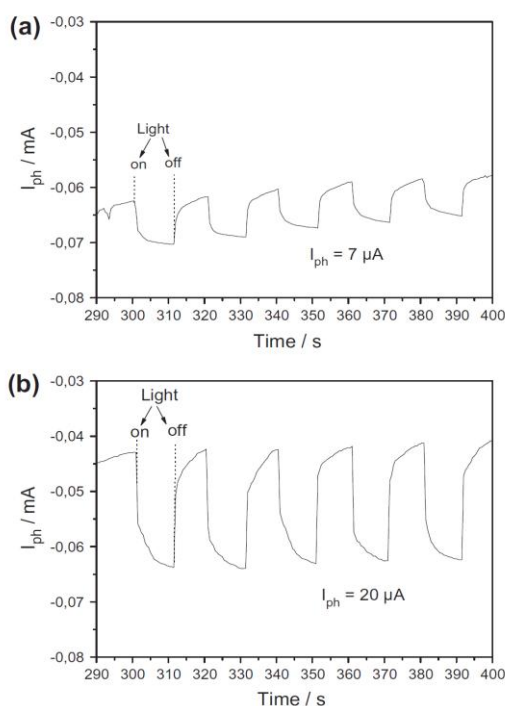
Jedan od bitnih praktičnih aspekata elektroprovodnih polimera je zaštita metala i legura od korzije. U tom smislu, najintenzivnije proučavani materijali su polianilin (PANI) i polipirol (PPY). [48,49]. Imajući u vidu da PPY, za razliku od PANI poseduje elektrohemijsku aktivnost i u alkalnim vodenim rastvorima [21], nije čudo što ispitivana mogućnost primene PPY za zaštitu sulfida metala od korozije [51,52,53,54,55].

U literaturi postoje navodi da polipirol u prisustvu katalizatora na bazi soli prelaznih metala može da u velikoj meri poboljša foto stabilnost n-tipa poluprovodnika na bazi kadmijum-sulfida tokom reakcije izdvijanja kiseonika pri osvetljenju [50]. Takođe je ustanovljeno da brzina fotokorozije kadmijum-telurida može biti umanjena u prisustvu prevlake na bazi PPY u vodenom rastvoru na bazi polijodida [51]

U literaturi za formiranje kompozita PPY i poluprovodničkog materijala je ostvareno taloženjem čestica poluprovodnika u PPY koji se dobija elektrohemijском oksidativnom polimerizacijom pirola iz vodenog rastvora elektrolita [52,53,54,55]

Na osnovu ovakvog metoda u nekoliko radova je ispitivano fotoelektrohemijsko ponašanje kompozita na bazi polipirola i različitih poluprovodnika.

Kada je za kodepoziciju kompozita PPY i kadmijum-sulfida korišćena tehnika ciklične voltametrije iz vodenog rastvora litijum-perhlorata pokazano je da je pri osvetljavanju, fotoodziv ove kompozitne elektrode bio tri puta veći o odnosu na čist PPY na katodnim potencijalima [52], kao što može da se vidi sa slike 2.15.



Slika 2.15. Poređenje fotoodziva Pt/PPy a) i Pt/(PPy-CdS) b) pri osvetljavanju na katodnom poencijalu prema referenci [52].

Slični rezultati dobijeni su i fotoodzivu kompozita PPY i indijum-fosfida [53] .

Takođe je poređeno fotoelektrohemijsko ponašanje polikristalne elektrode bizmut-sulfida, PPY i kompozita PPY i bizmut-sulfida, gde je pokazano da uvođenje nanostrukturiranih čestica bizmut-sulfida u značajnoj meri dovodi do smanjenja fotokorozije što se objašnjava sprečavanjem nagomilavanja šupljina [54].

Slični rezultati su potvrđeni i u slučaju kompozita PPY i galijum-arsenida. Isti autori su ispitivali i formiranje p-n spoja dobijenog kodepozicijom polipirola i galijum-arsenida [55].

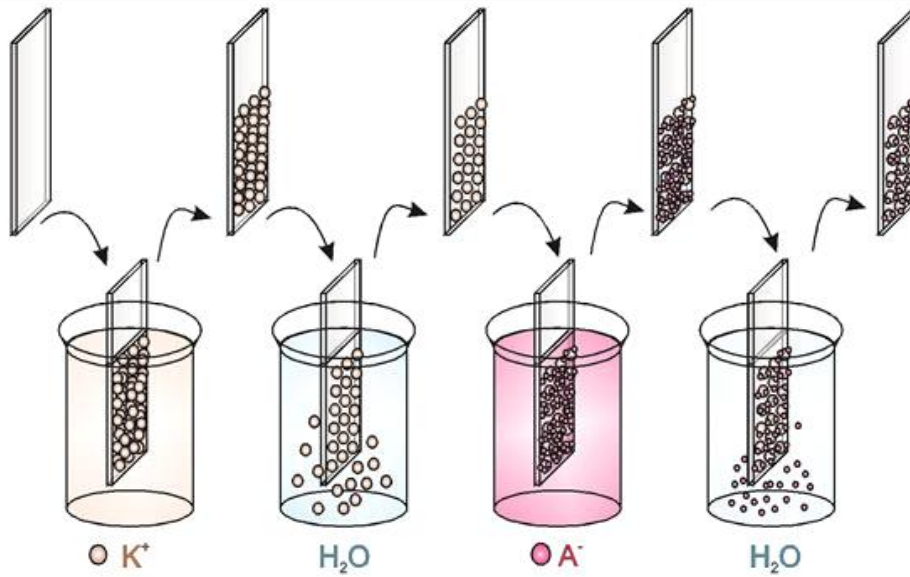
2.3. Dobijanje teško rastvorenih jedinjenja naizmeničnim postupcima jonske adsorpcije i reakcije

Postupak naizmenične jonske adsorpcije i reakcije, tzv. SILAR postupak (od eng. Successive ionic layer adsorption and reaction) je postupak pogodan za dobijanje filmova različitih materijala u obliku tankih filmova na velikom broju podloga [4,14, 56]. Ovaj postupak je veoma jednostavan u eksperimentalnom smislu, izvodljiv na podlogama od provodnih, neprovodnih, poluprovodničkih materijala i sl, a pogodan je i za dobijanje filmova na velikim površinama substrata. Ovim postupkom moguće je dobiti filmove praktično svakog teško rastvornog jedinjenja birajući sastave rastvora, nije potrebno vakumirati pošto postupak ne zahteva veliku čistoću substata i rastvora, željana debljina filma može se postići izborom broja ciklusa adsorpcije i reakcije, ne postoje restrikcije u pogledu vrste i veličine podloge a proces se odvija na sobnoj temperaturi.

SILAR postupak podrazumeva četiri faze, kao što je to prikazano na slici 2.16:

- adsorpcija metalnih jona
- prvo ispiranje
- reakcija (formiranje teško rastvornog jedinjenja) sa anojonima
- drugo ispiranje

Ove faze naizmenično se ponavljaju u zavisnosti od potrebne debljine filma.



Slika 2.16. Dobijanje prevlaka postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR) [56].

2.3.1. Teorijski aspekti postupka naizmenične jonske adsorpcije i reakcije

Kao što je već napomenuto SILAR postupak se sastoji iz dve faze, adsorpcije jona metala, ispiranja i reakcije metalnih jona sa anjonima i ponovnog ispiranja. Proces adsorpcije u SILAR postupku odvija se na granici dodira faza tečno/čvrsto. Sam postupak formiranja teško rastvornog jedinjenja, bilo kovalentnog, bilo jonskog, tipa K_kA_a odvija se heterogenom hemijskom reakcijom na granici čvrsta faza rastvor, između adsorbovanih katjona poreklom iz prvog rastvora i anjona iz drugog rastvora, u skladu sa jednačinom [56]:



gde važi:

$$ak = bq = b'q' \quad (2.11)$$

gde je: K, katjon (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ itd.); k, broj katjona; a, naelektrisanje katjona; X, jon u katjonskom prekursoru koji ima negativno naelektrisanje (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^{3-} i sl.); q broj X u katjonskom prekursoru, b naelektrisanje jona X; b', broj Y (katjon koji je povezan sa anjonom koji će nagraditi reško rastvorno jedinjenje) u anjonskom rastvoru, q', naelektrisanje jona Y; A, anjon (O^{2-} , Se^{2-} , S^{2-} , Te^{2-} ..).

Kao što je već napomenuto, u SILAR postupku smenjuju se postupak adsorpcije, ispiranja, reakcije i drugog ispiranja. Tokom adsorpcije katjoni prisutni u prekursorskom katjonskom rastvoru adsorbuju se na podlozi formirajući Helmholtzov električni dvojni sloj (Helmholtz). Ovaj sloj sastoji od dva sloja prvog, pozitivno naelektrisanog unutrašnjeg sloja, u kome su smešteni katjoni i drugog negativno naelektrisanog, spoljašnjeg sloja, koga čine anjoni iz prekursorskog rastvora. U

narednoj fazi u kojoj se vrši ispiranje, višak jona se ispira iz dvojnog sloja i ostaju samo specifično adsorbovani katjoni. U trećoj fazi „reakcije“, anjoni iz rastvora anjonskog prekursora formiraju sa adsorbovanim katjonima teško rastvorno, željeno, jedinjenje. Konačno, u drugom ispiranju, višak neproreagovanih jona i eventualni sporedni proizvodi se uklanjaju. Višestrukim ponavljanjem ovih faza dobija se željena debljina prevlake. Teorijski posmatrano, maksimalna debljina filma koji se u jednom ciklusu taloži trebalo bi da odgovara jednom monosloju. Brzina stvaranja, odnosno rasta filma teško rastvornog jedinjenja se određuje tako što se izmerena debljina filma podeli brojem ciklusa SILAR postupka [56]. Ostali parametri koji imaju uticaj na rast i kvalitet filma teško rastvornog jedinjenja uključuju pH vrednost prekursorskih rastvora, koncentraciju jona u rastvorima, vremena izlaganja prekursorskim rastvorima, kao i vremena ispiranja.

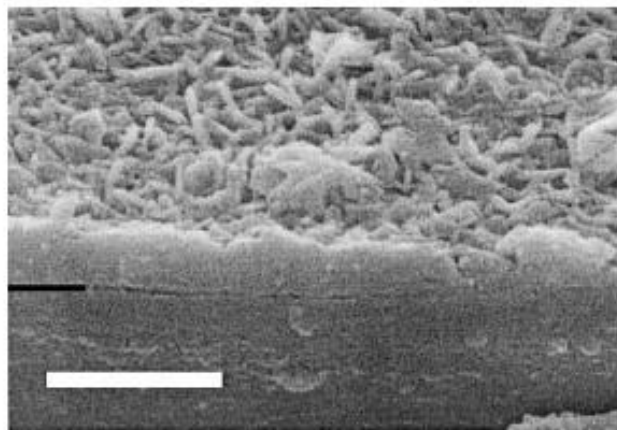
2.3.1.1. Sulfidi bakra dobijeni postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije

Sulfidi bakra, Cu_xS postaju popularni šezdesetih godina prošlog veka kada je predstavljena solarna ćelija na bazi kadmijum-sulfida i bakar-sulfida. Sulfidi bakra su praktično „idealni“ za primenu u solarnim ćelijama kao poluprovodnici p tipa, sa širinom energetske barijere u oblasti od 1,2 do 2,5 eV i električnom provodljivošću od 0,07 do $2400 \Omega^{-1}cm$ zavisi od vrednosti x iz Cu_xS koje varira od 2 do 1,8 [56].

Postoji pet stabilnih faza bakar-sulfida: CuS, kovelit; $Cu_{1,7}S$, anilit; $Cu_{1,8}S$, digenit; $Cu_{1,95}S$, djurteit i Cu_2S , halkozit. Sulfidi imaju različite kristalne strukture koje zavise od x.

Pored primene u konverziji sunčeve energije, sulfidi bakra su primenjivi i u fototermalnoj konverziji energije, kao mikrotalasni štitovi i prevlake za kontrolu sunčevog zračenja. U literaturi postoje navodi vezani za primenu SILAR postupka za depoziciju sulfida bakra [56,57,58]. Filmovi bakar-sulfida dobijeni SILAR postupkom

iz rastvora bakar (II) – acetate, kao katjonskog prekursora i natrijum-sulfida kao anjonskog prekursora, dati su na slici 2.17. [56,57]. Kao što se vidi sa slike 2.17, SILAR postupak omogućava dobijanje homogenog gustog filma bakar-sulfida.



Slika 2.17. Skenirajuća mikroskopija filma bakar-sulfida dobijenog SILAR postupkom [57].

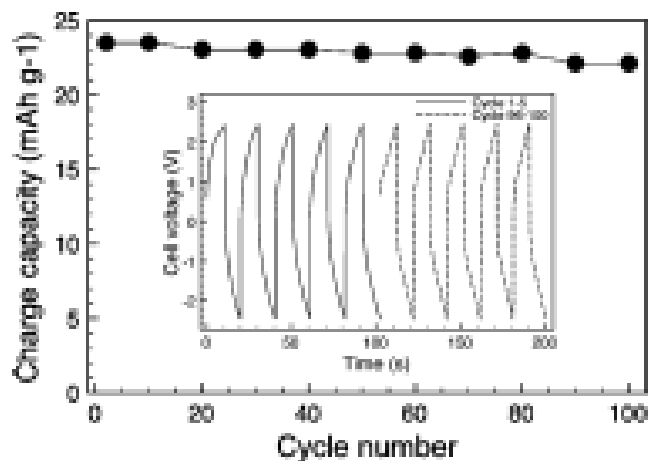
2.4. Polipirol kao elektrodni materijal u akumulaciji električne energije

Razmatranje elektroprovodnih polimera (EPP) kao elektrodnih materijala za primenu u akumulaciji električne energije tj kao elektrodnih materijala sekundarnih elektrohemijskih izvora električne energije na bazi vodenih rastvora elektrolita ima dugu istoriju [59,60]. Iako je do sada poznat veliki broj EPP, polipirol je (PPy) vrlo zastupljen u literaturi imajući u vudu vioku vrednost specifičnog kapaciteta dopovanja/dedopovanja (e.g. $\sim 140 \text{ Ah g}^{-1}$ and $\sim 90 \text{ Ah cm}^{-3}$) [60], ekološku prihvatljivost, elektrohemijsku aktivnost u širokom opsegu pH, reverzibilnost dopovanja/dedopovanja, lakoću hemijske i elektrohemijske sinteze [61]. Većina radova je posvećena PPy kao elektrodnom materijalu za super kondenzatore [62,63], katodnom materijalu u biokompatibilnim mikro izvorima električne struje [64,65,66], ili u njegovoj primeni kao anodnog materiala u interkalirajućim litijumskim baterijala na bazi vodenih elektrolita [61,67,68 69,70,71,72] i u polimernim izvorima električne energije [73,74,75].

Litijum interkalirajuće baterije su sistemi čiji se operativni princip bazira na primeni katodnog materijala (LiCoO_2 , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$) u kome litijumov jon interkalira/deinterkalira, dok je anoda izrađena od PPy (ili nekog drugog EPP) koji se tom prilikom dopuje/dedopuje. Tokom pražnjenja elektrode litijumovi joni interkaliraju na pozitivnoj elektrodi dok se negativna elektroda dopuje anjonima iz elektrolita. [61]. Primera radi, Wang i saradnici [68 69] su ispitivali ćelije $\text{PPy}|\text{Mn}_2\text{O}_4$ i $\text{PPy}|\text{LiCoO}_2$ u zasićenom rastvoru Li_2SO_4 . U slučaju $\text{PPy}|\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ćelije, dobijen je potencijal otvorenog kola od 1.6 V i specifični kapacitet od $\sim 45 \text{ mAh g}^{-1}$, dok je za ćeliju $\text{PPy}|\text{LiCoO}_2$ potencijal otvorenog kola iznosio 1,2 V, srednja vrednost napona pražnjenja 0,8 V, a specifični kapacitet $\sim 30 \text{ mAh g}^{-1}$. Iako dobrih karakteristika, litijumski sistemi su vrlo skupi zbog visoke ceni soli litijuma.

Interesantni su radovi koji su posvećeni polimernim baterijama u kojima se koristi kompoziti na bazi PPY. Nystorm i saradnici su saopštili rezultate koje su dobili za polimer-papirnu bateriju. Koristili su kompozitni materijal od provodnog papira na bazi celuloze i taknog sloja PPY od svega 50 nm, ovaj materijal imao je razvijenu

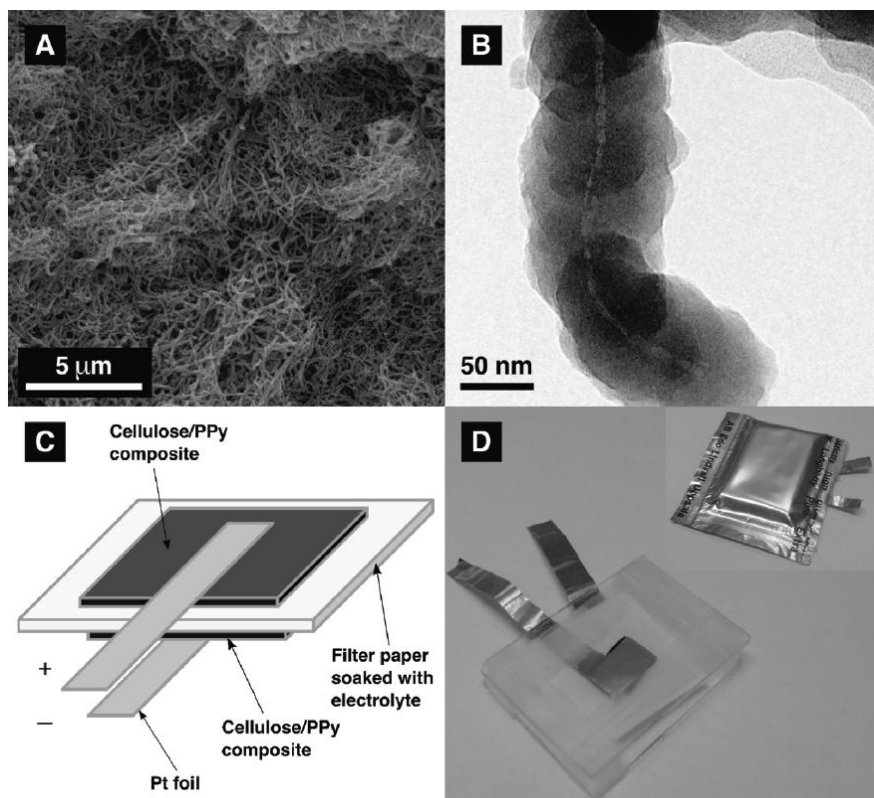
površinu od $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Baterija sa ovim kompozitom je mogla da se ciklizira velikom strujom od 600 mA cm^{-2} , gubitak kapaciteta je tokom 100 ciklusa punjenja i pražnjenja bio je manji od 6 % [73], kao što se može videti na slici 2.18.



Slika 2.18. Ciklizacija baterije celuloza/PPY strujom od 600 mA cm^{-2} normirano na ukupnu aktivnu masu kompozita [73].

Pored dobrih ciklizacionih svojstava, autori imajući u vidu da je kompozit imao veliku razvijenu površinu, pretpostavili da bi udeo pražnjenja i punjenja dvojnog sloja mogao imati značajnog udela u ukupnom kapacitetu. Proračunali su da je udeo kapaciteta koji potiče od dvojnog sloja iznosio čak 29 %, čime su pokazali da je većina kapaciteta ove baterije poreklom iz Faradejskog procesa. Ovo je prvi put u literaturi da je za materijal na bazi PPY ukazano na punjenje dvojnog sloja, što je autorima pružilo mogućnost da zaključče da je ova ćelija pokazala mešovite kapacitivno-baterijske karakteristike [73].

Na slici 2.19 prikazana je konstrukcija razmatrane polimer-paprne baterije na bazi PPY sa vodenim rastvorom elektrolita [73].



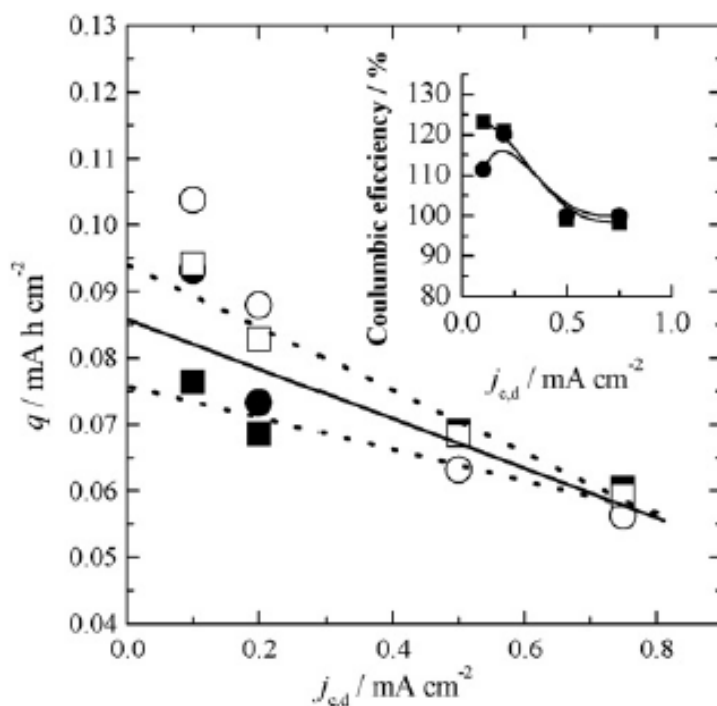
Slika 2.19. Polimerna baterija na bazi kompozita PPY i Caladophora celuloze: A-mikrografija skenirajuće elektronske mikroskopije, B-mikrografija transmisione mikroskopije kompozita, C - shematski prikaz baterijskog sklopa i D – fotografija pre i nakon sklapanja u aluminijumsko kućište [73].

Sultana i saradnici [74] su razmatrali polimer-polimernu bateriju, u kojoj je PPY dopovan p-toluensulfonskom kiselinom bio katodni, a PPY dopovan indigo karminom anodni elektrodni materijal sa polimernim elektrolitom. PPY je dobijen elektrohemijском polimerizacijom u galvanostatskim uslovima. Pokazali su da je kapacitet od 36 mAh g^{-1} opao za 8% nakon pedeset ciklusa punjenja/praznjenja gustinom struje od $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ [74]. Baterija je imala dugmetastu konstrukciju.

Razaq i saradnici su saopštili rezultate istraživanja elektrohemijских karakteristika papirne polimerne baterije na bazi kompozita PPY i nanostrukturirane celuloze [75].

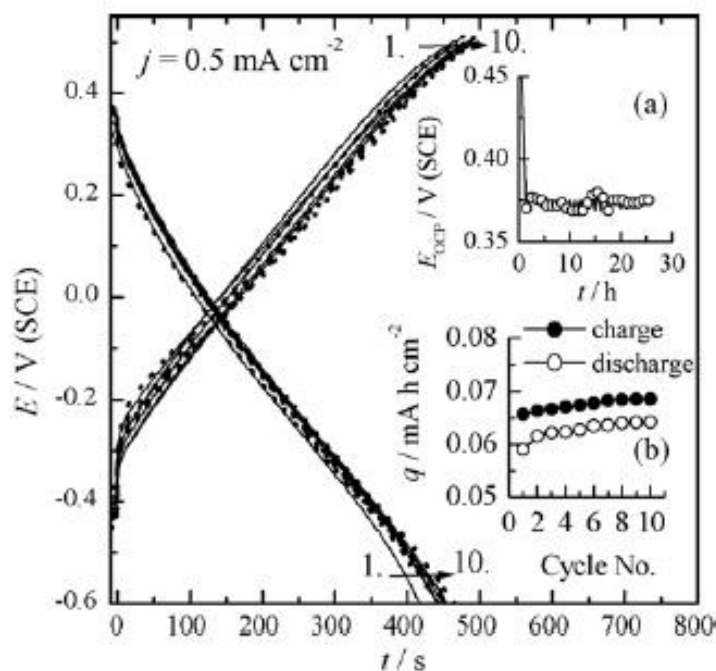
Kapacitet ćelije od 200 Cg^{-1} (po masi PPY) dobijen je pri brzini promene potencijala od 500 mV s^{-1} , dok su kapacitivnosti ćelije iznosile $60\text{-}70 \text{ F g}^{-1}$ (po masi PPY) prilikom pražnjenja ćelije gustinom struje od 100 mA cm^{-2} . Specifična energija i specifična snaga iznosile su $1,75 \text{ Wh kg}^{-1}$ i $2,7 \text{ kW kg}^{-1}$ respektivno [75].

U literaturi postoje podaci o “klasičnim” sekundarnim elektrohemijkim izvorima električne energije koji su bazirani na primeni elektrodnih materijala na bazi cinka, olova i polipirola u vodenim rastvorima elektrolita [60,64,76,77,78]. Grgur i saradnici su ispitivali elektrohemijška svojstva elektrode na bazi PPY elektrohemijški formirane u galvanostatskim uslovima [20]. Elektroda na bazi PPY je ispitivana u rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ amonijum-hlorida sa dodatkom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-citrata i $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$ cink-hlorida cikliziranjem različitim gustinama struja punjenja/pražnjenja. Autori su utvrdili da su kapaciteti punjenja/pražnjenja zavisni u velikoj meri od primenjene gustine struje punjenja/pražnjenja, kao što je to prikazano na slici 2.20 [20].



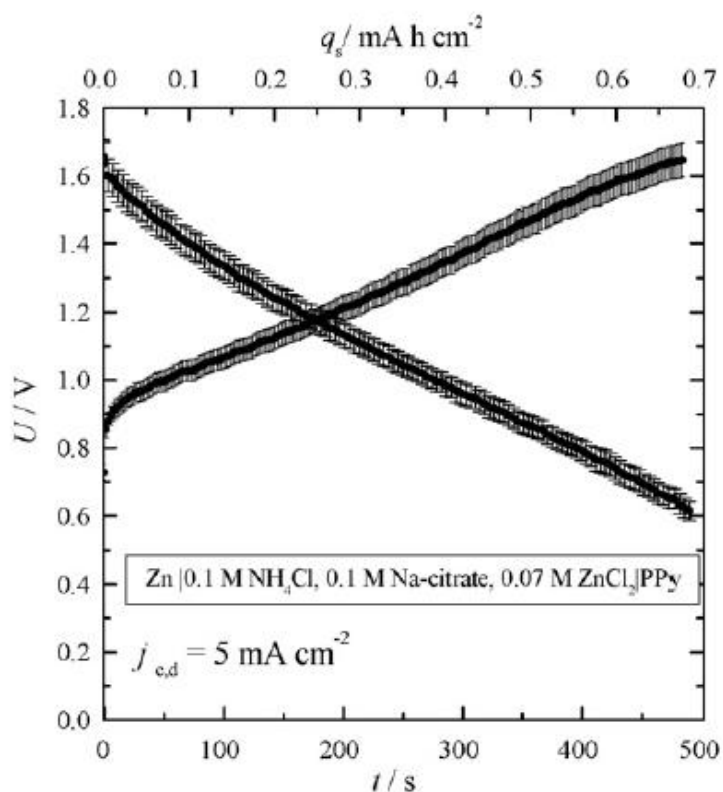
Slika 2.20. Zavisnost kapaciteta punejnja i pražnjenja od gustine struje punjenja i pražnejnja za elektrodu na bazi PPY u rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ amonijum-hlorida sa dodatkom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-citrata i $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$ cink-hlorida [20].

Elektroda na bazi PPY pokazala je odličnu stabilnost prilikom ciklizacije, kao što se može videti na slici 2.21.[20].



Slika 2.21. Krive punjenja i pražnjenja tokom ciklizacije elektrode na bazi PPY u rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ amonijum-hlorida sa dodatkom $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-citrata i $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$ cink-hlorida [20].

Na osnovu pojedinačnog proučavanja elektrohemijskih polu-reakcija u sistemu Zn u vodenom elektrolitu na bazi $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ amonijum-hlorida sa dodatkom $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-citrata i $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$ cink-hlorida, autori su [20] predložili simulirane krive punjenja/pražnjenja ovog sistema, kao što je to prikazano na slici 2.22.



Slika 2.22. Simulirane krive punjenja/pražnjenja na bazi cinka i PPY [20].

Imajući u vidu ranije rezultate vezane za elektrohemijska svojstva elektrode na bazi PPY, predviđeno je da u okviru ove teze budu ispitane potencijalne karakteristike sistema na bazi polipirola kao katodnog materijala u kombinaciji sa anodama od cinka i olovo – olovo-sulfata, odnosno kao anodnog materijala u sistemu sa olovo – olovo-dioksidom.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni rad u ovoj tezi odvijao se u dva pravca. Prvi pravac posvećen je razmatranju sistema na bazi polipirola (PPY) u konverziji energije, dok je drugi pravac posvećen sistemima u kojima su elektrode na bazi PPY korišćene kao anodni i katodni materijal u sistemima za akumulaciju električne energije (sekundarni elektrohemijski izvora električne energije) na bazi vodenih rastvora elektrolita.

3.1. Elektrode

Radne elektrode korišćene u ovom radu, zavisno od namene, bile su: elektroda na bazi elektrohemijski formiranog polipirola (PPY) iz nitratnog rastvora, bakar-sulfida i kompozita PPY i bakar-sulfida u slučaju ispitivanja u oblasti konverzije energije, i PPY elektrohemijski formiranog iz hloridnog odnosno sulfatnog rastvora, za primenu u sekundarnim izvorima električne energije. Takođe formirane su i elektrode na bazi olovo-oksida i olovo-sulfata, primenom Planteovog postupka [79], pored ovih elektroda korišćene su i elektrode od cinka i olova kao anode, odnosno katode u ispitivanjima

vezanim za akumulaciju električne energije (sekundarne elektrohemijske izvore električne energije) na bazi vodenih rastvora elektrolita.

3.1.1. Elektrode na bazi polipirola

3.1.1.1. Elektroda na bazi polipirola u konverziji električne energije

Elektroda na bazi PPY formirana je elektrohemijском sintezom pirola na elektrodi od staklastog ugljenika, pravougaonog oblika, površine 2 cm^2 u uslovima konstantne gustine struje od $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ u trajanju od 1080 s iz rastvora $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaNO_3 (p.a. Merck) pri pH vrednosti 3, (podešeno dodatkom azotne-kiseline) i $0,1 \text{ M}$ pirola. Pre polimerizacije radna elektroda je brušena brusnim papirima finoće 1/0 i 2/0 respektivno, a potom odmaščivana u etanolu ultrazvučno u trajanju od 10 min, kako bi se uklonile nečistoće poreklom od ugljenika.

3.1.1.2. Elektroda na bazi polipirola kao materijal u akumulaciji električne energije

Elektroda na bazi PPY formirana je elektrohemijском sintezom pirola na grafitnoj elektrodi u obliku pločice dimenzije ($1,5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$, $A = 6 \text{ cm}^2$). Elektrohemijaka sinteza je ostvarena u galvanostatskim uslovima jačinom struje od 12 mA, tj. gustinom struje od 2 mA cm^{-2} iz vodenog elektrolita koji je sadržavao $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pirola i $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl (p.a., Merck) u slučaju sistema Zn|PPY i PPY|PbO_2 , odnosno $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 (p.a., Merck), u slučaju sistema $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$, u trajanju od 1 h i 0,3 h respektivno, što odgovara kapacitetu polimerizacije od 12 mAh odnosno 3,6 mAh. Pre elektrohemijske polimerizacije pirol (p.a. Aldrich) je destilovan u struji Ar.

3.1.2. Elektrode na bazi bakar-sulfida i kompozita polipirola i bakar-sulfida

Bakar-sulfid je formiran postupkom naizmenenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR), na elektrodi od staklastog ugljenika ukupne površine od 2 cm^2 i elektrodi od staklastog ugljenika iste dimenzije koja je modifikovana elektrohemijski formiranim PPY dobijenim iz nitrarnog rastvora prema tački 3.1.1.1. Pre SILAR postupka, elektroda od staklastog ugljenika je mehanički brušena brusnim papirima finoće 2/0, 3/0 i 4/0 respektivno, odmašćena u acetonu i ispirana ultrazvukom u trajanju od 10 min.

3.1.3. Elektrode na bazi olovo-oksida i olovo-sulfata

Elektroda na bazi olovo-oksida formirana je modifikovanim Plante postupkom [79]. identična procedura je primenjivana i za formiranje elektroda na bazi olovo-sulfata, samo što se dobijeni olovo-oxid redukuje u rastvoru sumoorne kiseline, nakon čega se oksiduje u istom rastvoru.

3.1.4. Elektrode od cinka i olova

Elektrode od čistog cinka i olova (>99.9%, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany), dimenzija $1.5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ i ukupne površine od $A = 6 \text{ cm}^2$ korišćene su kao anoda, odnosno kao katoda u zavisnosti od ispitivanog sistema. Jedna strana elektroda bila je zaštićena epoksidnom smolom. Pre eksperimenata površina elektroda je mehanički polirana pomoću brusnog papira finoće 2/0, 3/0 i 4/0 odmašćena u acetonu i ispirana ultrazvukom.

3.2. Elektroliti

Pored vodenih elektrolita koji su korišćeni za formiranje elektroda čiji su sastavi dati u poglavlju 3.1., korišćeni su i elektroliti za karakterizaciju. Za ispitivanje fotoelektrohemijskih svojstava elektrode na bazi polipirola, bakar-sulfida i kompozita na bazi polipirola i bakar-sulfida korišćeni je vodeni rastvor elektrolita sastava $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree (p.a. Merck); $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-sulfida (p.a. Merck) i $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum-nitrata (p.a. Merck), pH vrednosti 12.

Za ispitivanje elektrohemijjskih karakteristika elektroda za razmatranje u akumulaciji električne energije (sekundarne elektrohemijske izvore električne energije) korišćeni su vodeni rastvori $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NH_4Cl sa dodatkom $1,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ZnCl_2 (p.a. Merck) za elektrode sistema zink-polipirol, dok je za sistem polipirol-olovo korišćen vodeni rastvor $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (p.a. Merck).

3.3. Eksperimentalne tehnike i postupci merenja

3.3.1. Galvanostatska tehnika

Za elektrohemijjsko formiranje elektroda na bazi PPY korišćena je galvanostatska tehnika. U slučaju sinteze iz nitratnih rastvora, korišćena je gustina struje od 1 mA cm^{-2} u trajanju od 1080s, dok je u slučaju hloridnih i sulfatnih rastvora primenjivana gustina struje od 2 mA cm^{-2} u trajanju od u trajanju od 1 h i 0,3 h respektivno.

Galvanostatska tehnika je takođe primenjivana za punjenje/praznjenje elektroda na bazi PPY. Korišćene su struje u osegu od 3 mA do 9 mA.

3.3.2. Ciklična voltametrija

Za karakterizaciju elektroda na bazi PPY korišćena je tehnika ciklične voltametrije. Ciklična voltametrija elektroda na bazi PPY je snimana u rastvorima za sintezu, počev od uspostavljenog potencijala otvorenog kola do potencijala od 0,3 V, brzinom promene potencijala od 5 mV s^{-1} . Tehnika ciklične voltametrije korišćena je i za karakterizaciju elektroda na bazi PPY, bakar-sulfida, kao i kompozita PPY i bakar-sulfida u nitratnom rastvoru tiouree, voltamogrami su snimani počev od potencijala -1,3 V do 0 V, brzinom promene potencijala od 2 mV s^{-1} , u mraku i pri osvetljavanju.

3.3.3. Potenciostatska tehnika

Za praćenje fotoodziva elektroda od PPY, bakar-sulfida i kompozita PPY i bakar-sulfida korišćena je potenciostatska tehnika. Fotodziv je praćen nakon kondicioniranja elektroda do uspostavljanja stacionarne vrsnosti struje pri anodnim i katodnim potencijalima.

3.3.4. Potenciodinamička tehnika

Potenciodinamička tehnika primenjena je za snimanje anodnih i katodnih polarizacionih krivih elektrode od cinka u amonijačno-hloridnom rastvoru sa dodatkom cink-hlorida. Potenciodinamičke polarizacione krive dobijene su brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} .

3.3.5. Postupak naizmenične jonske adsorpcije i reakcije

Bakar-sulfid na elektrodi od staklastog ugljenika i PPY elektrodi je formiran postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR). Kao rastvor katjonskog prekursora korišćen vodeni rastvor $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ bakar(II) - nitrata, dok je za formiranje sulfida korišćen rastvor $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ natrijum - sulfida. SILAR postupak je uključivao pet ciklusa izlaganja rastvorima katjona i anjona u trajanju od jednog minuta, dok je poslednje izlaganje rastvoru sulfida trajalo tri minuta. Ispiranje destilovanom vodom je primenjivano između svakog izlaganja katjonskim i anjonskim rastvorima.

3.3.6. Planteov postupak za formiranje olovo-oksida i olovo-sulfata

Kao što je napomenuto za formiranje elektroda na bazi olovo-oksida, kao i elektrode na bazi olovo-sulfata, korišćen je modifikovani Planteov postupak [79]. Korišćeno je čisto olovo (99,95 %, $A=18 \text{ cm}^2$). Pre samog postupka formiranja, olovo-oxid koji se spontano formira na olovu tokom stajanja na vazduhu, uklonjen je uranjanjem u rastvor $8,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ u trajanju od 30 s, a potom dobro ispran destilovanom vodom. Nakon ispiranja uzorak je potopljen u elektrolit sastava $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KClO}_4$ (p.a. Merck) u kome je izvršen katodni pred-tretman

strujom od 6 mA u trajanju od 10 min, nakon čega je uzorak oksidovan u istom rastvoru strujom od 6 mA. Posle formiranja, uzorak je više puta ispiran destilovanom vodom u cilju uklanjanja zaostalih perhlornih jona. Konačno, elektroda na bazi PbO_2 je formirana tokom pet sukcesivnih ciklusa oksidacije i redukcije u rastvoru $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ strujom od 12 mA tokom 1500 s. Elektroda na bazi olovo-sulfata priprema se na isti način kao i elektroda od olovo-oksida, samo što se dobijeni olovo –oksid redukuje u $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ do olova a potom oksiduje do olovo-sulfata.

3.3.7. Nelektrohemijska karakterizacija

Pored pobrojanih elektrohemijskih tehnika karakterizacije, za karakterizaciju Bakar-sulfida dobijenom SILAR postupkom korišćene su tehnike optičke mikroskopije i elektronske disperzione spektrometrije (EDS).

3.4. Elektrohemijske ćelije

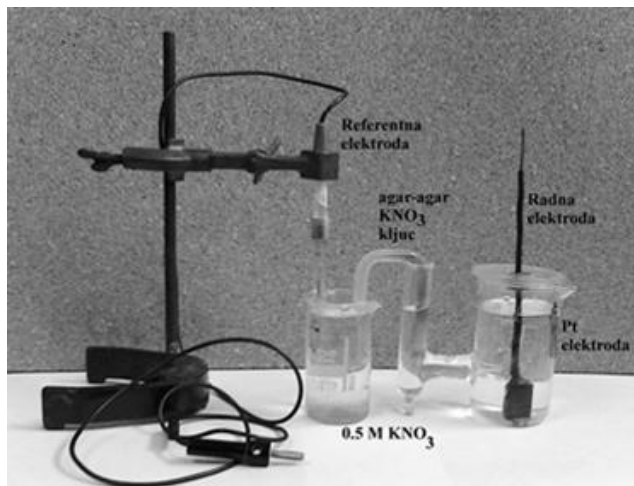
3.4.1. Elektrohemijske ćelije za sintezu

Eksperimenti vezani za elektrohemijsko formiranje PPY obavljani su u staklenoj standardnoj elektrohemijskoj ćeliji, u kojoj je elektroda od staklastog ugljenika korišćena kao radna elektroda, dok je referentna elektroda bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE), koja je odvojena od dela radne i kontra elektrode poroznom fritom, a preko Luginove kapilare u kontaktu sa radnom elektrodom. Svi potencijali u ovom

radu, dati su u odnosu na ZKE, kao kontra elektoda korišćena je elektroda od platinskog lima površine od 2 cm².

3.4.2. Elektrohemijske ćelije za karakterizaciju

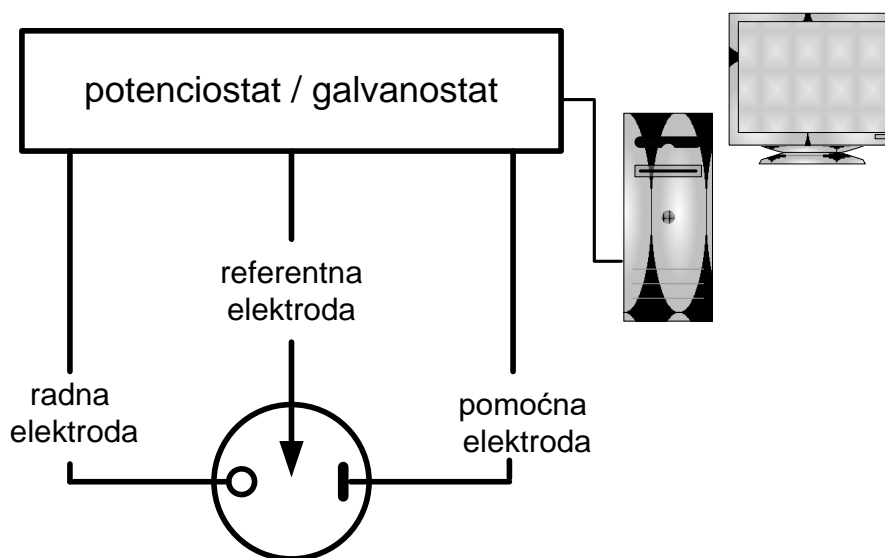
Za karakterizaciju elektroda korišćena je staklena standardna elektrohemisjka ćelija sa ZKE kao referentnom elektrodom, dok je kontra elektroda korišćena odgovarajuća metalna elektroda. Za fotoelektrohemijska merenaj korišćena je drugačija ćelija, a pošto je potrebno ispitivani materijali imaju širinu energetske barijere veću od 400 nm i ne mogu da se eksitujui UV-zračenjem, staklena ćelija je bila izrađena od pyrex stakla. U ovoj ćeliji za odvajanje odeljaka radne i kontra elektrode od referentne ZKE elektrode korišćen je elektrolitički ključ od agar-agar sa 3 M KNO₃ da bi se onemogućilo prodiranje sulfida u odeljak referentne elektrode. Na slici 3.1. prikazana je fotografija korišćene ćelije



Slika 3.1. Fotografija ćelije korišćene u fotoelektrohemijskim eksperimentima.

3.5. Instrumentacija i blok shema mernih sistema

Svi elektrohemijski eksperimenti: galvanostatska sinteza i karakterizacija, potenciostatski, potenciodinamički i eksperimenti ciklične voltametrije obavljani su potenciostatom/galvanostatom Gamry PC3, koji je softverski kontrolisan i interaktivnoj vezi sa računarem. dok je za merenje napona formiranih ćelija korišćen digitalni voltmmetar ISO-Tech IDM 73, RS-232 povezan sa računarem. Na slici 3.2. data je blok shema povezivanja potenciostata/galvanostata.



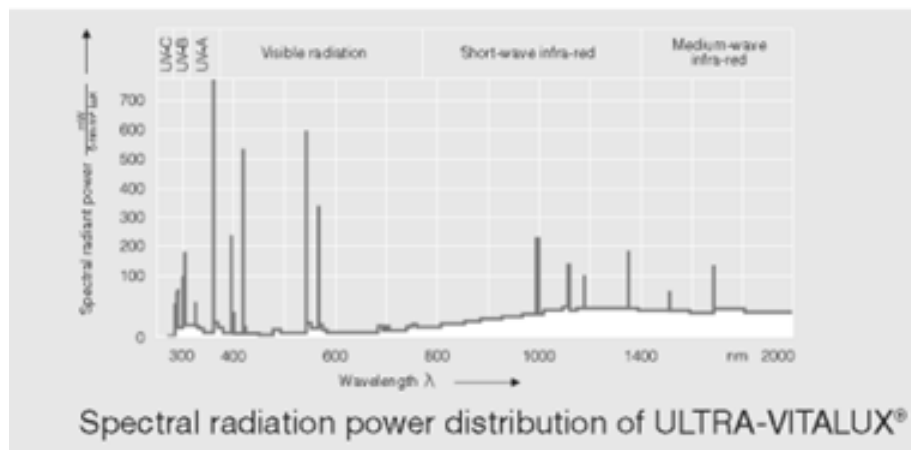
Slika 3.2. Blok shema povezivanja potenciostata/galvanostata.

U fotoelektrohemijskim eksperimentima korišćena je specijano napravljena mračna komora, čija je fotografija data na slici 3.3. Na optičkom putu svetlosti od izvora ka uzorku postoji bledna čije je otvaranje i zatvaranje kontrolisano elektromagnetnim ventilom, a u cilju sprečavanja pregrevanja rastvora elektrolita korišćeni su ventilatori.



Slika 3.3. Fotografija mračne komore korišćene u fotoelektrohemijskim eksperimentima.

Izvor svetlosti bila je lampa Osram Ultra-Vitaluks snage od 300 W sa spektrom koji u velikoj meri odgovara prirodnom spektru zračenja Sunca. U eksperimentima je korišćen intenzitet zračenja od 20mW cm^{-2} . Na slici 3.4 dat je spektar zračenja lampe.



Slika 3.4. Spektar zračenja korišćenog izvora svetlosti.

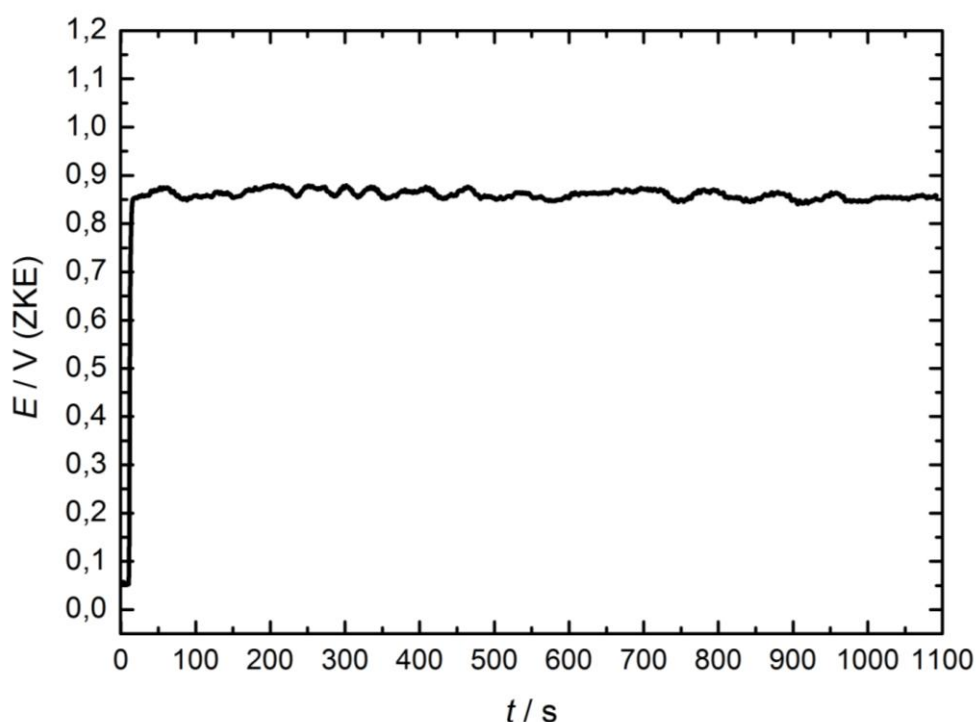
Za određivanje hemijskog sastava bakar-sulfida korišćen je spektrofotometar Isis 3.2 sa SiLi detektorom (Oxford Instruments, UK) povezanim sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (JEOL 5800 JSM, Japan).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Polipirol kao elektrodni materijal u konverziji energije

4.1.1. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija polipirola

Za formiranje elektrode na bazi polipirola (PPY) korišćene u eksperimentima posvećenim razmatranju PPY kao elektrodnog materijala u konverziji energije, korišćena je elektrohemijska sinteza. PPY je dobijen polimerizacijom u uslovima konstantne struje od 2 mA, odnosno gustinom struje od 1 mA cm⁻² (galvanostatski) na elektrodi od staklastog ugljenika iz vodenog elektrolita koji je pored monomera pirola saržavao i 0,5 mol dm⁻³ NaNO₃. Vreme trajanja polimerizacije je bilo 1080, što odgovara količini naelektrisanja polimerizacije od 0,3 mAh. Na slici 4.1. data je galvanostatska (hronopotenciometrijska) kriva elektrohemijske polimerizacije pirola.



Slika 4.1. Galvanostatska ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) kriva elektrohemijske polimerizacije pirola na elektrodi od staklastog ugljenika iz rastvora $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$.

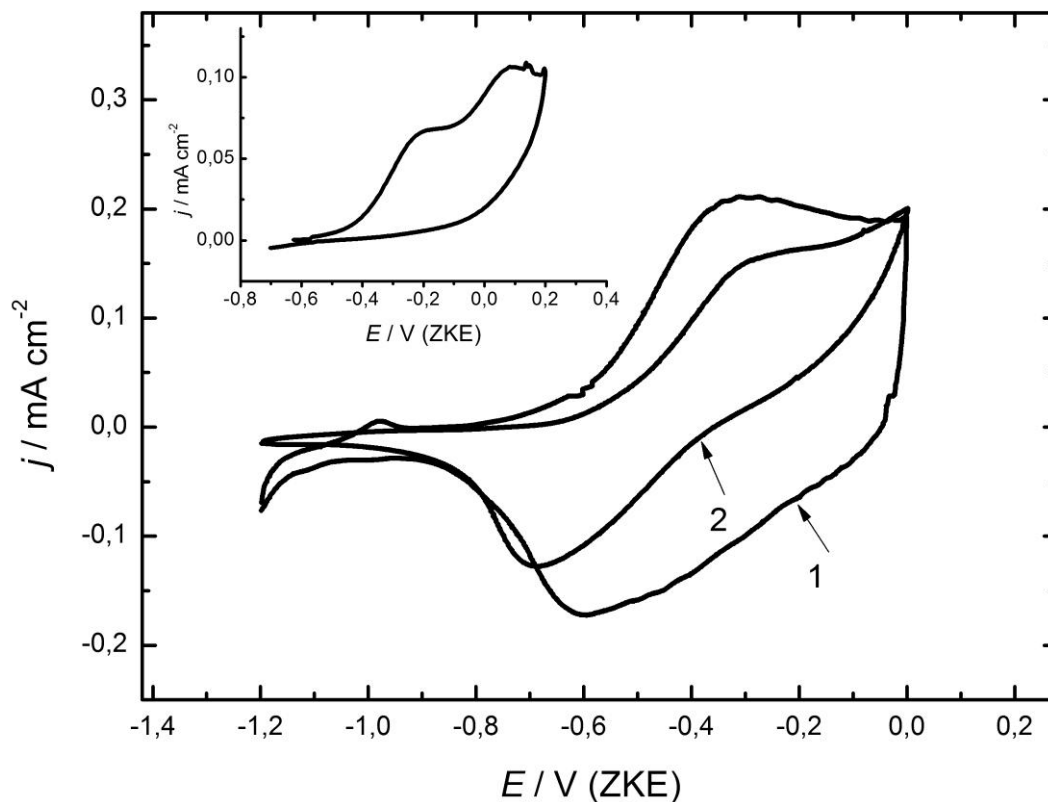
Kao što može da se vidi na slici 4.1, galvanostatska kriva sinteze PPY ima uobičajen oblik [80], tokom kratkog perioda vremena dolazi do naglog porasta potencijala koji odgovara pokrivanju elektrode filmom PPY, nakon čega sledi skoro konstantna oblast potencijala od 0,85 do 0,90 u kojoj dolazi do dalje polimerizacije pirola na već formiranom filmu. Formiranje PPY se odvija uz istovremeno dopovanje nitratnim jonima, prisutnim u elektrolitu za sintezu, koji služe da održavanje elektroneutralnosti formiranog polimera i dopovanje. Elektrohemijska polimerizacija pirola se, u prisustvu nitratnih jona odvija u skladu sa [38,39]



gde je se y odnosi na stepen dopovanja i kao što je već bilo reči, može imati maksimalnu vrednost od 0,33 [39]

Karakterizacija elektrode na bazi PPY je izvršena primenom ciklične voltametrije, u vodenom rastvoru za sintezu, tj u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ i u rastvoru koji je korišćen u fotoelektrohemijskim merenjima tj u vodenom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$, $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12. Ciklični voltamogrami snimani su od potencijala od $-0,1 \text{ V}$ do 0 V , brzinom promene potencijala od 5 mV s^{-1} . Anodna granica je postavljena na potencijal od 0 V , kako bi se izbegla degradacija PPY na većim potencijalima. Rezultati ciklične voltametrije su prikazani na slici 4.2, dok je u dodatku slike dat ciklični voltamogram elektrode od Pt u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ i $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree na pH 12 u cilju određivanja relativnog elektrodnog potencijala.

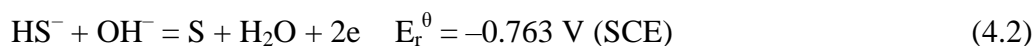
Na osnovu izgleda cikličnog voltamograma elektrode od PPY u nitratnom rastvoru, vidi se da se reakcija dopovanja nitratnim jonima u anodnom delu voltamograma odvija u relativno širokoj oblasti potencijala počinje na oko $-0,6 \text{ V}$, sa maksimumom pozicioniranim na oko $-0,3 \text{ V}$. Nakon toga dolazi do blagog opadanja struje i ponovnog rastua struje koji se dovodi u vezu sa degradacijom PPY. U katodnoj oblasti cikličnog voltamograma, dolazi do dedopovanja PPY koje se odvija u širokoj oblasti potencijala, počinje na potencijalu od oko $-0,30 \text{ V}$, a završava se na oko $-0,85 \text{ V}$, sa položajem potencijala pika na oko $-0,75 \text{ V}$, ovo ponašanje potvrđuje ranije dobijene podatke [80]. .



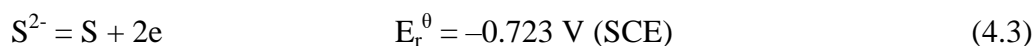
Slika 4.2. Ciklični voltamogrami elektrode na bazi PPY u: 1-0,5 mol dm⁻³ NaNO₃ i 2-0,5 mol dm⁻³ NaNO₃ i 0,2 mol dm⁻³ tiouree i 0,025 mol dm⁻³ Na₂S
 Dodatak: ciklični voltamogram Pt elektrode u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ NaNO₃ i 0,2 mol dm⁻³ tiouree i 0,025 mol dm⁻³ Na₂S na pH 12.

Ako se upoređi ciklični voltamogrami u nitratnom i nitratnom rastvoru sa prisutnim sulfidima, može se uočiti u anodnom delu voltamograma, da dopovanje nitratnim ili sulfidnim jonima počinje na potencijalu od oko -0,65 V a završava se na potencijalu od oko -0,1 V, dedopovanje se uočva u katodnom delu voltamograma i odvija se u širokoj oblasti potencijala između 0,35 i 1,0 V. Može se uočiti da je kapacitet elektrode na bazi PPY manji u rastvoru nitrata u kome su prisutni sulfidi, što se može pripisati sprečavanjem dopovanja nitratima u prisustvu sulfida [80].

Na cikličnom voltamogramu platine (dodatak slike 4.2) se vidi da je relativni ravnotežni elektrodni potencijal oko - 0,6 V. Na potencijalima većim od - 0,6 V doći će do oksidacije sulfanidnog anjona HS⁻ jona ili sulfidnih S²⁻ jona. Prema literaturi, standardni ravnotežni elektrodni potencijal vrsta prisutnih u elektrolitu su [81]:



i

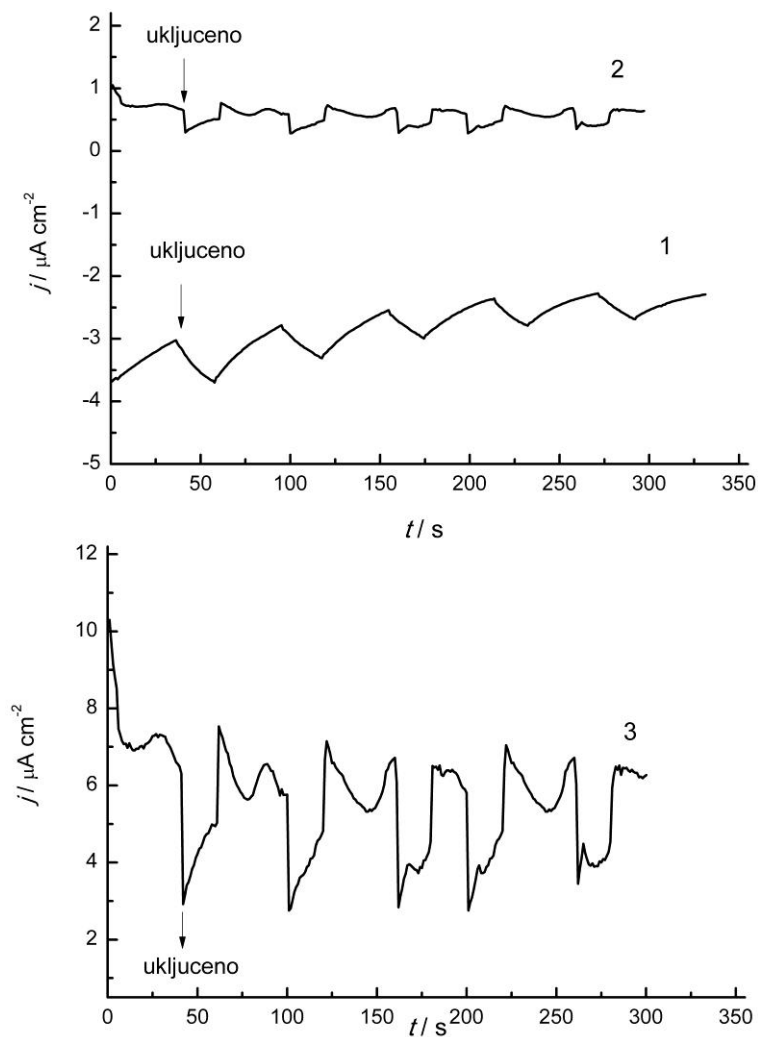


Pokazano je da je mehanizam reakcija kompleksan i uključuje formiranje polisulfida prema reakciji [82]:



4.1.2. Fotoelektrohemijska karakterizacija polipirola

U cilju fotoelektrohemijske karakterizacije elektrode na bazi PPY korišćena je potenciostatska tehnika. Snimane su potenciostatske krive ove elektrode u rastvoru 0,5 mol dm⁻³ NaNO₃ i 0,2 mol dm⁻³ tiouree i 0,025 mol dm⁻³ Na₂S, na različitim potencijalima od -1,0; - 0,45 i - 0,25 V pri uključivanju izvora svetlosti i kada je uzorak bio neosvetljen („u mraku“), a rezultati su prikazani na slici 4.3.

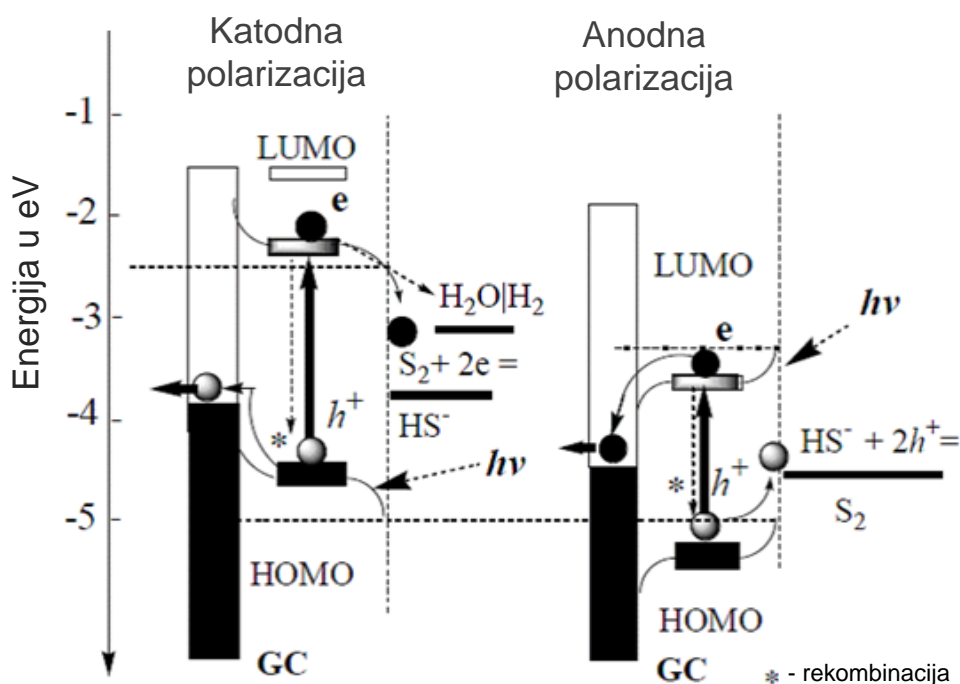


Slika 4.3. Potenciostatske krive elektrode na bazi PPY u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaNO_3 sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2S na pH 12 na različitim potencijalima: 1 - - 1,0 V; 2- -0,45 V i 3- - 0,25 V pri osvetljenju i u mraku.

Kao što se može videti na slici 4.3. pri izraženim negativnim potencijalima (- 1,0 V) elektroda na bazi PPY ima slabu fotoaktivnost, katodna gustina struje je vrlo mala od svega $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Kako se potencijal povećava na - 0,45 V dolazi do malog povećanja aktivnosti i tzv. „izbijanja“ (od eng. overshooting), što se u literaturi pripisuje postojanju nedefinisanih površinskih stanja [83]. Na većim (pozitivnijim) potencijalima

od - 0,25 V dolazi do poboljšanja aktivnosti PPY i pojave stabilne anodne struje od oko $4,5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Ovakav odziv PPY je u skladu sa ranije dobijenim podacima [80], kao i onima koje su prijavili Miquelina i saradnici [84].

U literaturi postoje poraci vezani za strukturu energetskih traka PPY [85]. Kada je PPY u nedopovanoj, tj. neprovodnoj obliku, njemu odgovara teorijska energija zabranjene zone E_g od 3,2 eV. Smanjenje ove energije se dešava kada se PPY dopuje odnosno kada se potencijal povećava, što se objašnjava formiranje polaronskih i bipolaronskih stanja unutar zabranjene zone o čemu je već bilo reči u teorijskom delu. Najviše okupirana molekulska orbitala, HOMO (od eng. Highest Occupied Molecular Orbital) je pozicionirana na energiji oko $-4.75 - -5.0$ eV u odnosu na nivo vakuuma (Tabela 2.1) [26,27,28,29,30]. Kada je stepen dopovanja PPY mali, najniža neokupirana molekulska orbitala LUMO (od eng. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) je pozicionirana na ~ -2.45 eV (širina zabranjene zone $E_g = 2,5$ eV), u odnosu na vakuum [27]. Daljim dopovanjem PPY dolazi do formiranja novih energetskih nivoa i traka unutar zabranjene zone koje su polaronske odn. bipolaronske prirode. Bipolaronska traka visoko dopovanog PPY je smeštena na oko ~ -3.3 eV sa svojstvima provodne trake. Kada se polimer dopuje, dolazi do smanjenja energije zabranjene zone, $E_g = 1.7$ eV, „spuštanjem“ provodne zone. Na slici 4.4. prikazana je struktura zabranjene zone PPY prilikom odvijanja fotoelektrohemijskih reakcija pri katodnoj i anodnoj polarizaciji.



Slika 4.4. Shematski prikaz položaja elektronskih traka dopovanog PPY pri katodnoj i anodnoj polarizaciji tokom osvetljavanja.

Tokom kontakta sa elektrolitom dolazi do uravnotežavanja Fermijevih nivoa redoks vrsta i PPY uz formiranje depletacionog sloja i poravnavanja Fermijevih nivoa. U stanju osvetljavanja dolazi do formiranja para electron-šupljina u PPY. Bez prisustva donora ili akceptora oformčjeni parovi electron-šupljina nisu dovoljno razdvojeni već formiraju kratkko živeća ekcitivana stanja.

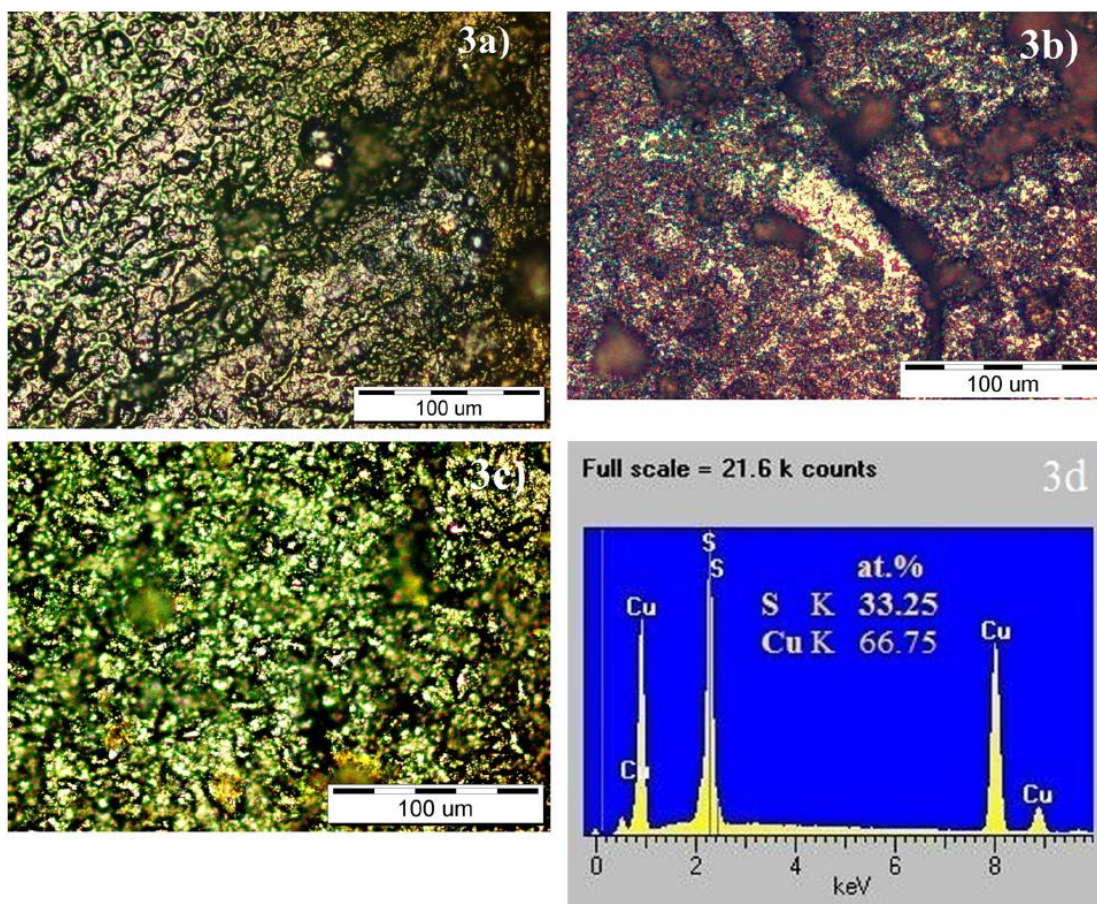
Pošto su LUMO PPY na nižim energijama u odnosu na oba Fermi nivoa mogućih redoks parova u elektrolitu, prilikom katodne polarizacije i osvetljenosti, može doći do prelaska elektrona bilo do molekulskog sumpora bilo do vode, dok se šupljine prenose na Fermi nivo staklastog ugljenika. Istovremeno dolazi do rekombinacije ekcitivanih elektrona i šupljina uz pojavu male katodne fotostruje.

Pri anodnoj polarizaciji formirane šupljine iz HUMO se prenose do Fermi nivoa redoksa sulfida što dovodi do pojave anodne fotostruje. Dobra povezanost LUMO PPY i Fermijeovog nivoa staklastog ugljenika omogućava brži transport elektrona i smanjuje verovatnoću da dođe rekombinacije elektrona i šupljina što utiče na generisanje veće i stabilnije anodne struje, kao što je i eksperimentalno potvrđeno (slika 4.3.)

4.1.3. Neelektrohemijska karakterizacija bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom

Elektrode na bazi bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom, formirane su postupkom naizmjenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR) na elektrodama od staklastog ugljenika i elektrodama od staklastog ugljenika sa prethodno formiranim PPY. Da bi se ispitala morfologija ovih elektrodnih materijala snimane su mikrografije uzoraka optičkim mikroskopom, dok je za određivanje stehiometrije bakar-sulfida korišćena elementarna disperziona spektrometrija (EDS).

Na slici 4.5 a)- c) prikazani su rezultati optički mikroskopije PPY, bakar-sulfida i PPY modifikovanog bakar-sulfidom.



Slika 4.5. Optička mikrografija elektrohemisjki formiranog: a) PPY b) Cu_{2-x}S dobijenog SILAR postupkom c) PPY modofokovanog Cu_{2-x}S i d) EDX spektar bakar-sulfida pristina.

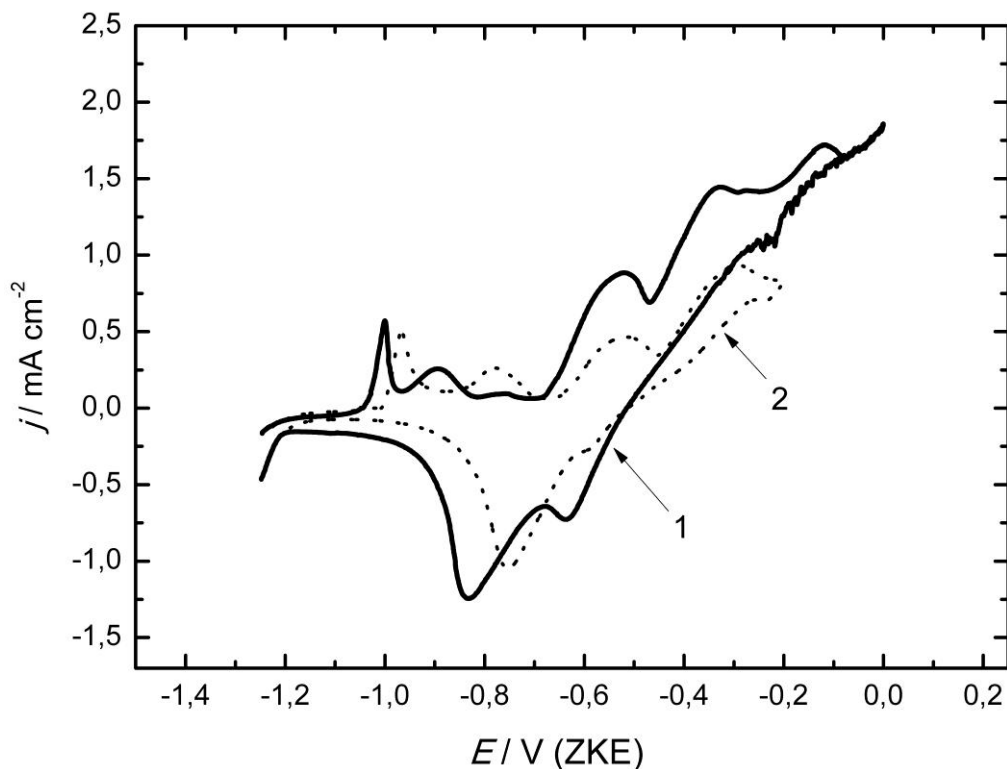
Kao što može da se uoči na slici 4.5 a) PPY nema tipične mikrografske karakteristike. Šupljine na površini uzorka mogu se dovesti u vezu sa reakcijom izdvajanja kiseonika koja se odvija pri graničnim uslovima na relativno visokim potencijalima polimerizacije pirola od ~ 0.85 V. Bakar-sulfid (slika 4.5b) ima poroznu nepravilnu strukturu, dok bakar-sulfid formiran na PPY (slika 4.6c) ima poroznu ali mnogo finiju strukturu dendritičnog izgleda sa prosečnom dužinom dendrita od oko 20

μm . EDX spektar Cu_{2-x}S je dat na slici 4.6 d), na osnovu odnosa Cu : S od 2 : 1 može se zaključiti da se predloženim postupkom sinteze formira faza Cu_2S .

4.1.3. Neelektrohemijska karakterizacija bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom

Na slici 4.6 prikazani su ciklični voltamogrami za elektrodu od bakar-sulfida, dok su na slici 4.7 prikazani ciklični voltamogrami za elektrodu od PPY i elektrodu od PPY modifikovanu bakar-sulfidom. Voltamogrami su snimani u mraku u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

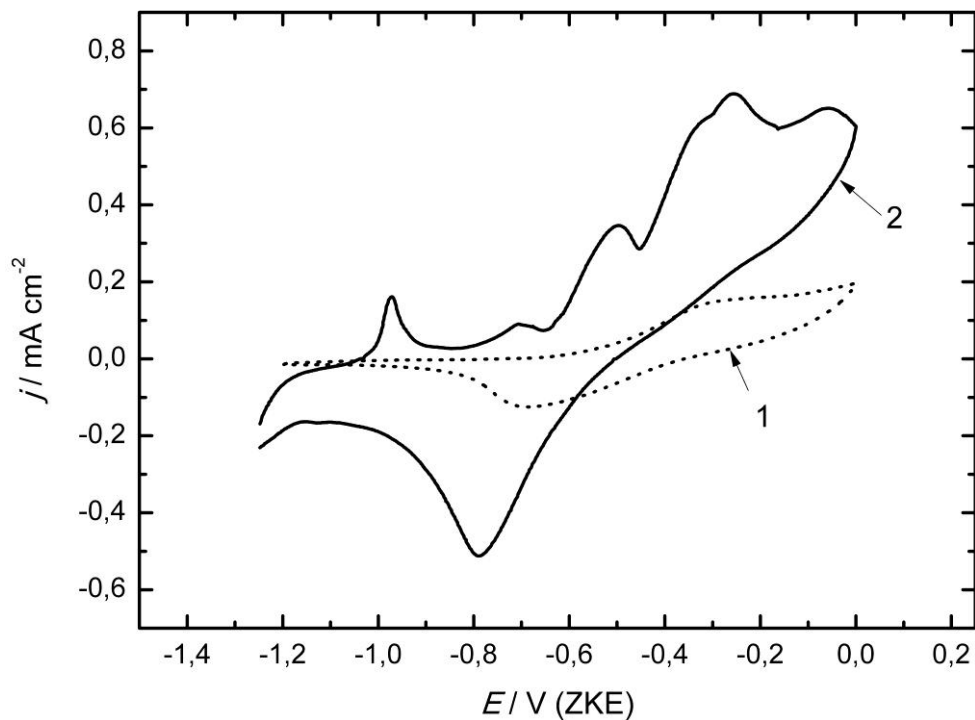
Kao što može da se vidi na slici 4.6. U slučaju čistog Cu_{2-x}S na anodnom delu cikličnog voltamograma pri potencijali od oko $-0,97 \text{ V}$ uočava se oštar pik nakon čega sledi široki pik u oblasti potencijala od $-0,9$ do $-0,7 \text{ V}$ koji se može dovesti u vezu sa faznim transformacijama bakar-sulfida [86]. Naime tokom sinteze bakar-sulfida na potencijalima od $-1,2$, $-0,6$, i 0 V , dolazi do formiranja $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, i CuS respektivno, tako da se i u ovom slučaju može očekivati slično ponašanje. Na negativnim potencijalima, manjim od $-1,0 \text{ V}$, dominira Cu_2S . Sa povećanjem anodnog potencijala, mogu se odvijati sledeće reakcije u čvrstom stanju [87]:



Slika 4.6. Ciklični voltamogram elektrode od staklastog ugljenika sa nanetim bakar-sulfidom: 1-u proširenoj i 2- uskoj oblasti potencijala, u mraku u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.



Na potencijlima pozitivnijim od reverzibilnog potencijala ($E_r = -0.64 \text{ V}$), moguće su različite reakcije oksidacije sulfidnih vrsta, jedn. (4.2 - 4.4), kao i dalja oksidacija osnove od bakar-sulfida [88]. Na potencijalima iznad $-0,2 \text{ V}$ (ciklični voltamogram 1 na slici 4.6.) uočava se nestabilnost sistema. U katodnom delu cikličnog voltamograma može se uočiti „grba“ pozicionirana na $-0,6 \text{ V}$ i veliki pik sa maksimumom na $-0,75 \text{ V}$.



Slika 4.7. Ciklični voltamogram 1- elektrode na bazi polipirola i 2-elektrode na bazi polipirola modifikovane bakar-sulfidom u mraku u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

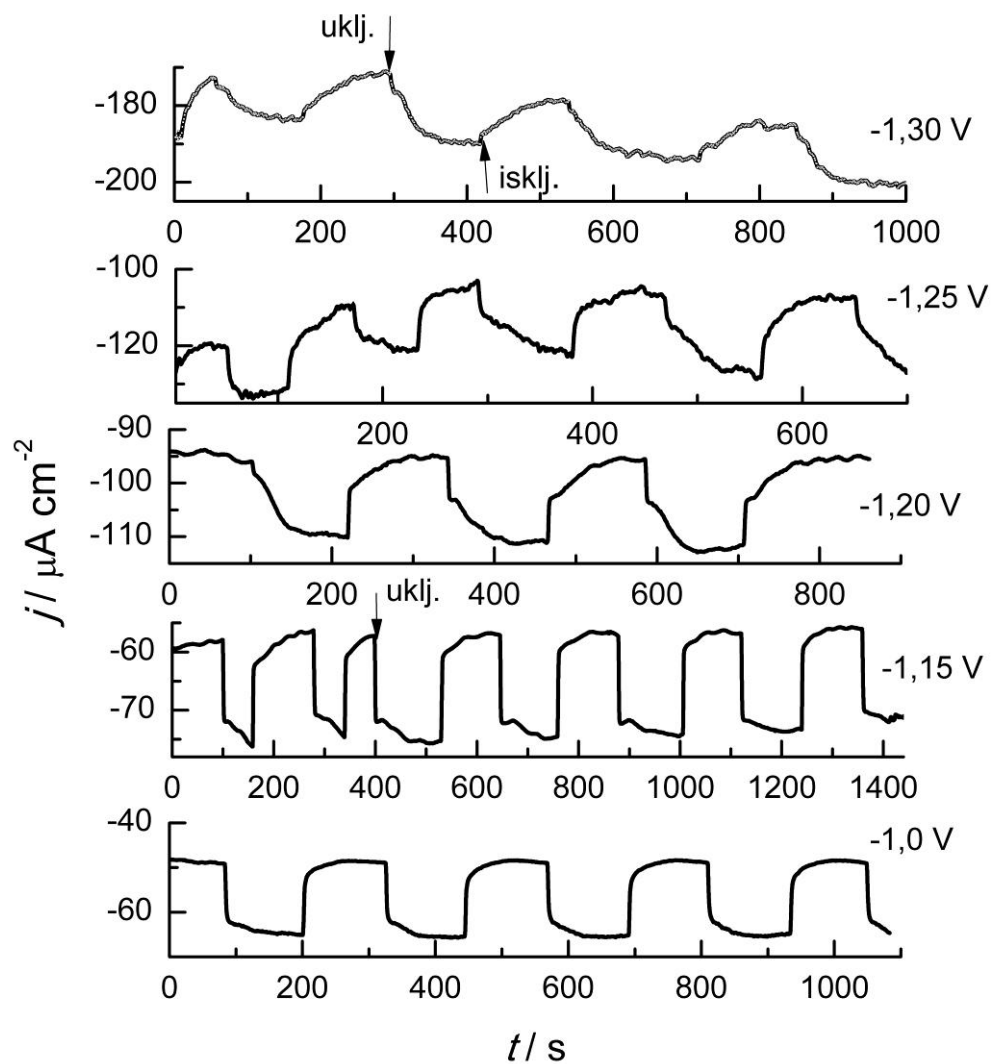
Sa druge strane, kao što se vidi na slici 4.7., PPY modifikovan bakar sulfidom (Cu_{2-x}S) ima mnogo manji pik na potencijalu od $-0,97 \text{ V}$, nema široki pik i pokazuje bolju stabilnost na potencijalima iznad $-0,2 \text{ V}$. Manji katodni pik i izostanak „grbe“ na oko $-0,6 \text{ V}$ mogao bi da ukaže na bolju stabilnost pri oksidaciji, što bi moglo da se dovede u vezu sa mogućim elektronskim interakcijalama između PPY i bakar-sulfida.

4.1.5. Fotoelektrohemijska karakterizacija bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom

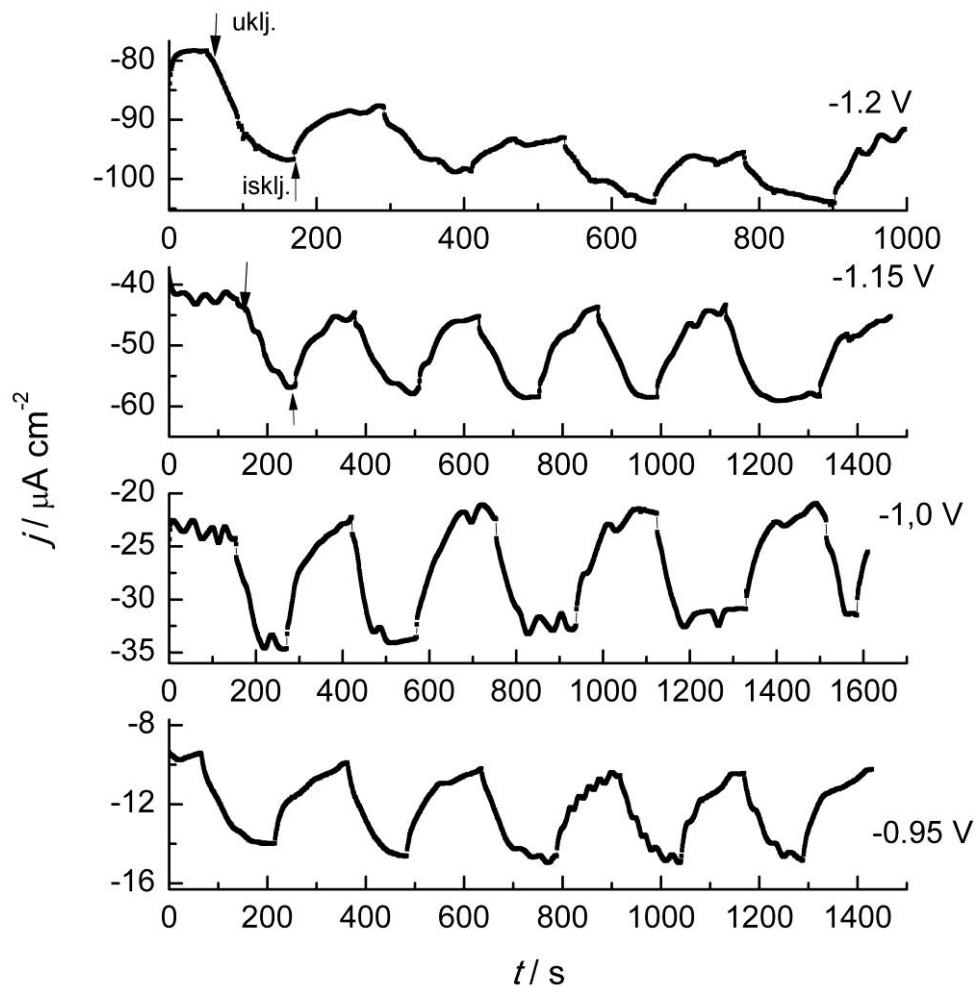
Fotoelektrohemijsko ponašanje bakar-sulfida dobijenog postupkom naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR) i PPY dobijenog elektrohemijski a modifikovanog bakar-sulfidom ispitivno je potenciostatskom tehnikom na katodnim i anodnim potencijalima u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

4.1.5.1. Katodni potencijali

Na Slici 4.8. prikazani su rezultati fotoelektrohemijskih potenciostatskih merenja elektrode od bakar-sulfida, a na slici 4.9 rezultati fotoelektrohemijskih potenciostatskih merenja elektrode od PPY modifikovanog bakar-sulfidom, dobijene na katodnim potencijalima u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.



Slika 4.8. Zavisnost gustine struje od vremena dobijene na konstantnim katodnim potencijalima naznačenim na slici za elektrodu od bakar-sulfida u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.



Slika 4.9. Zavisnost gustine struje od vremena dobijene na konstantnim katodnim potencijalima naznačenim na slici za elektrodu od polipirola modifikovanu bakar-sulfidom u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

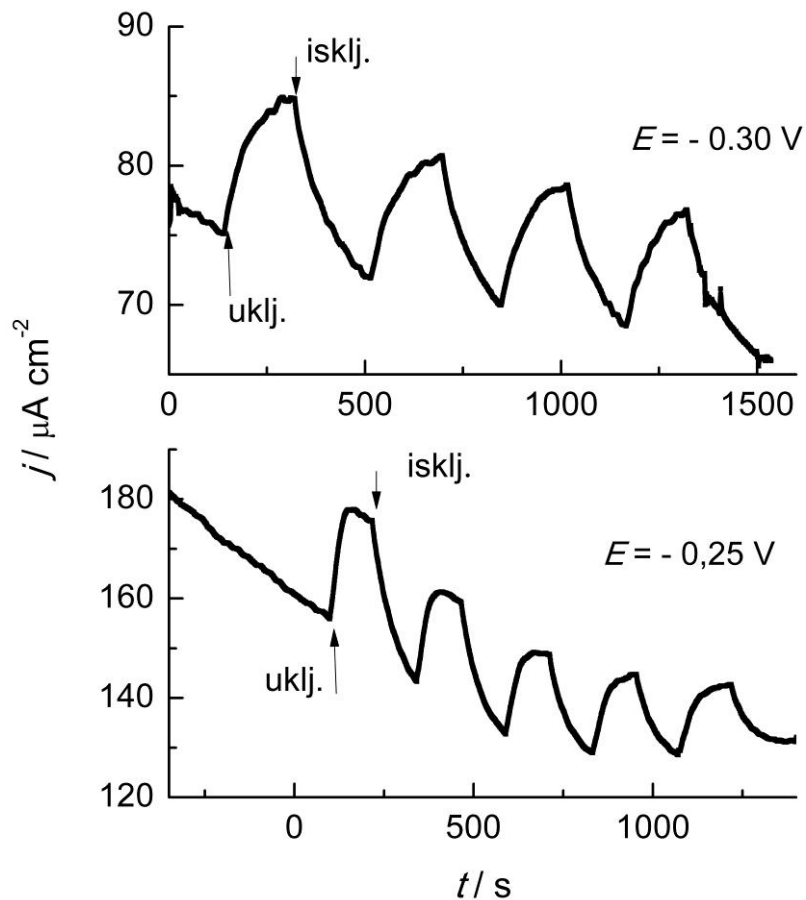
Može se oučiti da ne postoji stabilna fotoaktivnost u oblsati potencijala od oko $-0,9$ do $-0,4 \text{ V}$. Kao što se može videti na slici 4.8, fotoaktivnost bakar sulfida (Cu_{2-x}S) se može uočiti na dovoljno negativnim potencijalima $> -1,2 \text{ V}$, ali je fotoodgovor spor i nereproduktibilan. Ovo ponašanje se može dovesti u vezu sa faznim transformacijama bakar –sulfida. Relativni standardni potencijal za reakciju [89]:



je $-1,133$ V (ZKE), pa je na negativnijim potencijalima redukcija Cu_2S do fotoneaktivnog metalnog bakra termodinamički moguća. Gustina struje u mraku od $-120 \mu\text{A cm}^{-2}$ na potencijalu od $-1,25$ V može da bude rezultat elektrohemijske reakcije izdvajanja vodonika i redukcije sumpora. Dobijena gustina foto struje od $\sim 5 - 10 \mu\text{A cm}^{-2}$ može da bude posledica rasutog prenosa elektrona u provodne zone zaostale faze Cu_2S do molekula vode i sumpora. Na pozitivnijim potencijalima $> -1,2$ V, uočava se mnogo bolja fotoaktivnost sa bržim odzivom. Ovo poboljšanje fotoodgovora može da bude povezano sa transformacijama faza kojima odgovara oštri pik na ~ -1 V i sa redukcijom sumpora, pošto je zbog kinetičkih ograničenja reakcija izdvajanja vodonika izbegnuta. Kordova (Córdoba) i saradnici [90] su uočili sličan pad fotoaktivnosti dobro definisane faze Cu_2S u rastvoru koji je sadržavao sulfide, što su pripisali reakcijom redukcije Cu_2S . U slučaju PPY modifikovanog Cu_{2-x}S , (slika 4.9), dobijen je isti red veličine gustine fotostruje, mada je odziv bio sporiji što se može pripisati dodatnim reakcijama prenosa naelektrisanja, verovatno rekombinaciji parova electron-šupljina.

4.1.5.2. Anodni potencijali

Na Slici 4.10. prikazani su rezultati fotoelektrohemijskih potenciostatskih merenja elektrode od bakar-sulfida, a na slici 4.11 rezultati fotoelektrohemijskih potenciostatskih merenja elektrode od PPY modifikovanog bakar-sulfidom, dobijene na anaodnim potencijalima u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

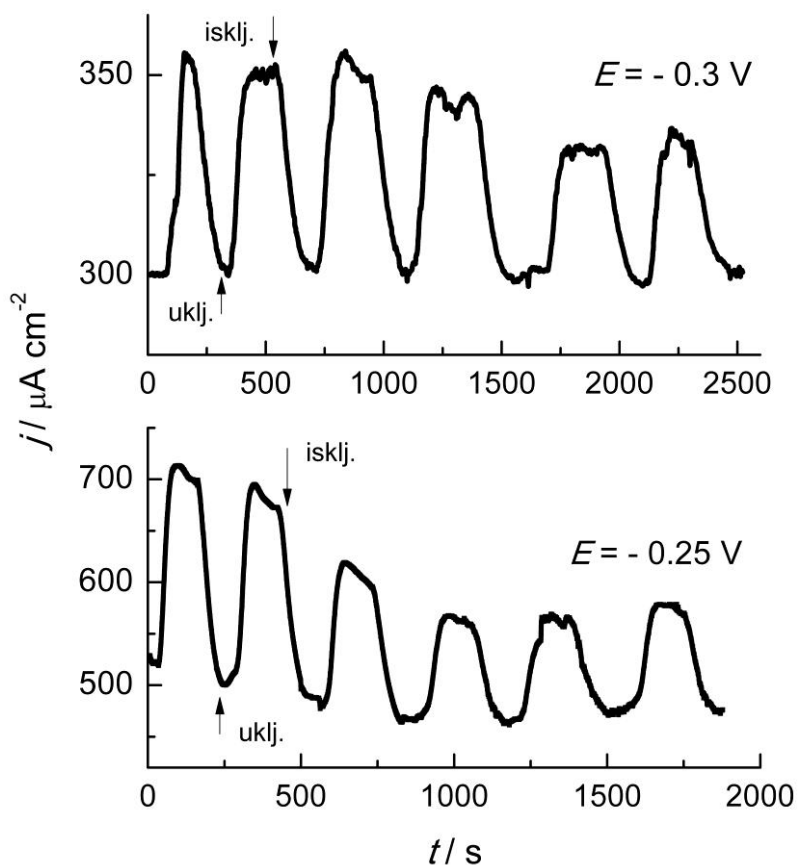


Slika 4.10. Zavisnost gustine struje od vremena dobijene na konstantnim anodnim potencijalima naznačenim na slici za elektrodu od bakar-sulfida u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

Pri anodnim polarizacijama, elektroda od bakar-sulfida (Cu_{2-x}S) pokazuje anodni fotoodgovor, ali se u mraku ne može postići stacionarna gustina struje ni posle 600 s polarizacije, što ukazuje na formiranje šupljina verovatno kao posledica termalne eksitacije i samooksidacije.

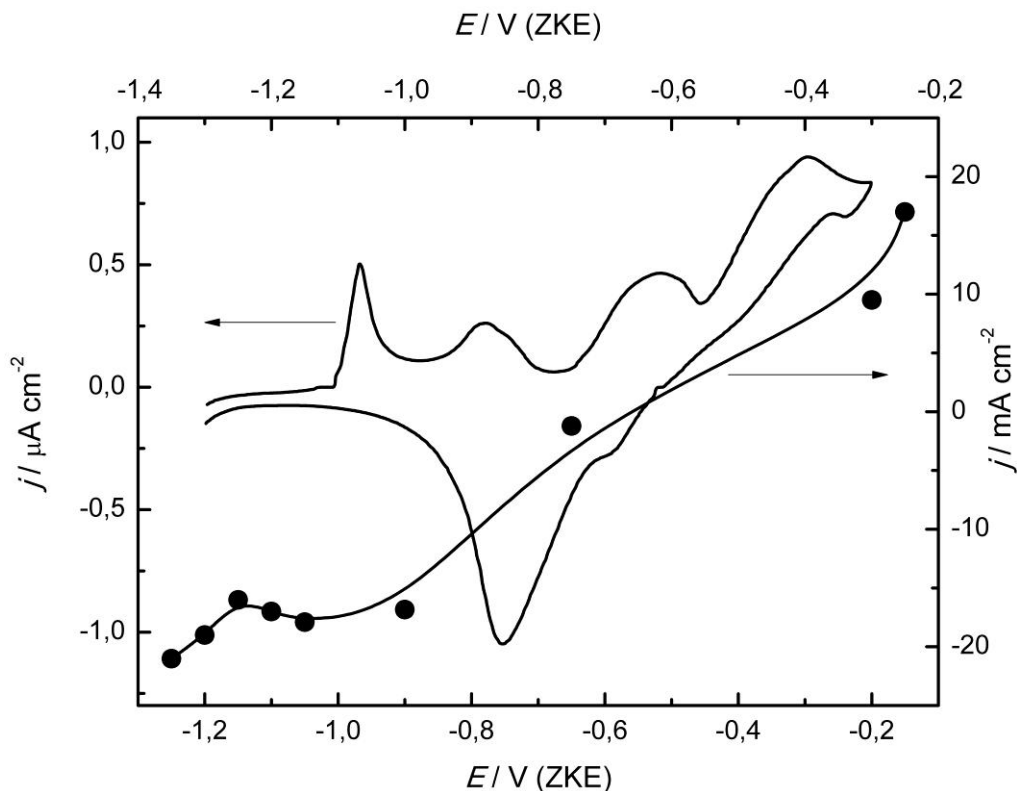
Sa druge strane elektroda od PPY modifikovana bakar-sulfidom pokazuje mnogo veće stacionarne gustine struje, reda veličine stotina mikroampera. Gustina

struje od oko 30 do 100 $\mu\text{A cm}^{-2}$ je skoro pet puta veća u poređenju sa elektrodom od čistog bakar-sulfida.



Slika 4.11. Zavisnost gustine struje od vremena dobijene na konstantnim anodnim potencijalima naznačenim na slici za elektrodu od polipirola modifikovanu bakar-sulfidom u mraku i pri osvetljavanju u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

Na slici 4.12. prikazani su zajedno zavisnost stacionarne struje fotoreagovanja i ciklični voltamogram za elektrodu od bakar-sulfida, dok su na slici 4.13. prikazani zavisnost stacionarne struje fotoreagovanja i ciklični voltamogram za elektrodu od PPY modifikovanog bakar-sulfidom u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

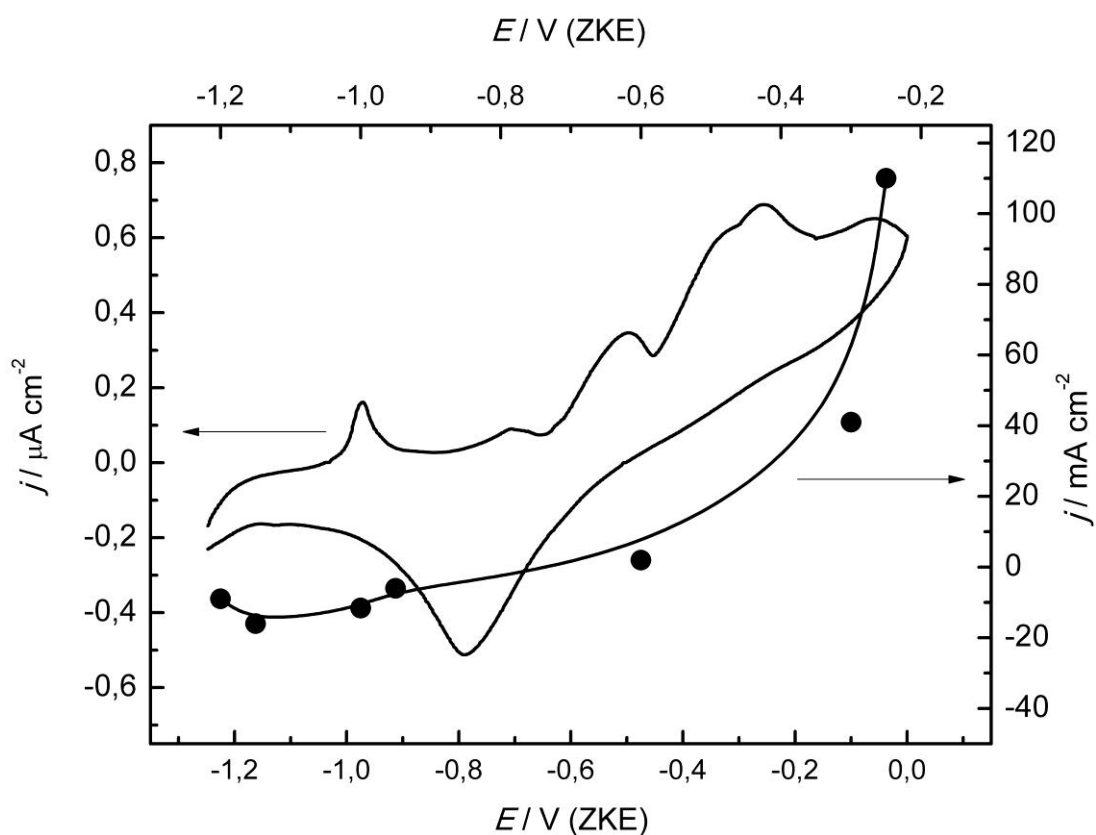


Slika 4.12. Zavisnost stacionarne struje fotoreagovanja i ciklični voltamogram za elektrodu od bakar-sulfida rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

Kao što se može uočiti sa slike 4.12 i 4.13, tokom katodne polarizacije do potencijala od $-1,15 \text{ V}$, oba materijala pokazuju sličnu fotoaktivnost. Na potencijalima nižim od $-1,2 \text{ V}$, smanjenje fotoaktivnosti može da bude posledica faznih transformacija

u bakar-sulfidu, a u slučaju PPY modifikovanog bakar-sulfidom posledica smanjenja provodljivosti PPY usled dedopovanja što povećava energiju zabranjenjne zone do 3.2 eV (energija zabranjene zone dedopovanog PPY [21]) pružajući mogućnost samo za adsorpciju UV zračenja.

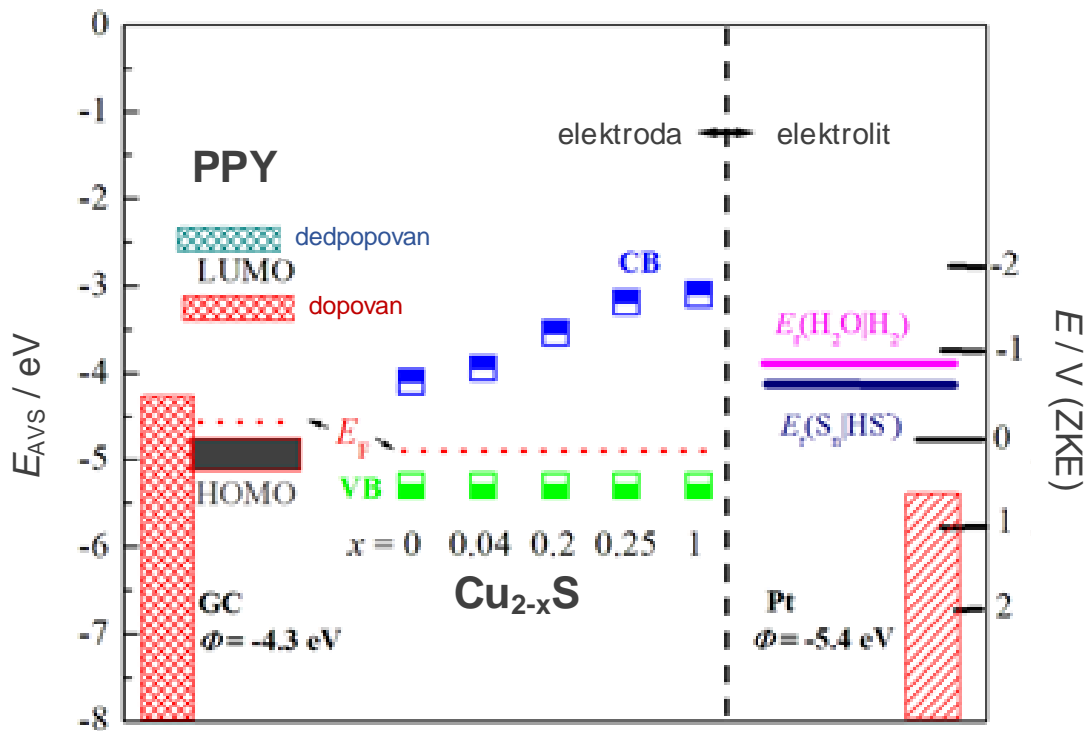
Pri anodnoj polarizaciji, PPY modifikovan bakar-sulfidom pokazuje značajno bolju fotoaktivnost u poređenju sa čistim bakar-sulfidom kao rezultat fotoelektrohemijske oksidacije sulfida.



Slika 4.13. Zavisnost stacionarne struje fotoreagovanja i ciklični voltamogram za elektrodu od polipirola modifikovanu bakar-sulfidom u nrastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.

4.1.6. **Moguće reakcije prenosa naelektrisanja pri fotoelektrohemijskom reagovanju bakar-sulfida i polipirola modifikovanog bakar-sulfidom**

Struktura elektrosnkih traka PPY je ranije opisana u teorijskom delu, ali u slučaju faza bakar-sulfida, Cu_{2-x}S faza, energija zabranjene zone zavisi od stehiometrijskog odnosa bakra i sumpora. Povećanje energije zabranjene zone povećava se sa povećanjem udela sumpora, tj. povećanjem x , u masi bakar-sulfida, a podaci u literature variraju zavisno od navoda, recimo, $E_g = 1.2$ eV za Cu_2S , 1.35 eV za $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, 1.75 eV za $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, 2.11 eV za $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, 2.2 eV za CuS [91,92]. U fazi kovelita, CuS , valentno stanje Cu je nerazjašnjenjo, ali se smatra da je oko +1. Gadgil i saradnici [91] su pokazali da energija valentine trake, VB (od eng. Valence band) od -5.3 ± 0.1 eV ne menja kad se faze Cu_{2-x}S menjaju od halkocita do djurleita, već se samo menja energija provodne trake CB (od eng. Conduction band). Kako je u svim fazama Cu_{2-x}S valenca bakra $\sim +1$, isti položaj VB od -5.3 ± 0.1 eV može se aproksimativno uzeti za sve faze. Položaj provodne trake za različito x u Cu_{2-x}S je procenjena dodavanjem energije zabranjene zone energijama valentinih traka. Na osnovu ovog razmatranja mogući energetska dijagram za pomenute materijale dat je na slici 4.14.

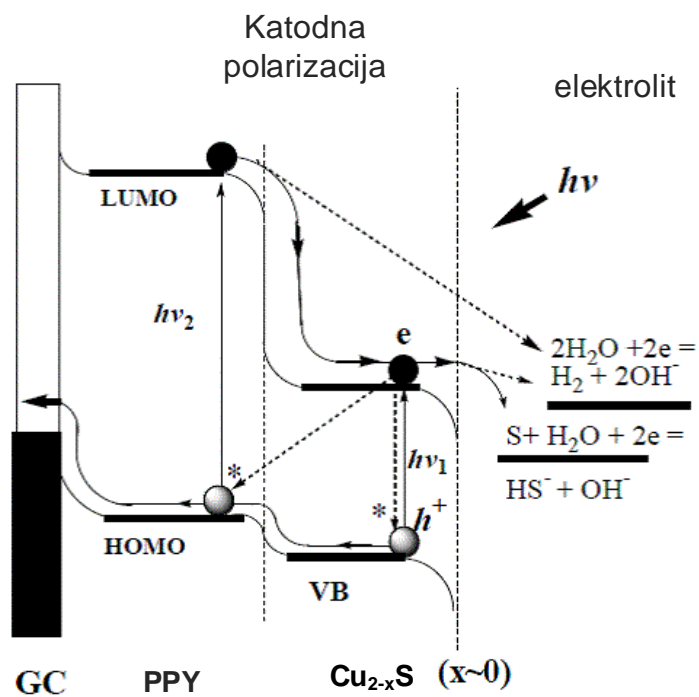


Slika 4.14. Predloženi energetske dijagrami fotoelektrohemijske ćelije, imajući u vidu unutrašnjost materijala (položaj valentne (VB) i provodne (CB) trake bakar-sulfida (Cu_{2-x}S), za različite vrednosti x ; E_F - Fermi nivo, Φ - funkcija izlaznog rada elektrona).

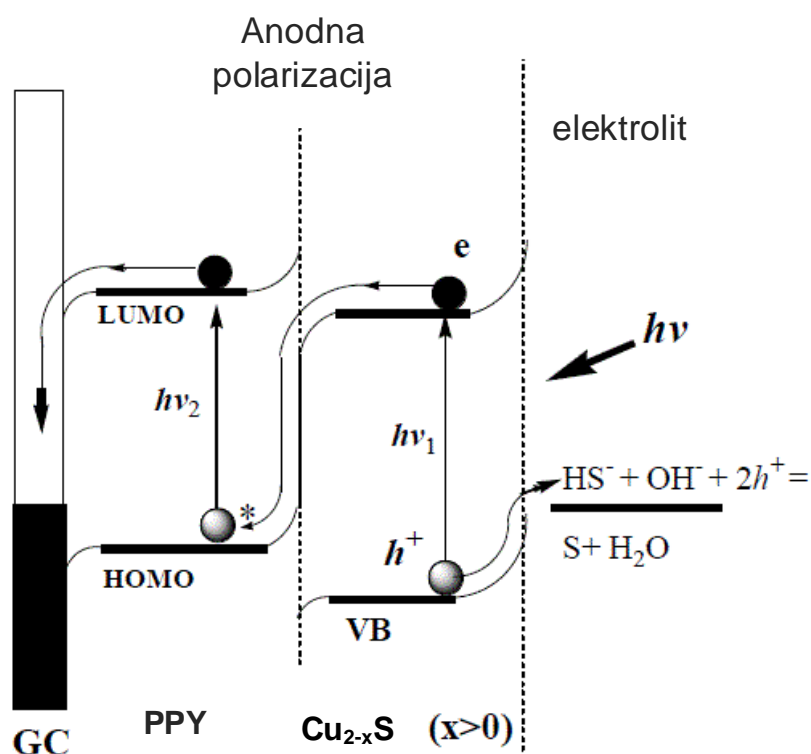
Položaj energija elektrosnkih traka dat je u odnosu na apsolutnu vakuumsku skalu, E_{AVS} i referentnu elektrodu (ZKE), imajući u vidu da nula referentne electrode $E_{\text{ZKE}} = 0$ odgovara $-4,68$ eV [93].

PPY i bakar-sulfid (Cu_{2-x}S) su poluprovodnici p-tipa [26,94], pa je Fermijev nivo očekivan na $\sim 0.05-0.25$ eV iznad nivoa HOMO u PPY, odnosno nivoa VB za bakar-sulfid (Cu_{2-x}S) [95]. Fermi nivo za redoks parove odgovara njihovom relativnom elektrodnom potencijalu. Funkcijla izlaznog rada elektrona Φ , za Pt je na -5.4 eV [96], a za staklasti ugljenik na $\sim -4,5$ eV [97].

Na osnovu razmatranja energetskih dijagrama sa slike 4.14, aproksimativna struktura energije zabranjene zone i reakcije prenosa naelektrisanja za PPY modifikovan bakar-sulfidom, tokom katodne i anodne polarizacije shematski je dat na slikama 4.15 i 4.16 respektivno.



Slika 4.15. Aproksimativna struktura reakcija prenosa naelektrisanja za polipirol modifikovan bakar-sulfidom (Cu_{2-x}S) tokom osvetljavanja u katodnoj oblasti u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ na pH 12.



Slika 4.16. Aproximativna struktura reakcija prenosa naelektrisanja za polipirol modifikovan bakar-sulfidom (Cu_{2-x}S) tokom osvetljavanja u anodnoj oblasti u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$ sa $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ tiouree i $0,025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{Sna}$ pH 12.

Imajući u vidu poroznu strukturu bakara-sulfida (Cu_{2-x}S), formiranje parova elektron-šupljina se može odvijati istovremeno u oba materijala. Pri katodnoj polarizaciji, elektroni sa provodne zone (CB) mogu da se rekombinuju i sa šupljinama na HOMO PPY i sa šupljinama iz valantnih zona (VB) bakara-sulfida (Cu_{2-x}S). Pri dovoljno visokoj katodnoj polarizaciji (negativnim potencijalima) pobuđeni elektroni iz LUMO PPY i CB bakara-sulfida (Cu_{2-x}S), mogu da redukuju molekule vode i sumpora zavisno od puta rekombinacije elektron-šupljina. Na manjim katodnim polarizacijama (manje negativnim potencijalima), zbog termodinamičkih ograničenja za reakciju

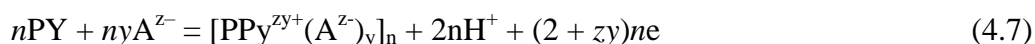
izdvajanja vodonika, doći će samo do redukcije molekula sumpora. Istovremeno, šupljine koje nisu rekombinovane mogu da pređu na Fermi nivo staklastog ugljenika.

Pri anodnoj polarizaciji, zbog bolje energetske usaglašenosti dolazi do brze rekombinacije elektrona iz CB bakar-sulfida Cu_{2-x}S sa šupljinama iz HOMO PPY. Pošto šupljine iz VB bakar-sulfida (Cu_{2-x}S) ne mogu da se dovoljno brzo rekombinuju, prosečni život šupljina i difuzioni put su verovatno značajno veći nego u slučaju čistog bakar-sulfida (Cu_{2-x}S), pa šupljine lako mogu da oksiduju HS^- umesto susedni Cu_{2-x}S čime neće učestvovati u reakciji fotokorozije.

4.2. Polipirol kao elektrodni materijal u akumulaciji energije

4.2.1. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija elektrode na bazi polipirola u rastvoru hlorovodonične kiseline

Elektrohemijska polimerizacija pirola odvija se u skladu sa stehiometrijskom jednačinom [78,98]:



gde je y stepen dopovanja, a z naelektrisanje jona dopanta, A^{z-} . Prema opšte prihvaćenom mehanizmu koji je predložio Dijaz sa saradnicima [99], u prvom stupnju dolazi do oksidacije monomera pirola i stvaranja katjon radikala čije je naelektrisanje delokalizovano preko celog molekula. U narednom stupnju koji diktira brzinu reakcije, dolazi do dimerizacije katojon radikala i do deprotonovanja. Usled veće konjugacije dimeri će se lakše oksidovati u odnosu na monomer. Do rasta polimernog lanca dolazi tokom dodavanja novoformiranih katojon radikala na lanac oligomera.

U cilju određivanja raspoloživog naelektrisanja elektrode na bazi PPY, što je od posebnog značaja prilikom razmatranja materijala za primenu u sistemima za akumulaciju energije (sekundarnim elektrohemijskim izvorima struje) primenjivana je sledeća analiza. Ako posmatramo reakciju polimerizacije pirola datu sa jednačinom (4.7), za ukupno naelektrisanje koje je potrebno za polimerizaciju, Q_{pol} , može se napisati:

$$Q_{pol} = I_{pol} t_{pol} = (2 + zy)neF \quad (4.8)$$

Prema navodima iz literature, elektrohemijski polimerizovan pirol ima stehiometriju $(2 + zy) \cdot F$, odnosno ~ 2.1 do $2.6 \cdot F$ po molu monomer pirola. [100]. Od toga se naelektrisanje „ $2 \cdot F$ “ odnosi na sam proces polimerizacije, a višak naelektrisanja od $0.1 \cdot F$ - $0.6 \cdot F$ na process dopovanja polimernog lanca.

Ako se polimer dobija anodnom polimerizacijom, odnosno ako je p-dopovan, tada za deakciju dopovanje/dedopovanje važi:



Teorijski raspoloživ kapacitet punjenja/praznjenja, $Q_{c,d}$, tj. dopovanja/dedopovanja u reakciji sa anjonima dat je sa:

$$Q_{c,d} = It = nzyeF \quad (4.10)$$

Ovaj kapacitet, $Q_{c,d}$, može da se dovede u vezu sa kapacitetom polimerizacije, Q_{pol} , kombinovanjem jednačina (4.8) i (4.10):

$$Q_{c,d} = \frac{zy}{2 + zy} Q_{pol} = \frac{zy}{2 + zy} I_{pol} t_{pol} \quad (4.11)$$

gde jer I_{pol} , jačina struje polimerizacije, a t_{pol} , vreme trajanja polimerizacije. Da bi se izračunao specifični kapacitet, neophodno je proceniti masu formiranog PPY. Masa elektrohemijski formiranog PPY je povezana sa kapacitetom polimerizacije jednačinom:

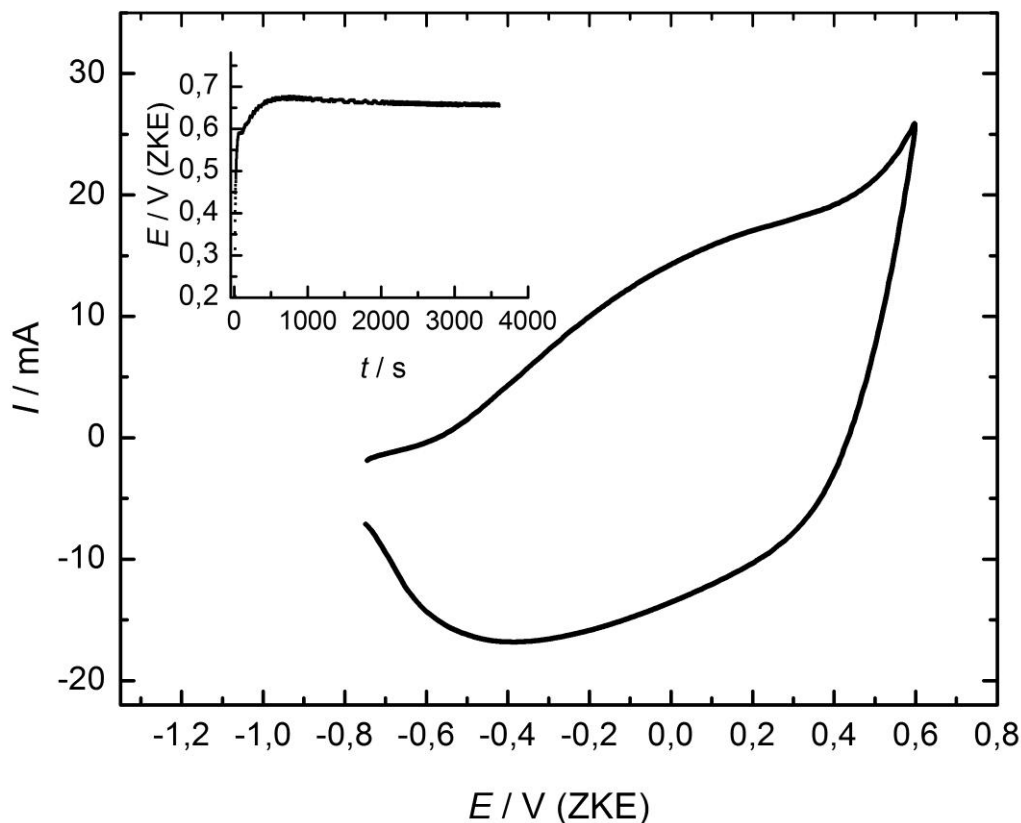
$$m(\text{PPy}) = \frac{I_{pol} t_{pol} [M_M - 2M_{H^+} + yM_A] p}{(2/\eta + zy)(p - 1)F} \quad (4.12)$$

gde je, η stepen iskorišćenja struje polimerizacije, a p stepen polimerizacije, dok su M_M i M_A molarne mase pirola i anjona respektivno. Ako se prepostavi da je stepen iskorišćenja struje polimerizacije $\eta \sim 1$ i da je stepen polimerizacije velik, kombinovanjem jednačina (4.11) i (4.12), može se doći do izraza za teorijski specifični kapacitet (Ah g^{-1}) koji može da se dobije za različite stepene dopovanja anjonima:

$$q_{s,t} = \frac{zyF}{[M_M - 2M_{H^+} + yM_A]} \quad (4.13)$$

Na slici 4.16. prikazana je elektrohemijaska sinteza i karakterizacija elektrode na bazi PPY, dobijena galvanostatskom sintezom strujom od 12mA, odnosno gustinom struje od 2 mA cm^{-2} na elektrodi od staklastog ugljenika u iz vodenog rastvora $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pirola. Vreme trajanja polimerizacije iznosilo je 1 h, tako da je količina naelektrosanja koja za polimerizaciju utrošena bila, $Q_{\text{pol}} = 12 \text{ mAh}$.

Na slici 4.17. je takođe prikazan ciklični voltamogram elektrohemijaski formiranog PPY, dobijen u rastvoru za sintezu, brzinom promene potencijala od 5 mV s^{-1} iz rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NH_4Cl i $1,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ZnCl_2 , koji će biti korišćen za razmatranje karakteristika elektrode na bazi PPY.



Slika 4.17. Ciklični voltamogram ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) elektrode na bazi polipirola u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$. Dodatak: Galvanostatska ($j = 2 \text{ mA cm}^{-2}$) kriva elektrohemijske polimerizacije pirola na elektrodi od staklastog ugljenika iz vodenog rastvora $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pirola.

Kao što može videti na dodatku slike 4.17. dobijen je uobičajen oblik hronopotenciometrijske sinteze PPY iz hloridnog rastvora, nakon brzog rasta potencijala, tokom koga dolazi do pokrivanja elektrode filmom PPY, dolazi do uspostavljanja platoa potencijala na oko 0,7 V na kome se odvija polimerizacija na već formiranom filmu PPY u skladu sa jednačinom (4.7).

Ako uzme u obzir da je ukupno naelektrisanje za polimerizaciju iznosilo 12 mAh, a da je prema literaturnim podacima, teorijski stepen dopovanja 0,33 [60,61,63,77 101], može se utvrditi da je teorijski raspoloživ kapacitet 1,7 mAh.

Masa elektrohemijski formiranog PPY dopovanog hloridnim jonima $[\text{PPY}(\text{Cl}^-)_y]_n$, uzimajući da je postignut maksimalni stepen dopovanja $y = 0,33$, na osnovu jednačine (4.12) iznosi 14 mg, dok odgovarajući specifični kapacitet iznosi 120 mAh g^{-1} .

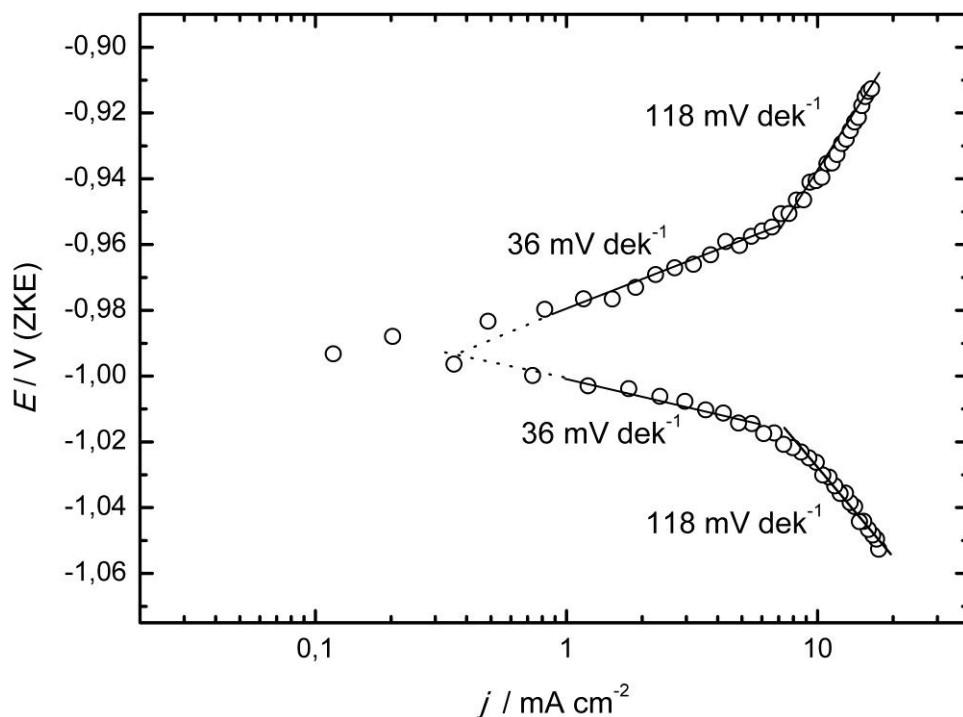
Iz cikličnog voltamograma sa slike 4.16., može se uočiti da dopovanje, odnosno punjenje, elektrode na bazi PPY počinje na potencijalu od oko $-0,5 \text{ V}$ i odvija se sve do potencijala od oko $0,45 \text{ V}$. Na potencijalima pozitivnijim od $0,45 \text{ V}$ dolazi do prekomerne oksidacije PPY i pojave degradacionih proizvoda [102,103]. Dedopovanje odnosno pražnjenje odvija se u širokom opsegu potencijala od $0,45$ do oko $-0,75 \text{ V}$.

4.2.2. Elektrohemijska karakterizacija sistema zink | polipirol

Na slici 4.18., prikazane su anodne i katodne potenciodinamičke polarizacione krive elektrode od cinka u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

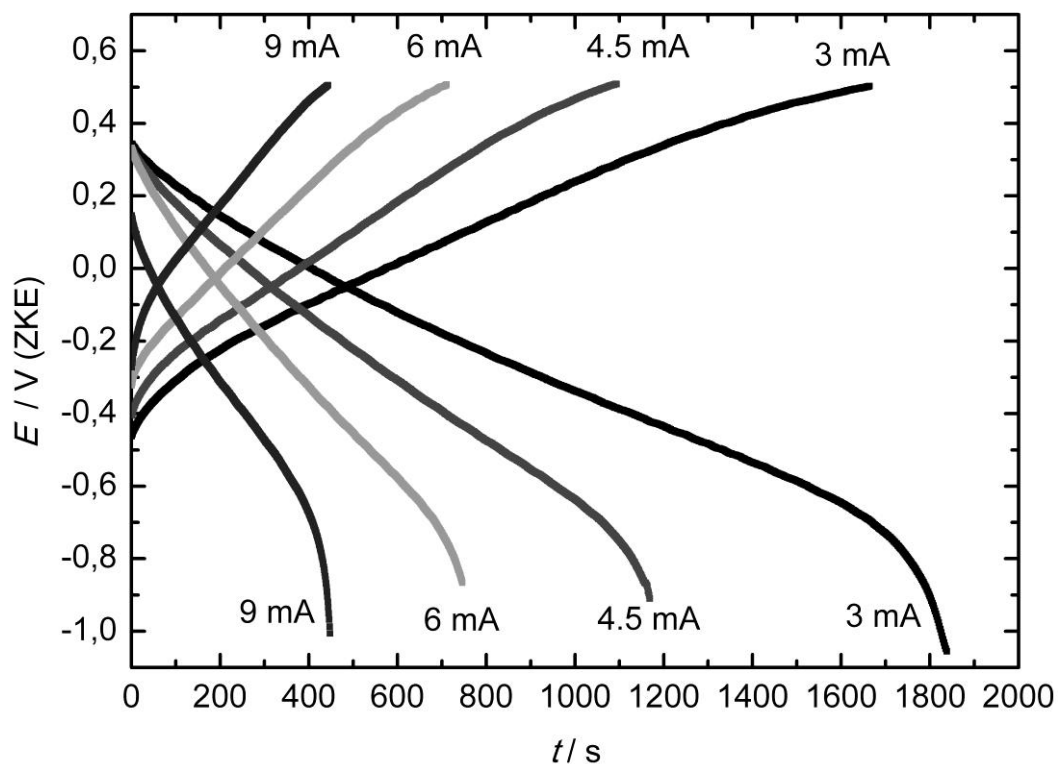
Na osnovu slike 4.17., može se proceniti da je reverzibilni potencijal elektrode od cinka oko -1 V , dok je gustina struje izmene $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Anodni i katodni Tafelov nagib iznose $\pm 36 \text{ mV dek}^{-1}$ u oblasti malih gustina struje, odnosno $\pm 118 \text{ mV dek}^{-1}$, u oblasti većih gustina struje.

Od elektrode na bazi PPY i elektrode od cinka formirana je elektrohemijska ćelija u kojoj je elektroda od PPY korišćena kao katoda, a cink kao anoda, dok je elektrolit bio vodeni rastvor $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$. Ovako formirana ćelija podvrgnuta je punjenju i pražnjenju različitim strujama.



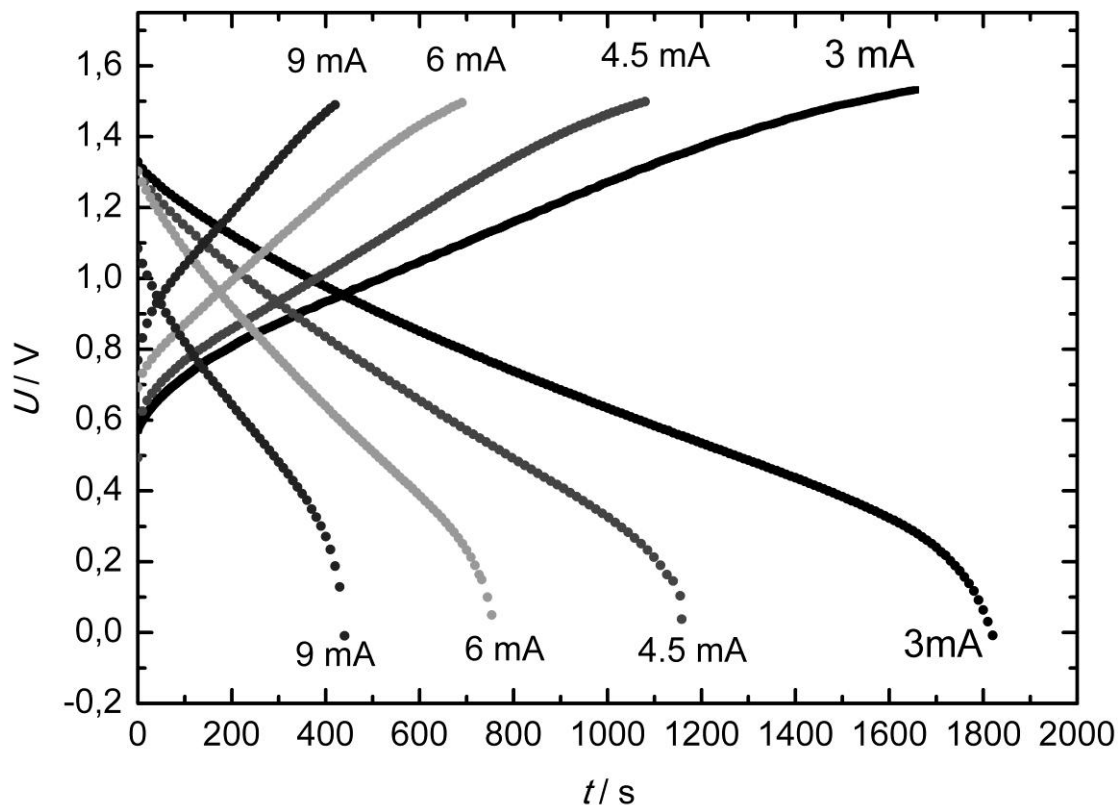
Slika 4.18. Anodna i katodna potenciodinamička ($v = 0.5 \text{ mV s}^{-1}$) polarizaciona kriva elektrode od cinaka u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NH_4Cl i $1,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ZnCl_2 .

Na slici 4.19. prikazane su galvanostatske krive punjenja i pražnjenja elektrode na bazi polipirola u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ NH_4Cl i $1,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ZnCl_2 dobijene različitim struje punjenja/pražnjenja. Može se uočiti da se punjenje elektrode od PPY odvija u oblasti potencijala $\sim -0,4$ do oko $0,5 \text{ V}$, dok se pražnjenje odvija u oblasti potencijala od $0,35$ do $-0,8 \text{ V}$.



Slika 4.19. Krive punjenja i pražnjenja elektrode na bazi polipirola u rastvoru dobijene različitim strujama u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

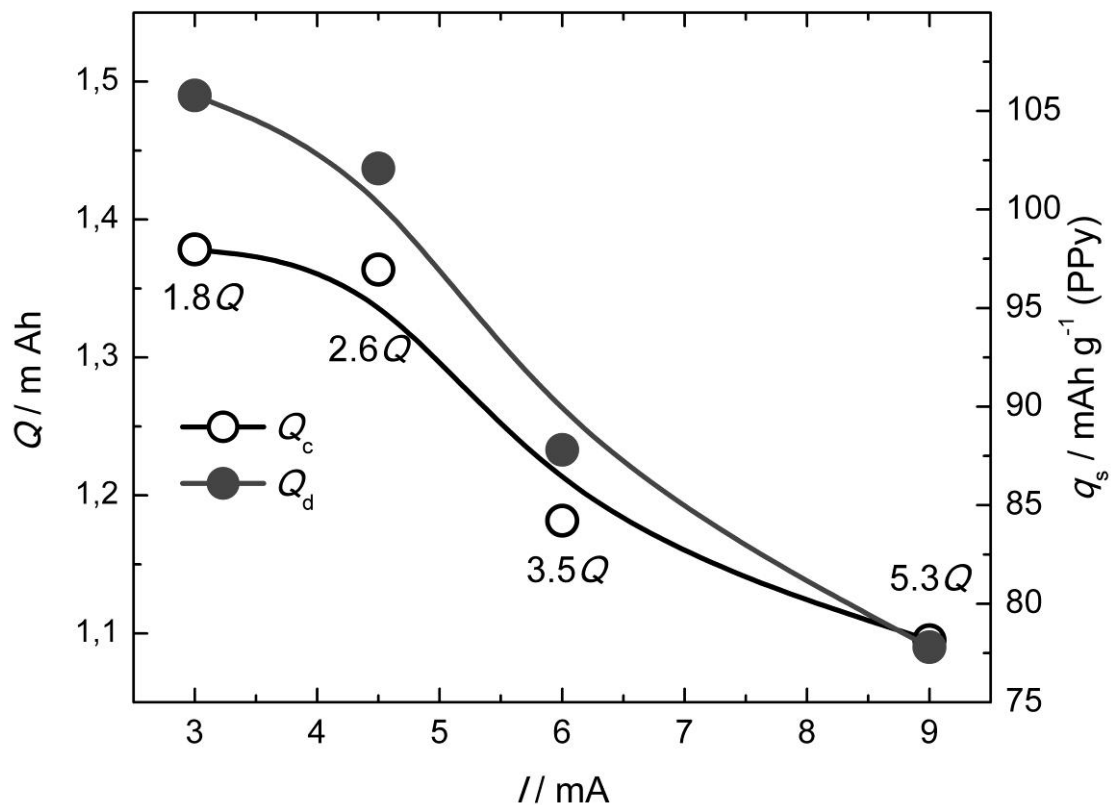
Istovremeno sa snimanjem krivih punjenja i pražnjenja elektrode na bazi polipirola vršeno je i praćenje napona ćelije Zn-PPY, a rezultati su prikazani na slici 4. 20. U zavisnosti od struje kojom je punjena/pražnjena ćelija, punjenje počinje između 0,5 i 0,7 V i odvija se do napona od 1,5 V. Posle punjenja ćelije napon otvorenog kola je iznosio oko 1,3 V. Pražnjenje Zn-PPY ćelije počinje na 1,3 V sa linearnim padom napona do vrednosti od 0,25 V, nakon čega sledi oštar pad napona kao posledica difuzije hloridnih jona kroz polipirol.



Slika 4.20. Zavisnost napona punjenja i pražnjenja od vremena za različite struje punjenja/ pražnjenja ćelije Zn|PPy u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

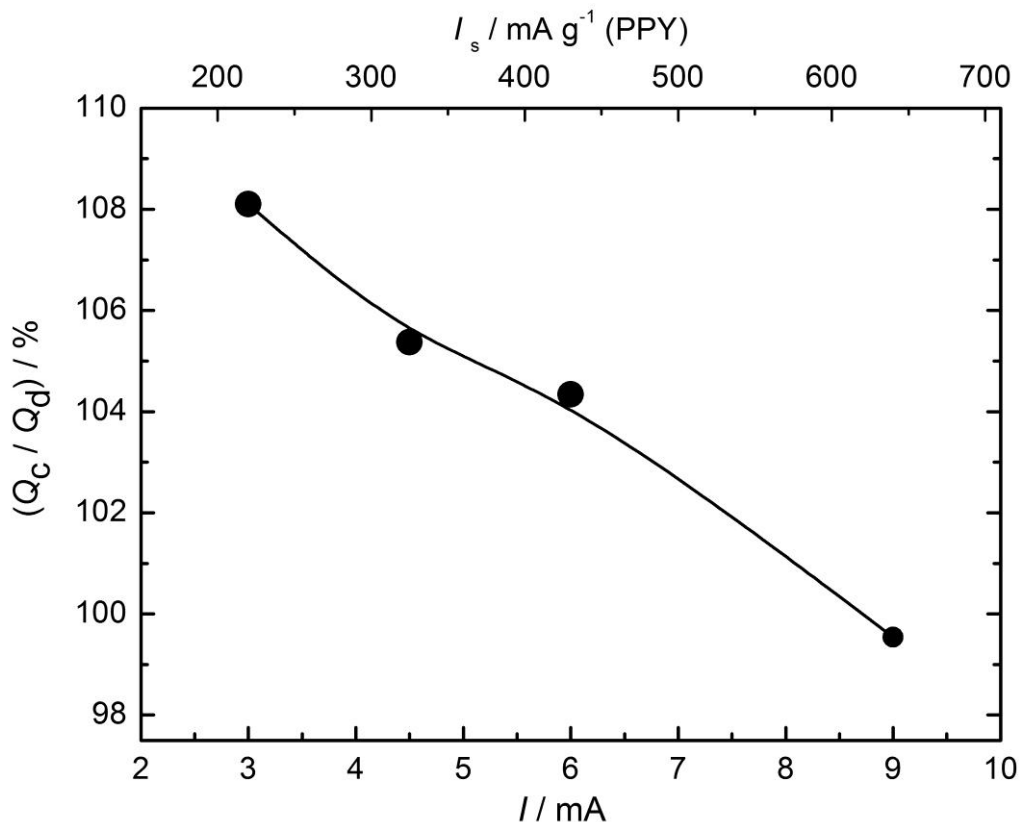
Na osnovu podataka sa slike 4.19., može se odrediti zavisnost kapaciteta punjenja, Q_c , i pražnjenja, Q_d , elektrode na bazi polipirola od struje, kao što je to dato na slici 4.20.

Imajući u vidu prethodno procenjeni maksimalni kapacitet od 1,7 mAh vidi se da sa porastom struje normirane na procenjeni maksimalni kapacitet od 1,7 mAh, od 1,8 Q do 5,3 Q, kapacitet opada od 1,5 mAh do 1,1 mAh.



Slika 4.21. Zavisnost kapaciteta (desno) i specifičnog kapaciteta (levo) elektrode od polipirola od struje punjenja/pražnjenja u rastvoru u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

Efikasnost iskorišćenja kapaciteta (eng. Columbic efficiency) koja je data na slici 4.22., opada od vrednosti 108 % za manje brzine pražnjenja do vrednosti od 100 % za veće brzine pražnjenja. Znajući da je masa polipirola 14 mg, mogu se izračunati vrednosti za specifični kapacitet, q_s , koje se kreću od 108 do 78 mAh g^{-1} kao i odgovarajuće specifične struje, I_s , od 200 do 600 mA g^{-1} .

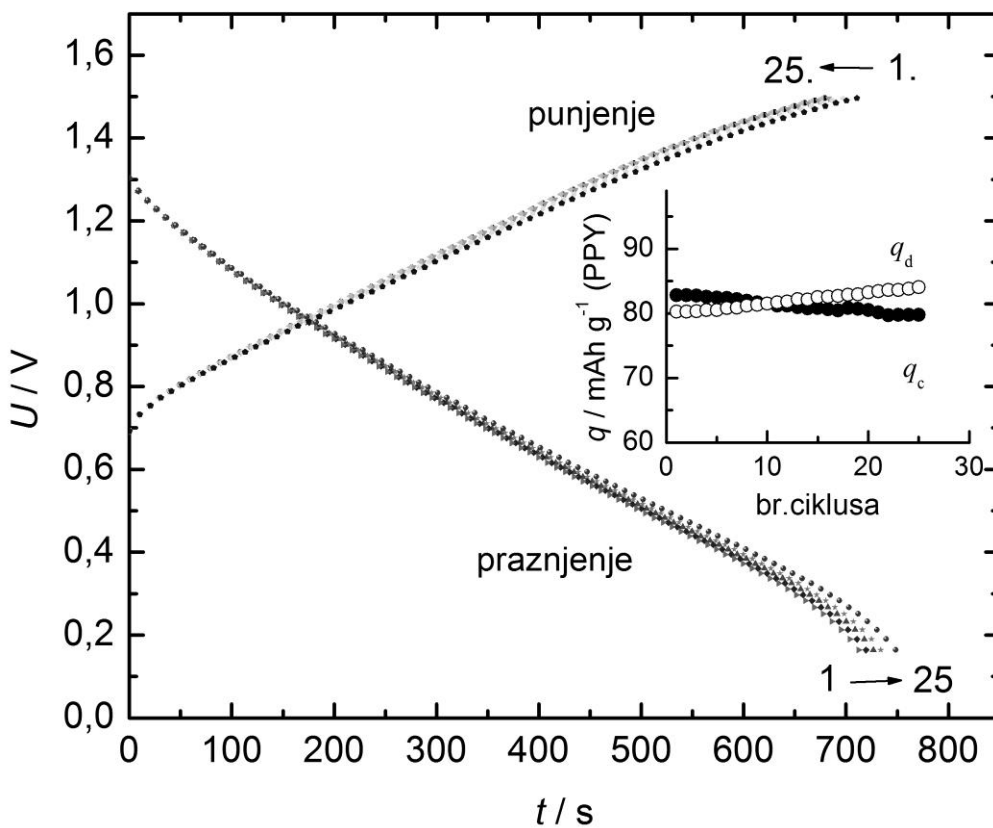


Slika 4.22. Zavisnost efikasnosti iskorišćenja kapaciteta od struje punjenja/pražnjenja elektrode na bazi polipirola u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$.

Ciklizacija ćelije Zn|PPy ispitivana je strujom od 6 mA tokom dvadeset pet naizmeničnih ciklusa punjenja i pražnjenja ćelije, ograničavajući se na potencijal punjenja elektrode od polipirola od 0,5 V, a odgovarajući rezultati su prikazani na slici 4.23., dok je u dodatku slike data zavisnost kapaciteta punjenja i pražnjenja od broja ciklusa.

Kao što se može videti na slici 4.23. tokom ciklizacije ćelije Zn|PPY dolazi do malih promena u izgledu krivih punjenja i pražnjenja što je posledica opadanja kapaciteta. Kapacitet punjenja tokom ciklizacije opada za oko 3 % ,kao što se može videti u dodatku slike 4.23. Sa druge strane, blagi porast specifičnog kapaciteta punjenja

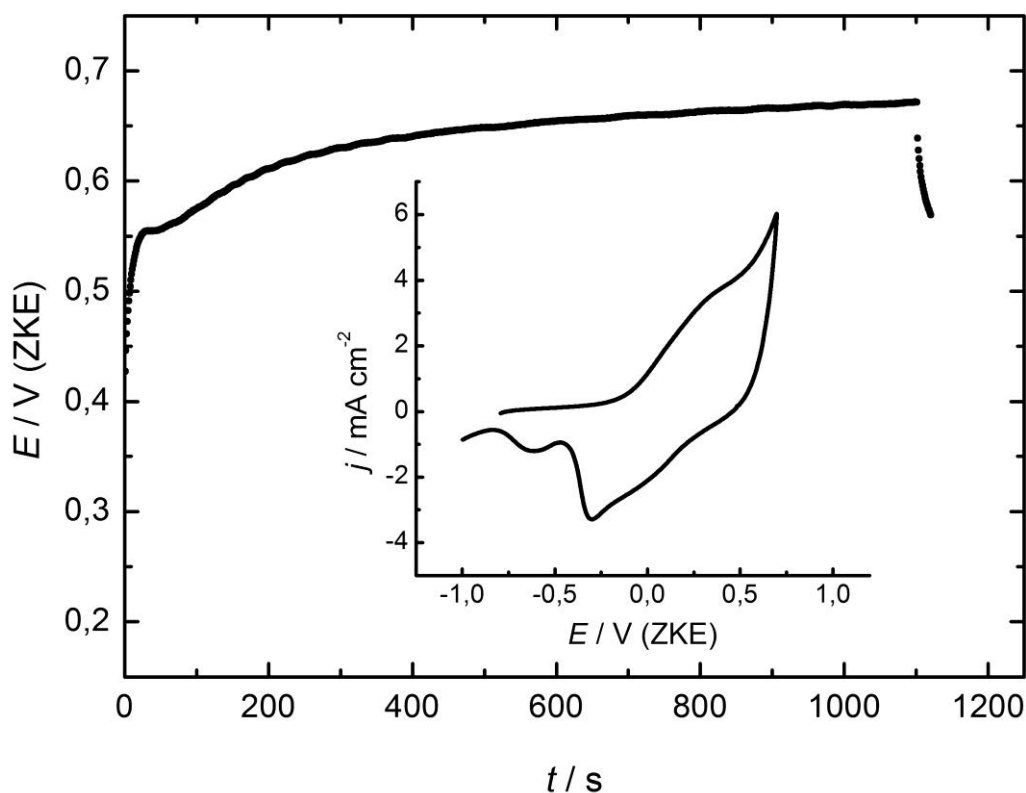
može da se pripiše širenju sloja PPY čime se stvaraju nova raspoloživa mesta za reakciju dopovanja kao i mogućnost redukcije preoksidisanog polipirola.



Slika 4.23. Ciklizacija ćelije cink|polipirol strujom od 6 mA u vodenom rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$. Dodatak slike: Zavisnost specifičnog kapaciteta punjenja i pražnjenja ćelije Zn|PPY od broja ciklusa.

4.2.3. Elektrohemijska sinteza i karakterizacija elektrode na bazi polipirola dobijene iz vodenog rastvora sumporne kiseline

Elektrohemijska sinteza elektrode na bazi polipirola iz vodenog rastvora $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pirola i $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ u uslovima konstantne struje od 12 mA odnosno $6,0 \text{ mA cm}^{-2}$ data je na slici 4.24. Imajući u vidu vreme trajanje sinteze, količina naelektrisanja polimerizacije, Q_{pol} , iznosila je $3,6 \text{ mA h}$.



Slika 4.24. Galvanostatska ($I = 12 \text{ mA}$) elektrohemijska sinteza elektrode na bazi polipirola iz vodenog rastvora $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pirola i $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Dodatak slike: Ciklični voltamogram ($v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$) elektrode na bazi polipirola u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Kao što se može videti na slici 4.24, hronopotenciometrijska kriva elektrohemisjke sinteze PPY iz sulfatnog rastvora ima uobičajen i reproduktibilan izgled [104], elektrohemisjku sitezu karakteriše početni rast potencijala od između 0,55 i 0,65 V, posle koga se uspostvlja plato potencijala na oko 0,65 V. Slično kao i u slučaju formiranja elektrode iz rastvora HCl, korišćenjem jednačine (4.12) može se izračunati masa formiranog PPY od 4,85 mg i odgovarajući kapacitet od 0,76 mAh. Dok se za teorijski specifični kapacitet elektrode na bazi polipirola u sulfatnom vodenom rastvoru može proceniti vrednost od 157 mAh g⁻¹.

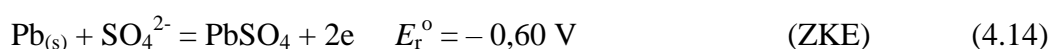
Na dodatku slike 4.24. prikazan je ciklični voltmogram elektrode na bazi polipirola u rastvoru 1,0 mol dm⁻³ H₂SO₄ i 0,5 mol dm⁻³ (NH₄)₂SO₄. Kao što se može videti na dodatku slike 4.24, elektroda na bazi polipirola pokazuje tipično pseudokapacitivno ponašanje sa dopovanjem i dedopovanjem koje se odvija u širokoj oblasti potencijala [104]. Dopovanje sulfatnim anjonima započinje na potencijalu od – 0,4 V i odvija se do potencijala od oko 0,5 V, nakon čega se rast gustine struje može pripisati prekomernoj oksidaciji polipirola [102,103]. Dedopovanje se odvija u oblasti potencijala između 0,45 do -0,45 V sa dobro definisanim katodnim pikom pozicioniranim na potencijalu od – 0,3 V. Pikovi malog intenziteta koji se nalaze u oblasti potencijala negativnijim od - 0,45 V mogu se dovesti u vezu sa dopovanjem protonima ili katojonima [105].

4.2.4. Elektrohemisjka sinteza i karakterizacija elektroda na bazi olovo-sulfata i olovo-oksida

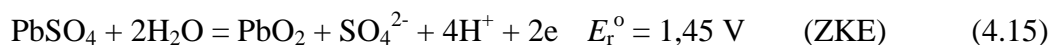
Na slikama 4.25. i 4.26. prikazano je elektrohemisjsko formiranje elektrode na bazi olovo-sulfata i olovo-oksida, respektivno, prema ranije opisanom modifikovanom Planteovom postupku [79]. Sunderasti olovo-sulfat i olovo oksid dobijaju se galvanostatskom sintezom na šablonu (od eng. template) filma PbO₂ redukcijom i oksidacijom. U dodatku slike 4.25, kao i slike 4.26 dati su ciklični voltamogrami

formiranih elektroda na bazi olovo-sulfata i olovo-oksida respektivno, dobijeni brzinom promene potencijala od 5 mV s^{-1} u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Kao što je već bilo reči, na početku je elektroda od olova katodno tretirana u trajanju od 300 s, u cilju redukcije oksida koji su normalno pristni na površini olova. Primenom anodne struje, na potencijalu od $-0,55 \text{ V}$ dolazi do transformacije čistog olova do olovo-sulfata u skladu sa jednačinom:

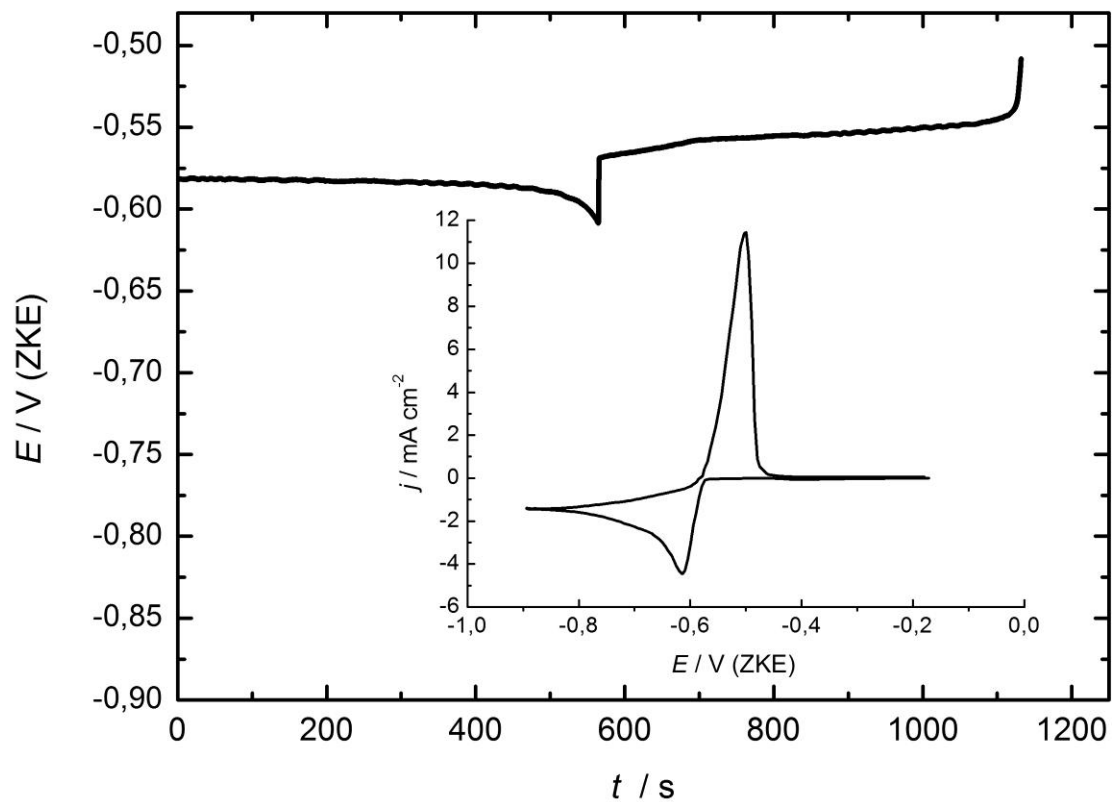


Kada dođe do transformacije olova do PbSO_4 , dolazi do naglog porasta potencijala do $\sim 1,85 \text{ V}$, posle koga sledi plato potencijala na $\sim 1,55 \text{ V}$ kome odgovara transformacija PbSO_4 do PbO_2 , u skladu sa:



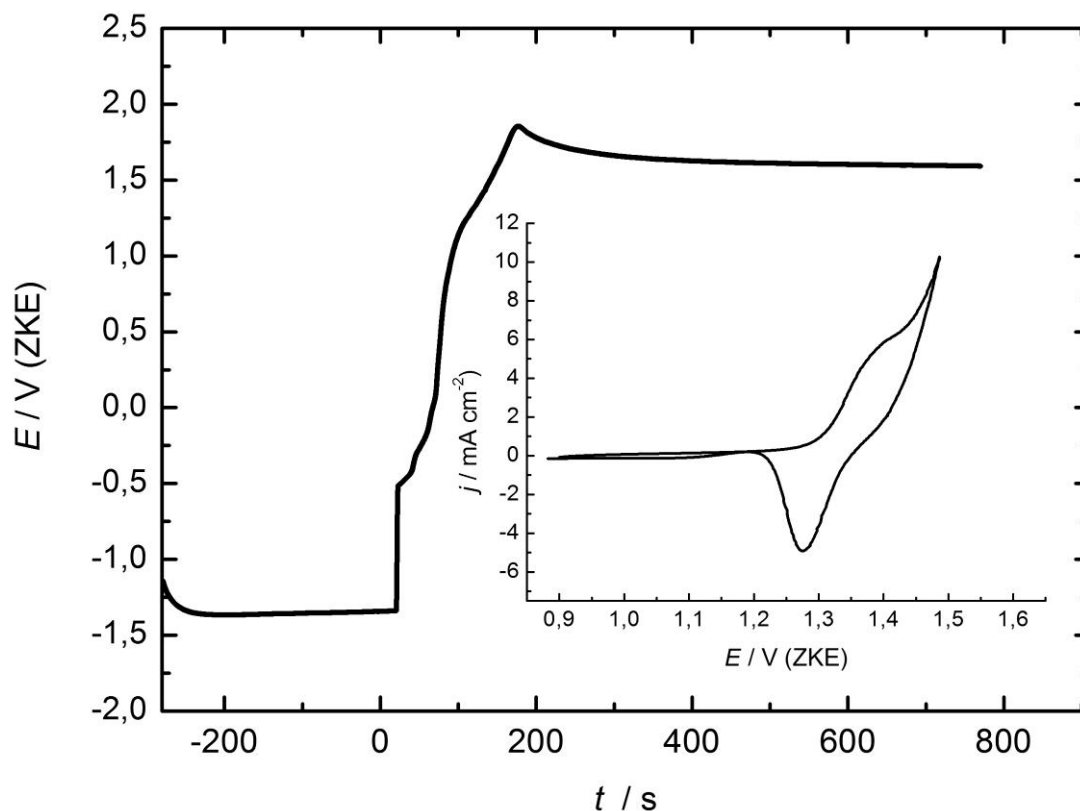
Nakon 750 s, elektroda se potpuno isprazni do potencijala od $-0,6 \text{ V}$ istom strujom. Olovo-sulfat se dobija kroz tri ciklusa pražnjenja i punjenja u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ u skladu sa jednačinom (4.14).

Olovo-oxid se dobija kroz pet ciklusa oksidacije i redukcije u oblasti potencijala od ~ 1 do $1,6 \text{ V}$ u čistoj $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ u skladu sa jednačinom (4.15).



Slika 4.25. Elektrohemijsko formiranje elektrode na bazi olovo-sulfata.

Dodatak: Ciklični voltamogram ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$) elektrode na bazi olovo-sulfata dobijen u oblasti potencijala od -0,9 do -0,15 V u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$



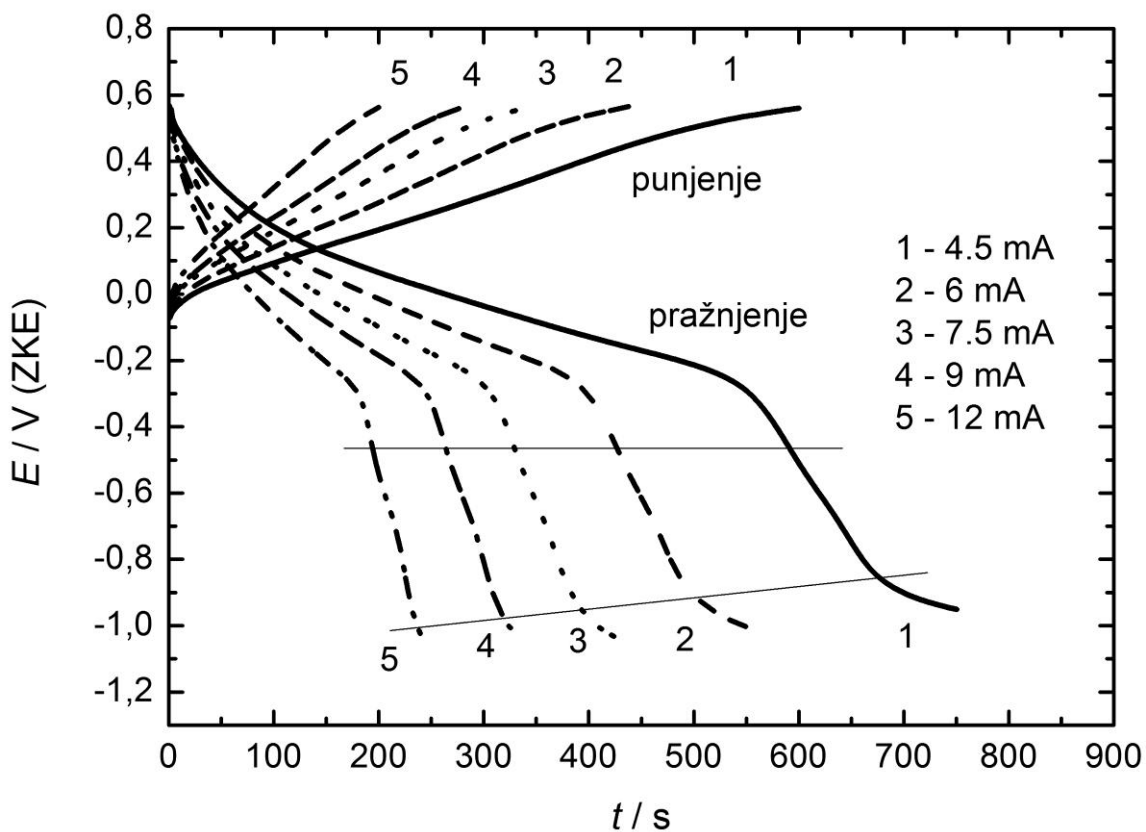
Slika 4.26. Elektrohemijsko formiranje elektrode na bazi olovo-oksida.

Dodatak: Ciklični voltamogram ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) elektrode na bazi olovo-oksida dobijen u oblasti potencijala od -0,9 do -0,15 V u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Kao što može da se vidi dodatku na slikama 4.25 i 4.26., elektrode na bazi olovo-sulfata i olovo-oksida imaju ranije potvrđeno ponašanje koje je tipično za baterijske elektrode okarakterisano reverzibilnišću kao i izraženim oštrim pikovima [104]. Formalni potencijali sistema olovo|olovo-sulfat i olovo|olovo-sulfat se mogu proceniti na $-0,58$ i $1,3$ V respektivno.

4.2.5. Elektrohemijska karakterizacija ćelija plipirol|olovo-oksidi i olovo-sulfat|polipirol

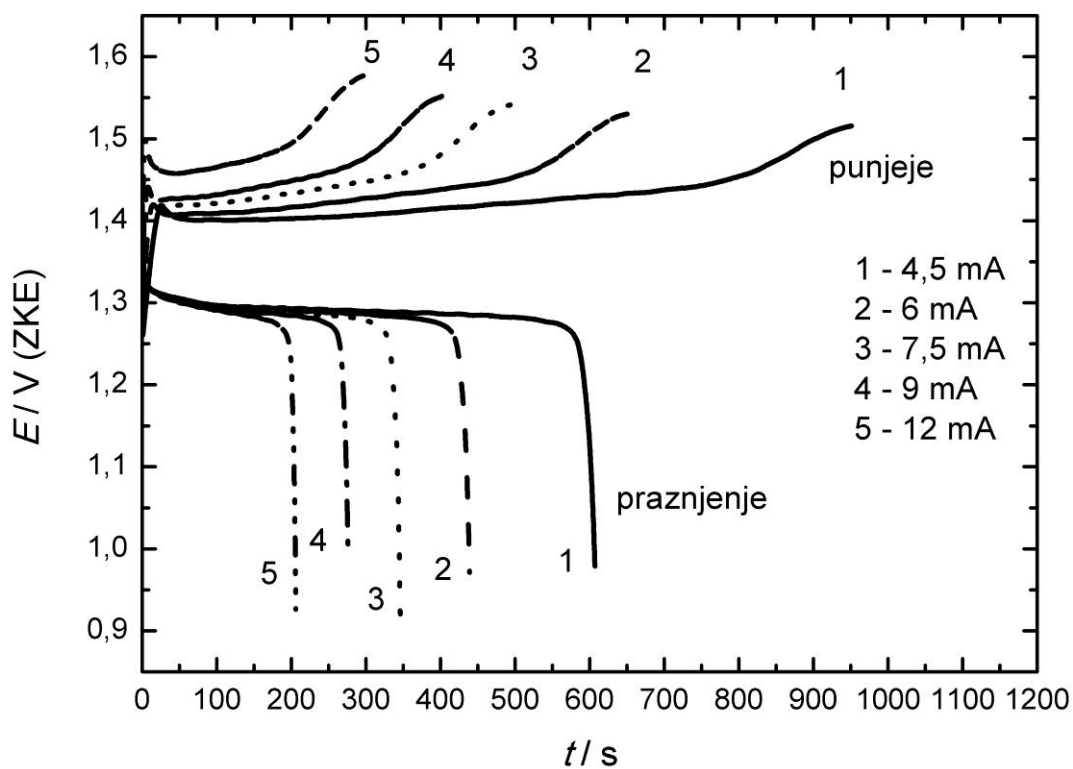
Na slici 4.27. prikazane su krive punjenja (dopovanja) i pražnjenja (dedopovanja) elektrode na bazi PPY dopovanog sulfatima u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dobijene različitim strujama punjenja/pražnjenja u osegu od 4,5 do 12 mA.



Slika 4.27. Krive punjenja i pražnjenja elektrode na bazi polipirola u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dobijene različitim strujama označenim na slici.

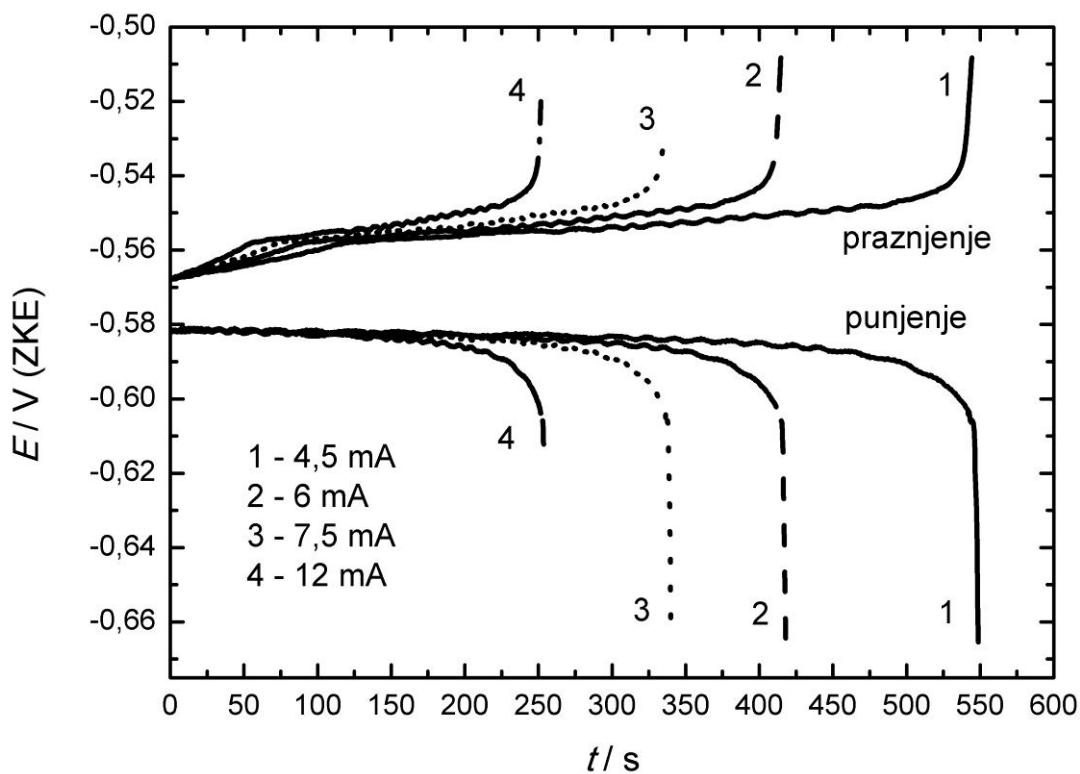
Punjenje (dopovanje) elektrode na bazi polipirola se odvija u širokoj oblasti potencijala od $-0,1$ V do $0,55$ V, dok se dedopovanje (pražnjenje) odvija u oblasti potencijala od $0,55$ V do oko $0,4$ V. Na potencijalima negativnijim od $-0,45$ V dolazi do naglog opadanja potencijala uslovljeno difuzionim ograničenjima dedopovanja anjona i ubacivanja katjona u polimerni lanac.

Punjenje i pražnjenje elektroda na bazi olovnih jedinjenja, olovo-oksida i olovo-sulfata primenom različitih struja u opsegu od $4,5$ do 12 mA, u rastvoru $1,0$ mol dm^{-3} H_2SO_4 i $0,5$ mol dm^{-3} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, prikazano je na slikama 4.28 i 4.29. respektivno.



Slika 4.28. Krive punjenja i pražnjenja elektrode na bazi olovo-oksida u rastvoru $1,0$ mol dm^{-3} H_2SO_4 i $0,5$ mol dm^{-3} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dobijene različitim strujama označenim na slici.

Sa slike 4.2.8. može se videti da se punjenje elektrode na bazi olovo-oksida odvija u oblasti potencijala od 1,4 V do 1,55 V, dok se pražnjenje odvija praktično na platou potencijala od oko 1,3 V.



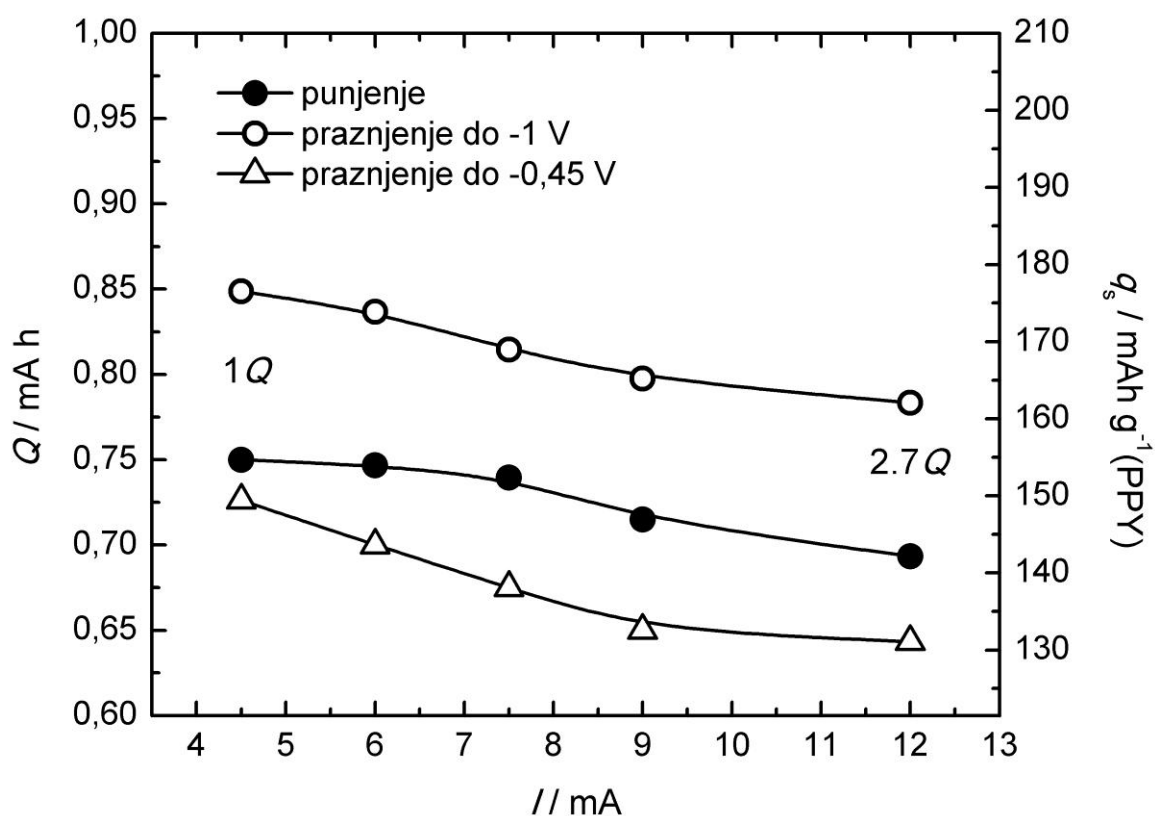
Slika 4.29. Krive punjenja i pražnjenja elektrode na bazi olovo-sulfata u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dobijene različitim strujama označenim na slici.

Na osnovu slike 4.29. se vidi da se punjenje i pražnjenje elektrode na bazi olovo-sulfata odvija u veoma uskom opsegu potencijala od $-0,57 \pm 0,03 \text{ V}$, što je očekivano ponašanje za ovu elektrodu [104]. U oba slučaja, proces punjenja i pražnjenja olovo-oksida i olovo-sulfata, u izvesnoj meri zavisi od primenjene struje, sa stepenom

iskorišćenja od oko 70 % za elektrodu na bazi olovo-oksida i skoro 100 % za elektrodu na bazi olovo-sulfata.

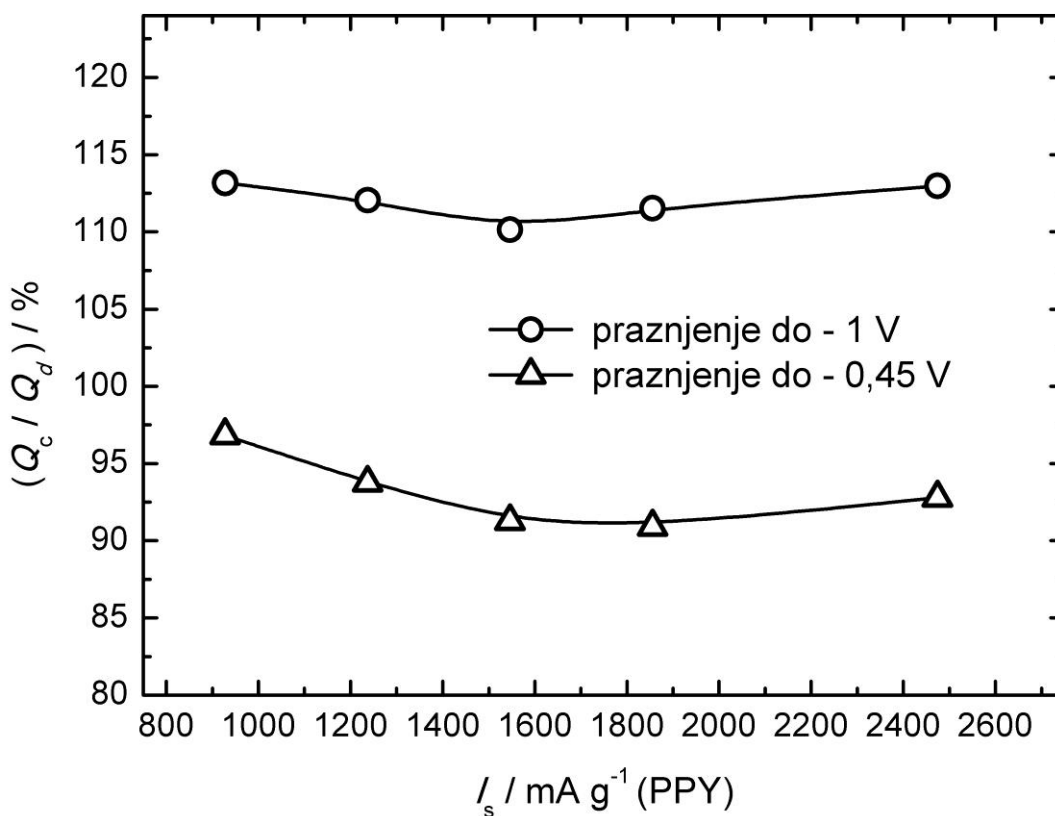
Na osnovu punjenja i pražnjenja elektrode na bazi PPY može se izračunati kapacitet punjenja i pražnjenja kao i odgovarajući specifični kapaciteti u zavisnosti od struje, kao što je to prikazano na slici 4.30. Kapaciteti pražnjenja na slici 4.30 dati su za dva granična potencijala pražnjenja od 0,45 V i 1 V.

Na slici 4.31. prikazana je efikasnost kapaciteta tj. odnos kapaciteta punjenja i pražnjenja u zavisnosti od specifične struje za različite potencijale pražnjenja.



Slika 4.30. Zavisnost kapaciteta punjenja i pražnjenja (desno) i specifičnog kapaciteta punjenja i pražnjenja (levo) izračunato po jediničnoj masi polipirola u zavisnosti od struje za elektrodu na bazi polipirola u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Kao što se može videti na slici 4.30, sa porastom struje punjenja dolazi do blagog opadanja kapaciteta punjenja od 0,75 mAh (150 mAh g⁻¹) do 0,69 mAh (140 mAh g⁻¹). Sa druge strane kapacitet pražnjenja, za pražnjenje do potencijala od -0,45 V opada od 0,73 mAh (143 mAh g⁻¹) do 0,65 mAh (135 mAh g⁻¹), dok su u slučaju pražnjenja do potencijala od -1 V dobijeni veći kapaciteti pražnjenja od 0,85 mAh (175 mAh g⁻¹) do 0,8 mAh (161 mAh g⁻¹) što se može dovesti u vezu sa mogućnošću ubacivanja katjona u lanacPPY na nižim potencijalima [105].

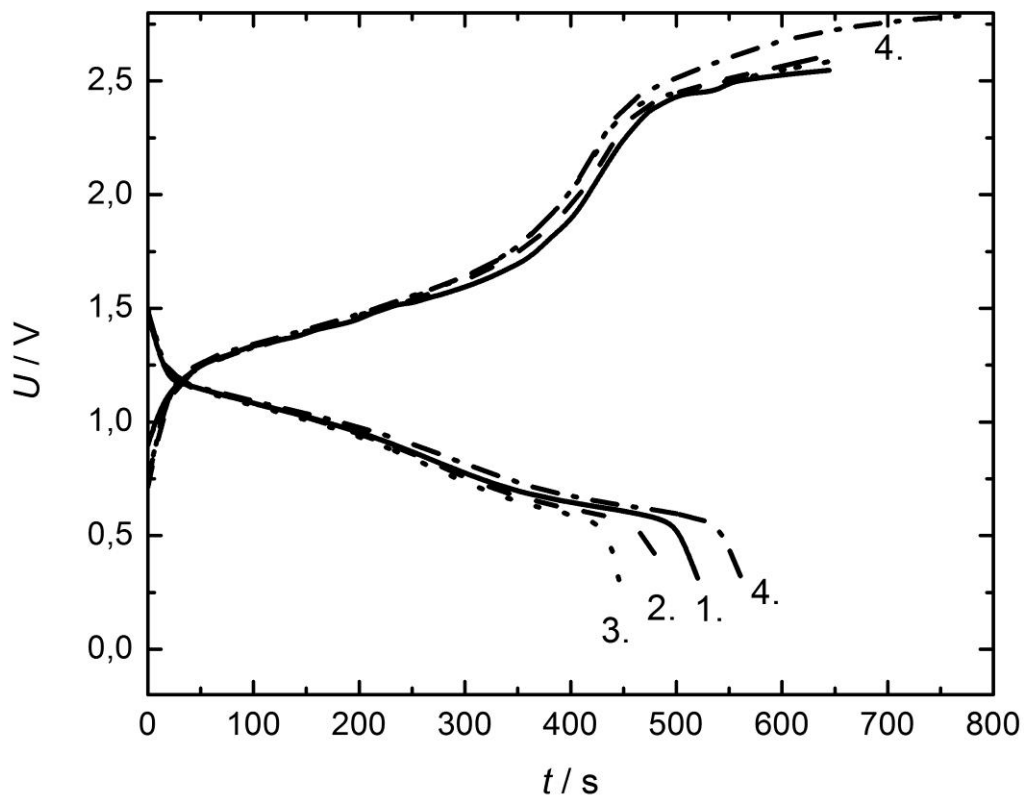


Slika 4.31. Zavisnost odnosa kapaciteta punjenja i pražnjenja od specifične struje za različite potencijala pražnjenja elektrode na bazi polipirola u rastvoru 1,0 mol dm⁻³ H₂SO₄ i 0,5 mol dm⁻³ (NH₄)₂SO₄.

Na osnovu slike 4.31, može se videti da efikasnost iskorišćenja naelektrisanja (eng. Coulombic efficiency) elektrode na bazi polipirola zavisi od potencijala do koga se vrši pražnjenje elektrode. Ako se elektroda prazni do potencijala od $-0,45$ V iskorišćenje naelektrisanja iznosi oko 95 %, dok je za pražnjenje do potencijala od -1 V ta vrednost 110 % usled mogućnosti ubacivanja katjona u lanac polipirola [105].

4.2.6. Ciklizacija sistema polipirol|olovo-oksidi

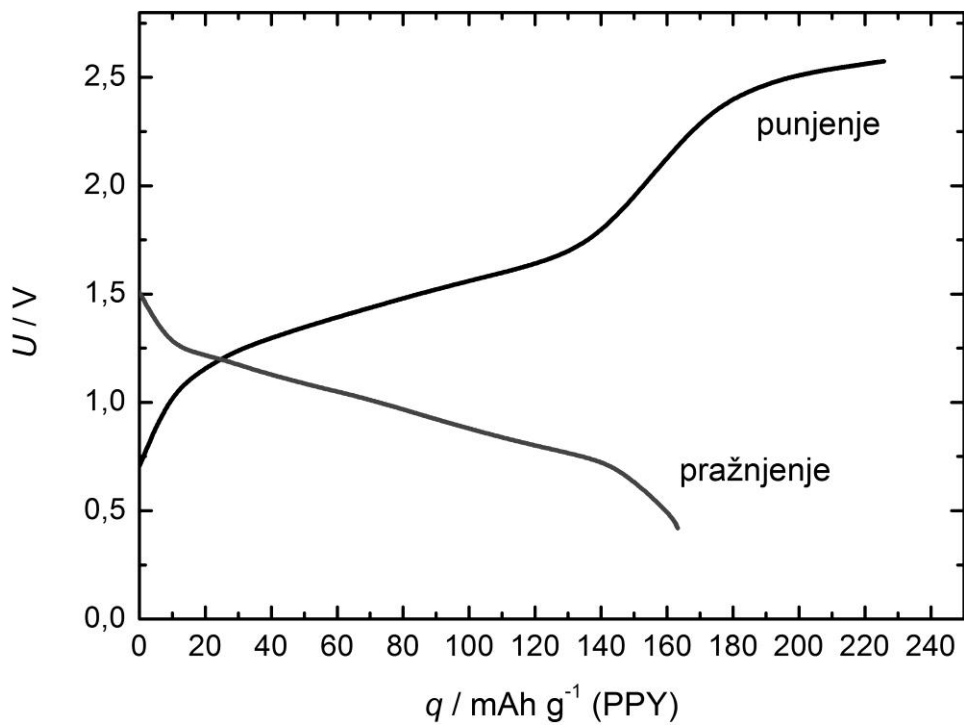
Na slici 4.31. prikazana je ciklizacija ćelije PPY|PbO₂ tokom četiri ciklusa punjenja i pražnjenja strujom od 6 mA u rastvoru 1,0 mol dm⁻³ H₂SO₄ i 0,5 mol dm⁻³ (NH₄)₂SO₄. Na osnovu slike 4.32 vidi se da se punjenje ćelije PPY|PbO₂ odvija u širokom opsegu napona od 0,75 do 2,5 V, a uočavaju se četiri oblasti potencijala u velikoj meri uslovljene ponašanjem PPY (videti sliku 4.27). Nakon punjenja, napon otvorenog kola ove ćelije je iznosio oko 1,5 V. Pražnjenje ćelije se odvija praktično linearno u oblasti napona od 1,2 do 0,5 V. Tokom tri ciklusa primetno je malo opadanje vremena punjenja i pražnjenja. Pošto potencijal elektrode na bazi polipirola tokom punjenja ćelije (odgovara dedopovanju polipirola) ne opada brzo, opadanje vremena pražnjenja ispod vrednosti od $-0,5$ V, može se dovesti u vezu sa disbalansom aktivne mase PbO₂ elektrode. Posle primene četvrtog, produženog, pražnjenja, dolazi do oporavljanja ćelije.



Slika 4.32. Ciklizacija ćelije polipirrol|olovo-oksidi strujom od 6 mA u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Zavisnost napona punjenja i pražnjenja ćelije PPY|PbO₂ u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ od specifičnog kapaciteta preračunato na masu PPY data je na slici 4.33.

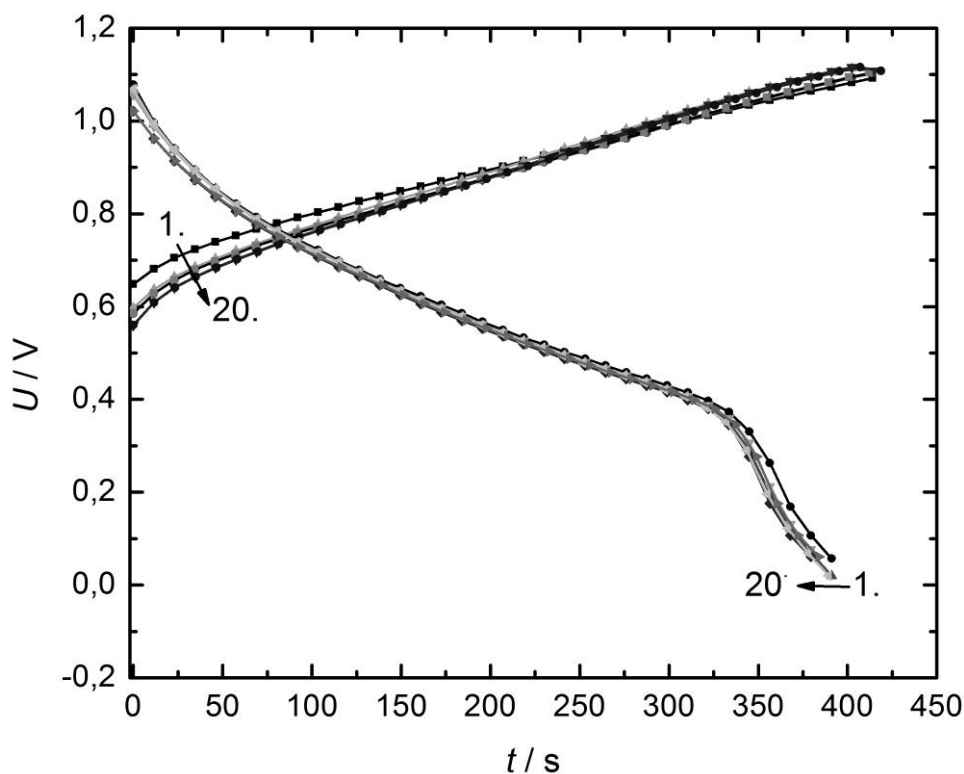
Da bi se ćelija bila kompletno napunjena potrebno je $\sim 220 \text{ mAh g}^{-1}$ polipirola, a dobijeni kapacitet pražnjenja od mAh g^{-1} je u odličnoj saglasnosti sa teorijski predviđenim.



Slika 4.33. Zavisnost napona punjenja i pražnjenja ćelije polipirol|olovo-oxid u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ od specifičnog kapaciteta preračunato na masu polipirola.

4.2.7. Ciklizacija sistema olovo-sulfat| polipirol

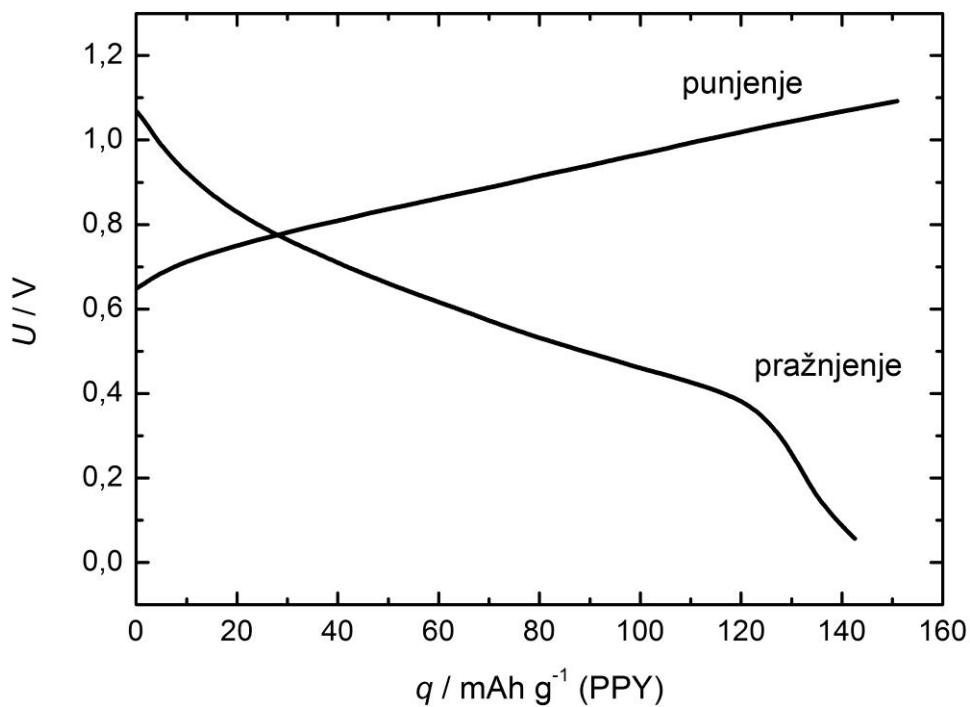
Na slici 4.34. prikazana je ciklizacija ćelije PbSO₄| PPY tokom dvadeset ciklusa punjenja i pražnjenja strujom od 6 mA u rastvoru 1,0 mol dm⁻³ H₂SO₄ i 0,5 mol dm⁻³



Slika 4.34. Ciklizacija ćelije olovo-sulfat|polipirol strujom od 6 mA u rastvoru 1,0 mol dm⁻³ H₂SO₄ i 0,5 mol dm⁻³ (NH₄)₂SO₄

Kao što se može videti na slici 4.34., tokom ciklizacije ne dolazi do značajnih promena na krivama punjenja i pražnjenja. Punjenje se odvija linerno u oblasti napona od -0,6 do 1,1 V, a pražnjenje u oblsti napona 1,05 do oko 0,4 V nakon čega sledi nagli pad napona kao posledica difuzionih ograničenja.

Zavisnost napona punjenja i pražnjenja ćelije $\text{PbSO}_4|\text{PPY}$ u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ od specifičnog kapaciteta preračunato na masu PPY data je na slici 4.35.



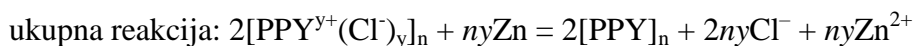
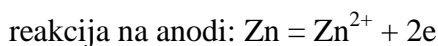
Slika 4.35. Zavisnost napona punjenja i pražnjenja ćelije olovo-sulft|polipirol u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ od specifičnog kapaciteta preračunato na masu polipirola.

Specifični kapacitet punjenja se kretao oko 150 mAh g^{-1} PPY, dok je korisni specifični kapacitet pražnjenja iznosio oko 125 mAh g^{-1} polipirola

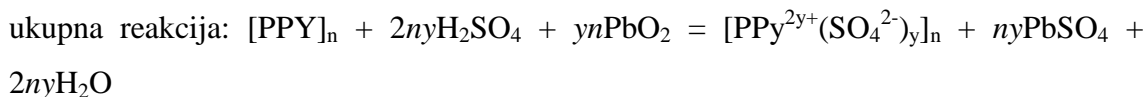
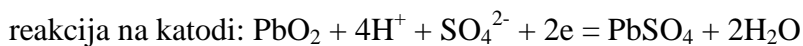
4.2.8. Elektrohemijske i električne karakteristike ćelija zink|polipirol, polipirol|olovo-oksidi i olovo-sulfat|polipirol

Za razmatrane ćelije, zink|polipirol u rastvoru $2,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $1,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$, PPY|olovo-oksidi i olovo-sulfat|PPZ u rastvoru $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mogu da se napišu sledeće elektrohemijske polureakcije, kao i ukupna reakcija koja se odvija tokom pražnjenja ćelija:

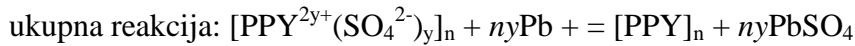
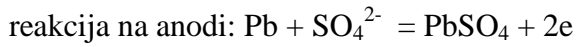
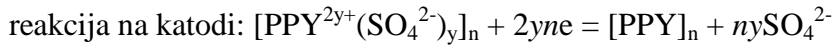
Cink|polipirol:



Polipirol|olovo-oksidi:



Olovo-sulfat|polipirol:



Ako se razmotre reakcije koje se odvijaju tokom pražnjenja napunjenog sistema, vidi se da u slučaju sistema Zn|PPY, u kome je zink anoda a PPY dopovan hloridnim anjonima katoda, dolazi tokom pražnjenja do povećanja koncentracije hloridnih jona u elektrolitu. Sistem PPY|PbO₂, u kome je dedopovani polipirol anoda a olovo-oksidi katoda, se ponaša kao „klasični olovni akumulator“ u kome tokom pražnjenja dolazi do smanjenja koncentracije sumporne kiseline [106]. Sistem PbSO₄|PPY u kome je polipirol katoda, a olovo-sulfat anoda, se tokom pražnjenja ponaša kao „ljljajuća baterija“ (od eng rocking chair battery) u kome tokom punjenja i pražnjenja nema promene koncentracije sulfatnih anjona [107].

U cilju poređenja ovih sistema i određivanja mogućih električnih karakteristika, zajedno su na slici 4.36 prikazane krive punjenja i pražnjenja u zavisnosti od specifičnih kapaciteta, dobijene strujom od 6 mA, odnosno gustinom struje od 1 mA cm⁻².

Specifični kapaciteti se dobijaju na osnovu slike 4.23. (za sistem Zn|PPY), slike 4.33 (za sistem PPY|PbO₂) i slike 4.35. (za sistem PbSO₄|PPY), a računaju se u skladu sa jednačinom:

$$q_d = \frac{I_{c,d} \times t_{c,d}}{m_{am}} \quad (4.16)$$

gde se m_{am} odnosi na ukupnu aktivnu masu elektroda, koja se može izračunati iz:

$$m_{\text{am}} = m(\text{PPY}) + m(\text{X}) \quad (4.17)$$

gde je $m(\text{X})$ masa Zn, PbSO_4 ili PbO_2 u procesu punjenja odnosno pražnja koja se dobija preko Faradejevog zakona:

$$m(\text{X})_{\text{c,d}} = \frac{I_{\text{c,d}} t_{\text{c,d}} M(\text{X})}{nF} \quad (4.18)$$

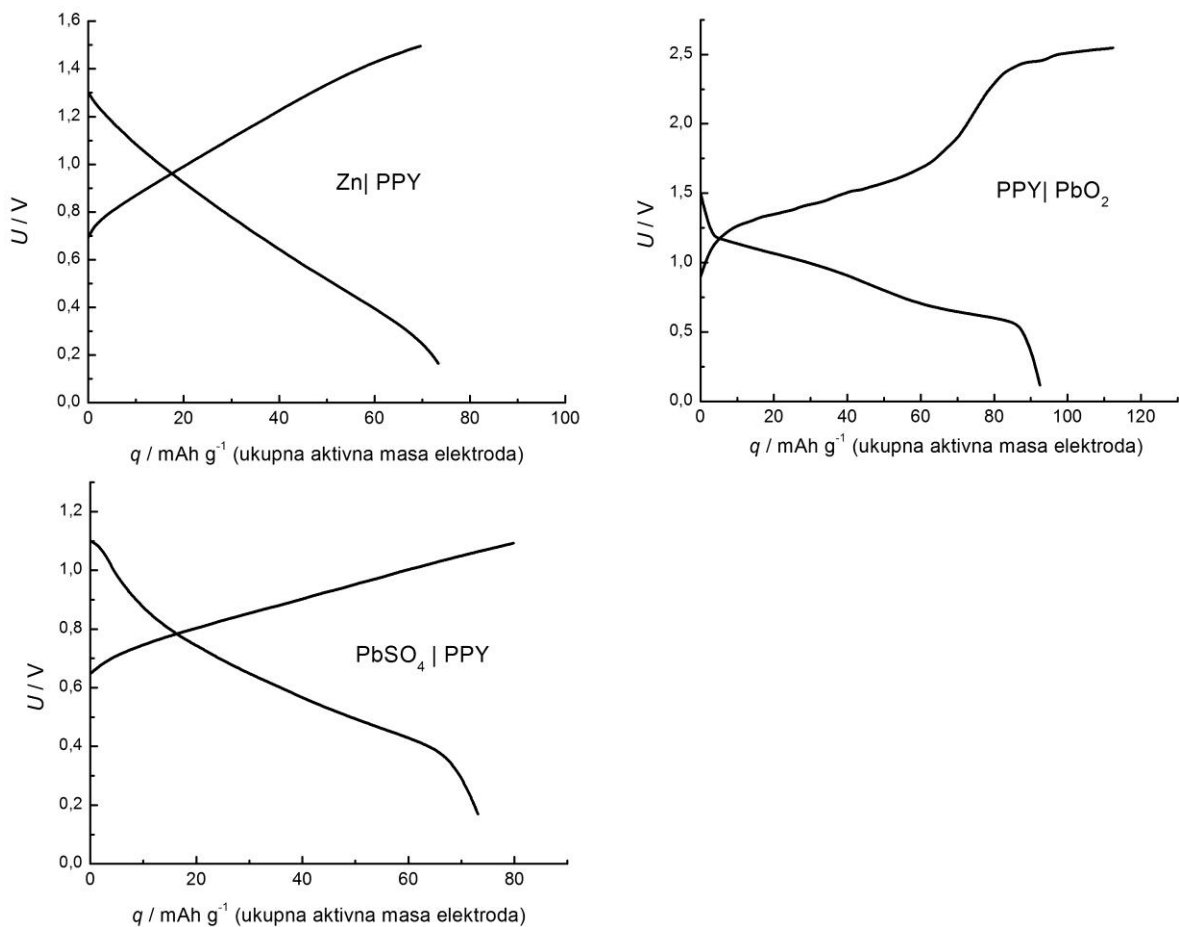
u kome je $M(\text{X})$ molarna masa cinka od $65,38 \text{ g mol}^{-1}$; odnosno molarna masa olovo-oksida od $239,2 \text{ g mol}^{-1}$ i molarna masa olovo-sulfata od $303,26 \text{ g mol}^{-1}$.

Električni parametri ispitivanih sistema su zajdeno dati u Tabeli 4.1. Korisna energija pražnjenja može da se dobije integracijom zavisnosti napona od specifičnog kapaciteta za pražnjenje do napona od $0,5 \text{ V}$ koji se smatra minimalnim naponom neophodnim za praktičnu primenu ćelije, u skladu sa jednačinom:

$$w_{\text{d}} = \int_{U=0,5}^{U_0} U_{\text{d}} dq \quad (4.19)$$

Specifična energija prežnjenja dobija se integracijom cele zavisnosti. Najznačajniji električni parametar za funkcionisanje ćelije je energetska efikasnost i može se shvatiti kao korisna energija koja se može dobiti pražnjenjem u odnosu na energiju potrebnu za punjenje ćelije, a izračunava se iz:

$$\eta_w = \frac{w_{\text{c}}}{w_{\text{d}}} \times 100 \quad (4.20)$$



Slika 4.36. Zavisnost napona punjenja i pražnjenja od specifičnog kapacita preračunatog na ukupnu aktivnu masu masu elektroda, dobijena strujom od 6 mA (1 mA cm^{-2}), za ispitivane ćelije označene na slici.

Na osnovu podataka, datih u tabeli 1, vidi se da su napon otvorenog kola, prosečni napon pražnjenja i specifični kapacitet Zn|PPY ćelije iznosili: 1,3 V; 0,85 V i 52 mAh g^{-1} , za PpY|PbO₂ ćeliju: 1,5 V, 0,9 V i 88 mAh g^{-1} , dok su te vrednosti za PbSO₄|PPY ćeliju bile: 1,1 V, 0,65 V i 50 mAh g^{-1} . Specifična energija za ćeliju koja se prazni do radnog napona od približno 0,5 V procenjena je na: 45 mWh g^{-1} (56%), 76 mWh g^{-1} (45%), i 37 mWh g^{-1} (51%) za pomenute sisteme respektivno.

Tabela 4.1. Električne karakteristike ispitivanih ćelija: Napon otvorenog kola, U_0 ; prosečni napon pražnjenja, U_{av} ; specifični kapacitet pražnjenja, q_d ; specifična energija pražnjenja, w_a ; energetska efikasnost, η_w .

Sistem	U_0	U_{av}	q_d do 0.5 V	w_d do 0.5 V	w_c	η_w	P_d do 0.5 V
	V	V	mAh g ⁻¹	mWh g ⁻¹	mWh g ⁻¹	%	mW g ⁻¹
Zn PPY	1,3	0,85	52	45	80	56	326
PPY PbO₂	1,5	0,9	88	76	167	45	584
PbSO₄ PPY	1,1	0,65	50	37	72	51	574

Kao što se može videti specifični kapaciteti i energije po svojoj vrednosti odgovaraju vrednostima koje se sreću kod klasičnih baterijskih sistema, ali su u značajnoj meri veće u odnosu na superkondenzatore, čije se vrednosti kreću od 1 do 10 mWh g⁻¹ [108,109].

Imajući u vidu činjenicu da klasične baterije imaju malu specifičnu snagu, tipično u opsegu od 20 do 100 mW g⁻¹ [110], ova veličina je takođe procenjena. Procena je učinjena na sledeći način: specifična energija pražnjenja je konvertovana iz jedinica mWh g⁻¹ u mWs g⁻¹ pomnožena sa 3600 s h⁻¹, i zatim podeljena sa vremenom koje je potrebno da bi se sistem ispraznio do korisnog napona od 0,5 V, ova veličina je određena na osnovu podataka sa slike 4.23. (za sistem Zn|PPY), slike 4.32. (za sistem PPY|PbO₂) i slike 4.34. (za sistem PbSO₄|PPY).

Iz podataka datih u tabeli 4.1 vidi se da je specifična snaga u osegu 320 do 580 mW g⁻¹ što je značajno veće nego vrednosti karakteristične za klasične baterijske sisteme. Na osnovu procenjene specifične snage i specifične energije sistemi: Zn|PPY, PPY|PbO₂ i PbSO₄|PPY mogu se svrstati u „superkapabaterije“ (od eng. “supercapattery”, **supercapacitors –batteries**) [111,112].

5. ZAKLJUCI

Elektroda na bazi polipirola (PPY) uspešno je formirana u uslovima konstantne gustine struje (galvanostatski) na elektroli od staklastog ugljenika iz vodenog rastvora. Za sintezu su korišćeni, zavisno od dalje namene, različiti vodeni elektroliti elektroliti koji su osim monomera pirola, sadržavali i natrijum-nitrat i azotnu kiselinu, za elektrodni materijal koji je korišćen u fotoelektrohemijskim eksperimentima i rastvor hlorovodonične, odnosno sumporne kiseline za elektrodni materijal koji je korišćen u eksperimentima vezanim za elektrohemijske karakteristike u akumulacije električne energije.

Za formiranje elektroda na bazi bakar-sulfida i elektroda na bazi PPY modifikovanog bakar-sulfidom, korišćen je postupak naizmenične jonske adsorpcije i reakcije (SILAR). Kao rastvor katjonskog prekursora korišćen vodeni rastvor 0,050 mol dm⁻³ bakar(II) - nitrata, dok je za formiranje sulfida korišćen rastvor 0,10 mol dm⁻³ natrijum - sulfida.

Prgledom literature ustanovljeno je da je SILAR postupak prvi put korišćen za formiranje kompozita PPY i bakar-sulfida

Elementarnom analizom ustanovljeno je da je bakar-sulfid u formi pristina dominantna faza.

Fotoelektrohemijsko ponašanje elektrode na bazi PPY, bakar-sulfida i PPY modifikovanog bakar-sulfidom, ispitivano je u potenciostatskim uslovima na katodnim i anodnim potencijalima u mraku i pri osvetljavanju u vodenom elektrolitu na bazi natrijum-nitrata, tiouree i natrijum-sulfida

Fotoodziv PPY se objašnjava činjenicom da su LUMO PPY na nižim energijama u odnosu na oba Fermi nivoa mogućih redoks parova u elektrolitu, pa prilikom katodne polarizacije i osvetljenosti, može doći do prelaska elektrona bilo do molekuskog sumpora bilo do vode, dok se šupljine prenose na Fermi nivo staklastog ugljenika. Istovremeno dolazi do rekombinacije ekcitovanih elektrona i šupljina uz pojavu male katodne fotostruje. Pri anodnoj polarizaciji formirane šupljine iz HUMO se prenose do Fermi nivoa redoksa sulfida što dovodi do pojave anodne fotostruje. Dobra povezanost LUMO PPY i Fermijeovog nivoa staklastog ugljenika omogućava brži transport elektrona i smanjuje verovatnoću da dođe rekombinacije elektrona i šupljina što utiče na generisanje veće i stabilnije anodne struje.

Ne postoji stabilan fotoodziv bakar-sulfida na katodnim potencijalima u oblasti – 0,4 do – 0,9 V, ali je na potencijalima negativnijim od – 1,2 V spor i nereproduktibilan. Ovo ponašanje je objašnjeno faznim transformacijama bakar –sulfida. Pri anodnim polarizacijama, elektroda od bakar-sulfida (Cu_{2-x}S) pokazuje anodni fotoodgovor, ali se u mraku ne može postići stacionarna gustina struje ni posle 600 s polarizacije, što ukazuje na formiranje šupljina verovatno kao posledica termalne eksitacije i samooksidacije. Sa druge strane elektroda od PPY modifikovana bakar-sulfidom pokazuje mnogo veće stacionarne gustine struje, reda veličine stotina mikroampera

Fotoelektrohemijsko ponašanje PPY modifikovanog bakar-sulfidom se može objasniti činjenicom da zbog porozne strukture bakar-sulfida može doći do formiranja

parova elektron-šupljina i u PPY i u bakar-sulfidu. Pri kaodnoj polarizaciji, elektroni sa provodne zone (CB) mogu da se rekombinuju i sa šupljinama na HOMO PPY i sa šupljinama iz valantnih zona (VB) bakar-sulfida. Pri vrlo negativnim katodnim potencijalima pobuđeni elektroni iz LUMO PPY i CB bakar-sulfida mogu da redukuju i molekule vode i sumpora. Kada katodnim potencijalim koji nisu toliko negativni zbog termodinamičkih ograničenja za reakciju izdvajanja vodonika, doći će samo do redukcije molekula sumpora. Istovremeno, šupljine koje nisu rekombinovane mogu da pređu na Fermi nivo staklastog ugljenika. Pri anodnoj polarizaciji, zbog bolje energetske usaglašenosti dolazi do brze rekombinacije elektrona iz CB bakar-sulfida sa šupljinama iz HOMO PPY. Pošto šupljine iz VB bakar-sulfida ne mogu da se dovoljno brzo rekombinuju, prosečni život šupljina i difuzioni put su verovatno značajno veći nego u slučaju čistog bakar-sulfida, pa šupljine lako mogu da oksiduju HS^- umesto susedni bakar-sulfid ime neće učestvovati u reakciji fotokorozije.

Ispitane su elektrohemijske karakteristike elektrode na bazi PPY namenjene praktičnoj primeni u akumulaciji električne energije, odnosno kao katodnog i anodnog materijala sekundarnih elektrohemijskih izvora električne energije na bazi vodenih rastvora elektrolita.

Pored elektrohemijski formiranog PPY iz hlorodnog i sulfatnog rastvora, uspešno su formirane elektrode na bazi olovo-oksida i olovo-sulfata primenom Planteoovog nodifikovanog postupka.

Formirane su elektrohemijske ćelije na bazi PPY u kombinaciji sa elektrodama na bazi cinka, olovo-oksida i olovo sulfata. U ćeliji Zn|PPY elektroda na bazi PPY korišćena je kao katoda, dok je anoda bila elektroda od cinka, a kao vodeni rastvor elektrolita korišćen je zink-hlorid i amonijum-hlorid. U ćeliji PPY|PbO₂, PPY je korišćen kao anodni materijal, a u ćeliji PbSO₄|PPY, kao katodni materijal dok su elektrode na bazi olovo-dioksida i olovo-sulfata korišćene kao anodni i katodni

materijal respektivno, dok je vodeni rastvor sumporne kiseline uz dodatak amonijum-sulfata korićen kao elektrolit.

Na osnovu ispitivanja elektrohemijskih karakteristika formiranih ćelija pokazano je da se elektrohemjske reakcije koje se odvijaju tokom pražnjenja napunjenog sistema, Zn|PPY, dovode do povećanja koncentracije hloridnih jona u elektrolitu. Sistem PPY|PbO₂, se ponaša kao „klasični olovni akumulator“ u kome tokom pražnjenja dolazi do smanjenja koncentracije sumporne kiseline, dok se sistem PbSO₄|PPY kao „ljudjajuća baterija“ u kome tokom punjenja i pražnjenja nema promene koncentracije sulfatnih anjona.

Na osnovu procene električnih svojstava ovih ćelija utvrđeno je da se specifična snaga kreće od 320 do 580 mW g⁻¹ što je značajno veće nego vrednosti karakteristične za klasične baterijske sisteme. Na osnovu procenjene specifične snage i specifične energije sistemi: Zn|PPY, PPY|PbO₂ i PbSO₄|PPY mogu se svrstati u „superkapabaterije“

6. LITERATURA

-
- ¹. A.V. Herzog, T.E. Lipman, D.M. Kammen, Renewable Energy Sources, The Encyclopedia of Life Support Systems, UNESCO Publishing-Eolss Publishers, Oxford, UK. 2012.
 - ². The Renewable Path to Energy Security, Worldwatch Institute, NW, 2006.
 - ³. M.D. Archer, A. J. Nozik, SERIES ON PHOTOCONVERSION OF SOLAR ENERGY, Vol 3: Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion, Eds., Imperial College Press, London, 2008.
 - ⁴. R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, Mater. Chem. Phys., 65 (2000) 1-31.
 - ⁵. G. Hodes, Comparison of dye- and semiconductor-sensitized porous nanocrystalline liquid junction solar cells, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 17778–17787.
 - ⁶. Lai-Hung Lai, Loredana Protesescu, Maksym V. Kovalenkob and Maria A. Loi Sensitized solar cells with colloidal PbS–CdS core–shell quantum dots, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 736-742.
 - ⁷. J. Tian, G, Cao, Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells, Nano Reviews, 4, (2014) 22578-22595.

-
- ⁸. N. Balis, V. Dracopoulos, K. Bourikas, P. Lianos, Quantum dot sensitized solar cells based on an optimized combination of ZnS, CdS and CdSe with CoS and CuS counter electrodes, *Electrochim. Acta*, 91 (2013) 246–252.
- ⁹. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃ and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3183-3188.
- ¹⁰. X. Chen, C. Li, M. Grätzel, R. Kostecki, S. S. Mao, Nanomaterials for renewable energy production and storage, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 7909–7937.
- ¹¹. R. van de Krol and M. Grätzel (eds.), *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Ch. 2 Principles of Photoelectrochemical Cells *Electronic Materials: Science & Technology* 102, Springer Science+Business Media, LLC 2012.
- ¹². G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, *Chem. Commun.*, 33 (2007) 3425–3437.
- ¹³. A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J. Hazard. Mat.*, 211-212 (2012) 3-29.
- ¹⁴. G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.
- ¹⁵. M. Page, O. Niitsoo, Y. Itzhaik, D. Cahen, G. Hodes, Copper sulfide as a light absorber in wet-chemical synthesized extremely thin absorber (ETA) solar cells, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 220–223.
- ¹⁶. P. Rüetschi, *J. Power Sources* 42 (1993) 1.
- ¹⁷. F. Beck, P. Rüetschi, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2467.
- ¹⁸. S.B. Saidman, Influence of anion and pH on the electrochemical behavior of polypyrrole synthesized in alkaline media, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1719-1726.
- ¹⁹. G. G. Wallace, G. Tsekouras, C. Wang, *Inherently Conducting Polymers via Electropolymerization for Energy Conversion and Storage*, ch. 11 in *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications* (eds S. Cosnier and A. Karyakin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

-
- ²⁰. B.N. Grgur, M.M. Gvozdenovic, J. Stevanovic, B.Z. Jugovic, V.M. Marinovic, Polypyrrole as possible electrode materials for the aqueous-based rechargeable zinc batteries, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4627-4635.
- ²¹. Milica Gvozdenović. Elektroprovodni polimeri, Tehnološko-metalurški fakultet, Akdameska misao, Beograd, 2013.
- ²². S. Jovanović, G. Nestorović, K.Jeremić, Elektroprovodni polimerni materijali, *Hem. Ind.* 57 (2003) 511–525.
- ²³. M.S. Freund, B.A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd, NY, 2007.
- ²⁴. J. L. Bredas, G. B. Street, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309-315.
- ²⁵. J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi, G. B. Street, Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers – evidence for bipolarons, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 2140-2144
- ²⁶. M.E. Rincon, H. Hu, G. Martinez, R. Suarez, J.G. Banuelos, Inclusion of Bi₂S₃ nanoparticles in polypyrrole thin films electropolymerized on chemically deposited bismuth sulfide electrodes: synthesis and characterization, *Sol. Ener. Mat. Sol. C.*, 77 (2003) 239–254.
- ²⁷. P.R. Somani, S. Radhakrishnan Sensitization effect in doped and undoped state of polypyrrole by methylene blue in solid state electrochemical cells, *Chem. Phys. Lett.*, 379 (2003) 401–405.
- ²⁸. Y. Hao, M. Yang, W. Li, Xuebin Q. Zhang, S. Cai, A photoelectrochemical solar cell based on ZnO/dye/polypyrrole film electrode as photoanode, *Sol. Ener. Mat. Sol. C.*, 60 (2000) 349-359.
- ²⁹. Z. Wang, P. Xiao, L. Qiao, X. Meng, Y. Zhang, X. Li, F. Yang, Polypyrrole sensitized ZnO nanorodarrays for efficient photo-electrochemical splitting of water, *Physica B*, 419 (2013) 51–56.
- ³⁰. B. Rezek, J. Čermák, A. Kromka, M. Ledinský, J. Kočka, Photovoltage effects in polypyrrole–diamond nanosystem, *Diamond & Related Materials*, 18 (2009) 249–252.

-
- ³¹. W.R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby, Nobel Symposium in Chemistry: Conjugated Polymers and Related Materials: The interconnection of Chemical and Electronic Structures, Oxford Sci., Oxford, 1993.
- ³². G.G. Wallace, G.M. Spinks, L. P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Polymer Systems, Third edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, NY, 2009.
- ³³. J. Kankare, in: D. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper, J.D. Gresser (Eds.), Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications, Marcel Dekker, New York, 1998.
- ³⁴. T.A. Skotheim (Ed.), Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Heidelberg, New York, 1986.
- ³⁵. S. Jovanović, J. Đonlagić, Hemija makromolekula, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- ³⁶. C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Haipot, J. M. Saveant, Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10158
- ³⁷. A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Tottance, Electrochemical oxidation of oligomers and conducting polymers, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 355-361.
- ³⁸. S. Suematsu, Y. Oura, H. Tsujimoto, H. Kanno, K. Naoi, Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3813–3821.
- ³⁹. T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov, Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties, and applications, *Russ. Chem. Rev.* 66 (5) (1997) 443-457.
- ⁴⁰. B. Grgur, Osnovni principi i primena fotoelektrohemijskih reakcija, *Zaštita Materijala*, 57 (2016) 93-100.
- ⁴¹. K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu, Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.

-
- ⁴². A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2008.
- ⁴³. M.D. Archer, Overiuwe, in *Series on photoconversion of solar energy*, Vol 3:, Eds. Mary D. Archer & Arthur J. Nozik, Imperial College Press, London, 2008.
- ⁴⁴. S. Trasatti, The absolute electrode potential: an Explanatory note, *Pure & Appl. Chem.*, 58 (7) (1986) 955–66.
- ⁴⁵. S. Trasatti, Components of the absolute electrode potential-conceptions and misconceptions, *Mat. Chem. Phys.* 15 (1986) 427-438.
- ⁴⁶. D. Meissner R. Memming, B. Kastening, Photoelectrochemistry of cadmium sulfide. 1. Reanalysis of photocorrosion and flat-band potential, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 3476-3483.
- ⁴⁷. H. Tributch, J. C. Bennett, Electrochemistry and photochemistry of MoS₂ layer crystals, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 97-111.
- ⁴⁸. D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. G. Wallace, Electroactive conducting polymers for corrosion control: Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 73-84.
- ⁴⁹. D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. G. Wallace, Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 85-100.
- ⁵⁰. A.J. Frank, K. Honda, Visible-light-induced water cleavage and stabilization of n-type CdS to photocorrosion with surface-attached polypyrrole-catalyst coating, *Phys. Chem.*, 86 (1982) 1933-1935.
- ⁵¹. A. Gupta, A.S.N. Murthy, Photoelectrochemical behaviour of polypyrrole coated cadmium telluride, *Sol. Ener. Mat. Sol. C.*, 28 (1992) 113-121.
- ⁵². A. Madani, B. Nessark, R. Boukherroub, M.M. Chehimi, Preparation and electrochemical behaviour of PPy–CdS composite films, *J. Electroanal. Chem.*, 650 (2011) 176–181.

-
- ⁵³. F. Habelhames, B. Nessark, D. Bouhafs, A. Cheriet, H. Derbal, Synthesis and characterisation of polypyrrole–indium phosphide composite film, *Ionics* 16 (2010) 177–184.
- ⁵⁴. M.E. Rincon, H. Hu, G. Martinez, R. Suarez, J.G. Banuelos, Inclusion of Bi₂S₃ nanoparticles in polypyrrole thin films electropolymerized on chemically deposited bismuth sulfide electrodes: synthesis and characterization, *Sol. Ener. Mat. Sol. C.*, 77 (2003) 239–254.
- ⁵⁵. F. Habelhames, B.Nessark, M.Girtan, Electrosynthesis of organic–inorganic compounds (p–n heterojunction), *Mat. Sci. Semicnd. Process.* 13 (2010) 141–146.
- ⁵⁶. H M Pathan, C D Lokhand, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bull. Mat. Sci.*, 27 (2004) 85–111.
- ⁵⁷. S. P.Lindroos, A Arnold, M. Leskela, Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 75-80.
- ⁵⁸. S.D. Sartale, C.D. Lokhande, Growth of copper sulphide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Mat. Chem. Phys.* 65 (2000) 63-67.
- ⁵⁹. R. De Surville, M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Bwet, Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1451-1458.
- ⁶⁰. P. Novák, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, Electrochemically active polymers for rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 207-281.
- ⁶¹ R. Holze, Y.P. Wu, Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: Trends and progress, *Electrochimica Acta* 122 (2014) 93 – 107.
- ⁶². Graeme A. Snook, Pon Kao, Adam S. Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1–12.
- ⁶³. R. Ramya, R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan, Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors-Progress and prospects, *Electrochim. Acta* 101 (2013) 109-129.

-
- ⁶⁴. Sha Li, Zai Ping Guo, Cai Yun Wang, Gordon G. Wallace, Hua Kun Liu, Flexible cellulose based polypyrrole–multiwalled carbon nanotube films for bio-compatible zinc batteries activated by simulated body fluids, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 14300–14305.
- ⁶⁵. S. Li, K. Shu, C. Zhao, C. Wang, Z. Guo, G. Wallace, H.K. Liu, One-step synthesis of graphene/polypyrrole nanofiber composites as cathode material for a biocompatible zinc/polymer battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 16679–16686.
- ⁶⁶. S. Li, I. Sultana, Z. Guo, C. Wang, G.G. Wallace, H-K. Liu, Polypyrrole as cathode materials for Zn-polymer battery with various biocompatible aqueous electrolytes, *Electrochimica Acta* 95 (2013) 212–217.
- ⁶⁷. H. Manjunatha, G.S. Suresh, T.V. Venkatesha, Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 431–445.
- ⁶⁸. G. Wang, Q. Qu, B. Wang, Y. Shi, S. Tian, Y. Wu, An aqueous electrochemical energy storage system based on doping and intercalation: Ppy/LiMn2O4, *Chem. Phys. Chem.* 9 (2008) 2299–2301.
- ⁶⁹. G.J. Wang, L.C. Yang, Q.T. Qu, B. Wang, Y.P. Wu, R. Holze, An aqueous rechargeable lithium battery based on doping and intercalation mechanisms, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 865–869.
- ⁷⁰. W. Tang, L. Liu, Y. Zhu, H. Sun, Y. Wu, K. Zhu, An aqueous rechargeable lithium battery of excellent rate capability based on a nanocomposite of MoO3 coated with PPy and LiMn2O4, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6909–6913.
- ⁷¹. W. Tang, X.W. Gao, Y.S. Zhu, Y.B. Yue, Y. Shi, Y.P. Wu, K. Zhu, A hybrid of V2O5 nanowires and MWCNTs coated with polypyrrole as an anode material for aqueous rechargeable lithium batteries with excellent cycling performance, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20143–20145.
- ⁷². L.L. Liu, X.J. Wang, Y.S. Zhu, C.L. Hu, Y.P. Wu, R. Holze, Polypyrrole-coated LiV3O8-nanocomposites with good electrochemical performance as anode material for aqueous rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* 224 (2013) 290–294.
- ⁷³. G. Nyström, A. Razaq, M. Strømmev L. Nyholm, A. Mihranyan, Ultrafast all-polymer paper-based batteries, *Nano Lett.*, 9 (10) (2009) 3635-3639.

-
- ⁷⁴. Irin Sultana, Md. Mokhlesur Rahman, Jiazhao Wang, Caiyun Wang, Gordon G. Wallace, Hua-Kun Liu, All-polymer battery system based on polypyrrole (PPy)/para (toluene sulfonic acid) (pTS) and polypyrrole (PPy)/indigo carmine (IC) free standing films. *Electrochimica Acta*, 83 (2012) 209-215.
- ⁷⁵. A. Razaq, L. Nyholm, M. Sjödin, M. Strømme, A. Mihranyan, Paper-based energy-storage devices comprising carbon fiber-reinforced polypyrrole-cladophora nanocellulose composite electrodes, *Adv. Energy Mater.* 4 (2012) 445–454.
- ⁷⁶. Wallace, G. G., Tsekouras, G. Wang, C. (2010) Inherently Conducting Polymers via Electropolymerization for Energy Conversion and Storage, in *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications* (eds S. Cosnier and A. Karyakin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ch11
- ⁷⁷. B.N. Grgur, Metal | polypyrrole battery with the air regenerated positive electrode, *Journal of Power Sources*, 272 (2014) 1053-1060.
- ⁷⁸. A.A. Alguail, A.H. Al-Eggiely, M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, B.N. Grgur, Battery type hybrid supercapacitor based on polypyrrole and lead-lead sulfate, *Journal of Power Sources*, 313 (2016) 240-246.
- ⁷⁹ B.N. Grgur, A. Žeradžanin, M.M. Gvozdenović, M.D. Maksimović, T.Lj. Trišović, B.Z. Jugović, Electrochemical characteristics of rechargeable polyaniline/lead dioxide cell, *Journal of Power Sources* 217 (2012) 193-198.
- ⁸⁰ .Jovana Krstic, Fotelektrohemijsko ponašanje kompozita na bazi polipirola, Završni master rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2014.
- ⁸¹. M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010.
- ⁸². L. Qian, X. Tian, L. Yang, J. Mao, H. Yuan, D. Xiao, High specific capacitance of CuS nanotubes in redox active polysulfide electrolyte, *RSC Advances*, 3 (2013) 1703-1708.
- ⁸³. T. Nakanishi, B. Ohtani, K. Uosaki, Effect of immobilized electron relay on the interfacial photoinduced electron transfer at a layered inorganic–organic composite film on gold, *J. Electroanal. Chem.* 455 (1998) 229 – 234.

-
- ⁸⁴. F.L.C. Miquelino, M.-A. De Paoli, E.M. Geniès, Photoelectrochemical response in conducting polymer films, *Synth. Metals* 68 (1994) 91-96.
- ⁸⁵. J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. B. Street, Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping, *Phys. Rev. B* 30 (2) (1984) 1023-1025.
- ⁸⁶. Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J.J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu_{2-x}S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261.
- ⁸⁷. M. Lamache, D. Bauer, Anodic oxidation of cuprous sulfide and the preparation of nonstoichiometric copper sulfide, *Anal. Chem.* 51 (8) (1979) 1320-1322.
- ⁸⁸. L. Qian, X. Tian, L. Yang, J. Mao, H. Yuan, D. Xiao, High specific capacitance of CuS nanotubes in redox active polysulfide electrolyte, *RSC Advances*, 3 (2013) 1703-1708.
- ⁸⁹. G. Milazzo, S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, John Wiley & Sons, Chichester, New York 1978.
- ⁹⁰. R. Córdova, H. Gómez, R. Schrebler, P. Cury, M. Orellana, P. Grez, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, R. Del Rio, Electrosynthesis and electrochemical characterization of a thin phase of Cu_xS (x → 2) on ITO electrode, *Langmuir*, 18 (2002) 8647-8654.
- ⁹¹. S.B. Gadgil, R. Thangaraj, O.P. Agnihotri, Optical and solar selective properties of chemically sprayed copper sulphide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 112-115.
- ⁹². Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J.J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu_{2-x}S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper (I) sulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261.
- ⁹³. S.B. Gadgil, R. Thangaraj, O.P. Agnihotri, Optical and solar selective properties of chemically sprayed copper sulphide films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20 (1987) 112-115.
- ⁹⁴. Y. Xie, A. Riedinger, M. Prato, A. Casu, A. Genovese, P. Guardia, S. Sottini, C. Sangregorio, K. Miszta, S. Ghosh, T. Pellegrino, L. Manna, Copper sulfide nanocrystals with tunable composition by reduction of covellite nanocrystals with Cu⁺ ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 17630–17637.

-
- ⁹⁵. A. J. Nozik, R. Memming, *Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces*, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13061-13078.
- ⁹⁶. J. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; McGraw-Hill Professional: Boston, MA, 2004.
- ⁹⁷. W.Y. Li, A.A. Ibrahım , K. Goto, R. Shimizu, The Absolute AES is Coming; Work Functions and Transmission of CMA, *J. Surf. Anal.* 12 (2) (2005) 109-112.
- ⁹⁸. S. Suematsu, Y. Oura, H. Tsujimoto, H. Kanno, K. Naoi, Conducting polymer films of cross-linked structure and their QCM analysis, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3813–3821,
- ⁹⁹. E M Genies, G Bidan, A F Diaz, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.* 149 (1983) 101-113.
- ¹⁰⁰. T.V. Vernitskaya, O.N. Efimov, Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties, and applications, *Russ. Chem. Rev.* 66 (5) (1997) 443-457.
- ¹⁰¹. P.M. Carrasco, M. Cortazar, E. Ochoteco, E. Calahorra, J.A. Pomposo1, Comparison of surface and bulk doping levels in chemical polypyrroles of low, medium and high conductivity, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 26–32.
- ¹⁰². R. Mazeikiene, A. Malinauskas, Kinetics of the electrochemical degradation of polypyrrole, *Polym. Degrad. Stab.* 75 (2002) 255–258.
- ¹⁰³. Yongfang Li, Renyuan Qian, Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1727–1731.
- ¹⁰⁴. Sandra Lazin, Hibridni elektrohemijski superkondenzatori na bazi polipirola i olovo-sulfata, Završni master rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2015.
- ¹⁰⁵. C. Weidlich, K.-M. Mangold, K. Jüttner, EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547–1552.
- ¹⁰⁶. D. Linden, T.B. Reddy (Eds.), *Handbook of Batteries* (third ed.), McGraw-Hill, New York (2001) Ch. 23.

-
- ¹⁰⁷. B. Scrosati, Lithium rocking chair batteries: An old concept?, *J. Electrochem. Soc.* 139 (10) (1992) 2776-2781.
- ¹⁰⁸. A.K. Shukla, A. Banerjee, M.K. Ravikumar, A. Jalajakshi, Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 165– 173
- ¹⁰⁹. Dario Cericola, Rüdiger Kötz, Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits, *Electrochimica Acta* 72 (2012) 1– 17
- ¹¹⁰. Xin Zhao, Beatriz Mendoza Sánchez, Peter J. Dobson, Patrick S. Grant, The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices, *Nanoscale*, 3 (2011) 839–855
- ¹¹¹. Linpo Yu, George Z. Chen, Redox electrode materials for supercapatteries, *Journal of Power Source*, 326 (2016) 604–612
- ¹¹². Linpo Yua, George Z. Chen, High energy supercapattery with an ionic liquid solution of LiClO₄, *Faraday Discuss.*, 190 (2016) 231-240

BIOGRAFIJA AUTORA

Marija Janačković je rođena 1987. godine u Kosovskoj Mitrovici. Školske 2005/2006 godine upisala je Fakultet tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici, diplomirala je 2011. godine. Zvanje diplomiranog inženjera tehnologije master stekla je 2011. godine sa prosečnom ocenom 8,17, godine. Školske 2011/2012 godine upisala doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo. Položila sve ispite predviđene Nastavnim planom i programom, kao i Završni ispit.

Marija Janačković je od 15.03.2012. god. zaposlena u zvanju asistenta na Fakultetu tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici na Katedri za tehnologiju. Kao koautor objavila je jedan rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja, jedan rad u vrhunskom časopisu vrhunskog međunarodnog značaja, jedan rad u časopisu međunarodnog značaja, dva rada u časopisima vodećeg nacionalnog značaja, kao i dva rada u časopisu nacionalnog značaja. Izložila je dva rada na međunarodnom skupu i sedam radova štampanih u celini na domaćim skupovima.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a: Marija Janačković
broj indeksa: 4069/2011

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

PRIMENA ELEKTRODNIH MATERIJALA NA BAZI POLIPIROLA U KONVERZIJI I AKUMULACIJI ELEKTRIČENE ENERGIJE

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: **Marija Janačković**

Broj indeksa **4069/2011**

Studijski program: **Hemijsko inženjerstvo**

Naslov rada „**PRIMENA ELEKTRODNIH MATERIJALA NA BAZI POLIPIROLA U KONVERZIJI I AKUMULACIJI ELEKTRIČNE ENERGIJE**”

Mentor: **dr Milica Gvozdrenović, van.prof.**

Potpisani/a : **Marija Janačković**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

**PRIMENA ELEKTRODNIH MATERIJALA NA BAZI POLIPIROLA U
KONVERZIJI I AKUMULACIJI ELEKTRIČENE ENERGIJE**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

-
1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
 2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
 3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
 4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
 5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
 6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.