

# Samoorganizirajući monoslojevi i vodljivi polimeri kao zaštita čelika od korozije

---

**Buergler, Ronald**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2006**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:619015>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-22**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

**SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI I VODLJIVI  
POLIMERI KAO ZAŠTITA ČELIKA OD KOROZIJE**

**DOKTORSKI RAD**

mr.sc. RONALD BÜRGLER, dipl.ing.

**ZAGREB, 2006.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**

**SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI I VODLJIVI  
POLIMERI KAO ZAŠTITA ČELIKA OD KOROZIJE**

**DOKTORSKI RAD**

**Mentor:**

Prof.dr.sc. ĐURĐICA ŠPANIČEK

mr.sc. RONALD BÜRGLER, dipl.ing.

**ZAGREB, 2006.**

## PODACI ZA BIBLOGRAFSKU KARTICU:

### UDK:

Ključne riječi: samoorganizirajući monosloj, vodljivi polimer  
Znanstveno područje: TEHNIČKE ZNANOSTI  
Znanstveno polje: Strojarstvo  
Institucija u kojoj je rad izrađen: DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt na Majni  
Mentor rada: Prof.dr.sc. Đurđica Španiček  
Broj stranica: 140  
Broj slika: 88  
Broj tablica: 2  
Broj korištenih bibliografskih jedinica:  
Datum obrane: 13.04.2006.  
Povjerenstvo: Prof.dr.sc. Đurđica Španiček – voditelj doktorskog rada  
Prof.dr.sc. Ivan Juraga – član povjerenstva  
Prof.dr.sc. Mirjana Metikoš-Huković, red. prof. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije – član povjerenstva  
Prof.dr.sc. Tomislav Filetin – član povjerenstva  
Prof.dr.sc. Janez Indof – član povjerenstva  
Institucija u kojoj je rad pohranjen: FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

**Najtoplije se zahvaljujem mentorici prof.dr.sc. Đurđici Španiček, te članovima komisije prof.dr.sc Ivanu Juragi, prof.dr.sc. Mirjani Metikoš-Huković, prof.dr.sc. Tomislavu Filetinu i prof.dr.sc. Janezu Indofu na podršci i pomoći prilikom izrade ovog rada.**

**Također se zahvaljujem i prof.dr.sc. Ivanu Esihu na vremenu koje je uložio i savjetima, koji su mi bili od velike pomoći.**

**Zahvaljujem se Prof. Klaus-Michael Juettneru i Dr. Chem. Ulrich Harmu na suradnji i susretljivosti prilikom izrade ovog rada.**

# SADRŽAJ

<b>PREDGOVOR</b>	<b>I</b>
<b>SAŽETAK RADA</b>	<b>II</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>III</b>
<b>POPIS SLIKA</b>	<b>IV</b>
<b>POPIS OZNAKA</b>	<b>IX</b>
<b>POPIS KRATICA</b>	<b>XI</b>
<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
1.1 Sadašnje stanje na području inhibicije korozije	2
1.2 Opis postupka dobivanja samoorganizirajućih vodljivih polimera	4
<b>2 Pasivnost metala</b>	<b>7</b>
2.1 Pasivnost i transpasivnost željeza	7
2.2 Pasivnost legura	14
2.3 Modeli stvaranja oksidnih filmova i procesa transporta	15
2.3.1 Modeli koji objašnjavaju el. svojstva pasivnog filma	16
2.3.1.1 Poluvodički model	16
2.3.1.2 Kemi-vodički model	17
2.3.2 Modeli koji objašnjavaju maseni transport i naboj oksidnog filma	18
2.3.2.1 Model visokog polja	18
2.3.2.2 Mott-Cabrera model	18
2.3.2.3 Vetter-Kirchheimov model za formiranje filma	19
2.3.2.4 Model točkaste greške	19
2.4 Teorija vezanja monosloja fosfonata s tankim slojem oksida	21
<b>3 Samoorganizirajući monoslojevi (SOM)</b>	<b>23</b>
3.1 Dobivanje samoorganizirajućih monoslojeva	24
3.1.1 Izravno dobivanje samoorganizirajućeg monosloja	25
3.1.2 Langmuir – Blodgettova metoda (LB)	27
3.2 Adsorpcija SOM-a iz otopine tiola, disulfida i sulfida na zlatu	28
3.3 Adsorpcija SOM-a iz otopine fosfonske kiseline na željezu	31

<b>4 Vodljivi polimeri i njihova polimerizacija</b>	<b>33</b>
4.1 Mehanizmi vodljivosti vodljivih polimera	33
4.1.1 $\sigma$ i $\pi$ orbitale	33
4.1.2 Hibridizacija veza kod ugljika	37
4.1.2.1 $sp^3$ – hibridizacija	37
4.1.2.2 $sp^2$ – hibridizacija	38
4.1.2.3 $sp$ – hibridizacija	39
4.2 Dopiranje anorganskih poluvodiča	40
4.2.1 Teorija elektronske vrpce	40
4.2.2 Izolatori i poluvodiči	41
4.3 Dopiranje vodljivih heterocikličkih polimera	44
4.3.1 Elektrokemijsko dopiranje heterocikličkih polimera	47
4.3.2 Mehanizam dopiranog procesa u vodljivim polimerima	47
4.3.3 Studije rađene sa mikrovagom	50
4.4 Struktura vodljivog polimera	51
4.5 Polimerizacija vodljivih polimera	54
4.5.1 Elektrokemijska polimerizacija	55
4.5.2 Kemijska polimerizacija	55
4.6 Mogućnosti primjene vodljivih polimera	58
4.6.1 Litijevi akumulatori	59
4.6.1.1 Brzina punjenja-pražnjenja	60
4.6.1.2 Samopražnjenje	60
4.6.1.3 Sadržaj energije	61
4.6.1.4 Budućnost baterije litij/polimer	61
4.6.2 Optički ekrani	62
4.6.2.1 Budućnost polimernih ekrana	64
<b>5 Mehanizmi zaštite vodljivim polimerima</b>	<b>65</b>
5.1 Barijerna zaštita i adsorpcija	65
5.2 Inhibiranje korozije	66
5.3 Anodna zaštita	67
5.3.1 Oplemenjivanje	67
5.3.2 Pomak korozijskog potencijala	68
5.3.3 Formiranje reaktivnog oksidnog sloja	68

5.4 Ostali mehanizmi zaštite	69
5.4.1 Kočenje brzine difuzije iona	69
5.4.2 Pomicanje elektrokemijske međupovršine	70
5.5 Mehanizam inhibicije tiofena	71
<b>6 Eksperimentalne metode</b>	<b>73</b>
6.1 Mjerenje kontaktnog kuta kvašenja	73
6.1.1 Metoda mjerenja kontaktnog kuta	73
6.1.2 Ovisnost kontaktnog kuta o karakteru površine	76
6.1.3 Struktura monosloja	78
6.2 Elektrokemijska mjerenja	80
6.2.1 Mjerenje potencijala	80
6.2.2 Polarizacijska mjerenja	81
6.2.3 Potenciostat	83
6.2.4 Potenciodinamička anodna polarizacija	84
6.2.5 Ciklička polarizacija	86
<b>7 Eksperimentalni rad i rasprava</b>	<b>89</b>
7.1 Stvaranje SOM-a na željezu sa supstituiranom heksanfosfonskom kiselinom	89
7.1.1 Predobrada željezne elektrode	90
7.1.2 Dobivanje otopine soli fosfonske kiseline	91
7.1.3 Karakterizacija SOM-a	91
7.1.3.1 Snimanje polarizacijskih krivulja	91
7.1.3.2 Mjerenja kontaktnog kuta	95
7.2 Sinteze derivatiziranih tiofena	99
7.2.1 Sinteza fosfonskih kiselina korištenih u eksperimentima za nanošenje na Fe podlogu	100
7.2.1.1 p-metoksifenoksiheksilbromid <u>1</u>	100
7.2.1.2 3-brom-2,2'-bitiofen <u>2</u>	100
7.2.1.3 6-(3-bitienil) heksilbromid <u>3</u>	101
7.2.1.4 6-(3-bitienil) heksanfosfonska kiselina <u>4</u>	103
7.2.1.5 6-(3-tienil) heksanfosfonska kiselina <u>5</u>	104
7.2.1.6 Dodecilmfosfonska kiselina <u>6</u>	104



7.2.2	Sinteza tiola korištenih u eksperimentima za nanošenje na zlatnu podlogu	105
7.2.2.1	3-(2,2'-bitienil-) heksantiol <u>7</u>	105
7.2.2.2	3-(tienil-) heksantiol <u>8</u>	106
7.3	Elektropolimerizacija tiofenskih odnosno bitiofenskih funkcionalnih grupa heksanfosfonskih kiselina nakon stvaranja SOM-a na površini željeza	107
7.4	Stvaranje SOM – a s tienilheksantiolima na zlatu	122
7.4.1	Čišćenje	122
7.4.2	Postupak nanošenja SOM-a na zlato	123
7.5	Pokušaji elektropolimerizacije na zlatu	124
7.5.1	Povoljni i nepovoljni položaj SOM molekule bitienilheksantiola <u>7</u> na zlatu	125
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>127</b>
8.1	Pogled unaprijed	130
<b>9</b>	<b>Literatura</b>	<b>133</b>
<b>10</b>	<b>Životopis</b>	<b>137</b>
10.1	Short biography	139

## PREDGOVOR

Neplemeniti metali najčešće se od korozije štite organskim prevlakama, koje imaju izraženo barijerno djelovanje. Ipak, za sada još ne postoji organska matrica koja je nepropusna za vodu, kisik i agresivne ione. Na metalnoj podlozi, ove supstance vode odvajanju prevlake i koroziji. Metalna površina se zbog toga, prije nanošenja organske prevlake, na odgovarajući način predobrađuje, kako bi se osiguralo optimalno prijanjanje i dobra zaštita od korozije.

Od nedavno sve se više ispituju i prevlake vodljivih polimera u svrhu zaštite od korozije. Vodljivi polimeri se na površinu nanose kao monomeri i tek postupkom polimerizacije postaju vodljivi polimeri. Monomeri su preko alkilnih lanaca vezani uz prijanjajuće grupe koje se vežu na površinu metala i na taj način ostvaruju stabilnu prevlaku. Predmeti koji se štite uranjaju se u suspenziju s malim koncentracijama derivatiziranih tiofenskih monomera i drže se u njoj više sati kako bi se omogućila pravilna orijentacija prijanjajućih grupa i gusto slaganje alkilnih lanaca.

Na inertnim materijalima kao što su platina ili zlato, samoorganizirajući monoslojevi formiraju se bez većih problema, pri čemu na površini materijala nastaju homogeni i dobroprilanjajući filmovi.

Kod neplemenitih materijala kao npr. željezo, elektropolimerizacija je povezana s poteškoćama, jer dolazi do otapanja osnovnog materijala, i prije nego se postigne oksidacijski potencijal monomera. Iz toga razloga upotrebljavaju se zamjenski (nevodeni) elektroliti koji omogućavaju elektrokemijske procese pri višim potencijalima u svrhu elektropolimerizacije. Metalna površina mora pri tome biti odgovarajuće pasivirana, kako bi se dodatno stabilizirala, te omogućila spajanje s prijanjajućim grupama monomera. Iz toga razloga potrebno je upotrijebiti odgovarajući pasivacijski postupak kako bi se dobio stabilni, tanki pasivni sloj, što je od izuzetne važnosti za stabilnost i nepropusnost cijele prevlake.

Upravo ta ograničenja predstavljaju izazov prilikom modeliranja samoorganizirajućih monoslojeva za primjenu na nelegiranim i niskolegiranim čelicima, čije bi uspješno nanošenje i polimerizacija predstavljali novu stranicu na području zaštite od korozije neplemenitih metala, te koji bi zbog svoje ekonomične proizvodnje i jednostavnosti nanošenja brzo našli široke mogućnosti primjene.

# SAŽETAK RADA

## ZAŠTITNE PREVLAKE ZA NELEGIRANI I NISKOLEGIRANI ČELIK NA BAZI SAMOORGANIZIRAJUĆIH MONOSLOJEVA I VODLJIVIH POLIMERA

U zadnje vrijeme intenziviraju se istraživanja na području zaštite od korozije, čiji je cilj nalaženje temeljne prevlake za čelik, koja je ekonomski isplativa, a postupak nanošenja jednostavan. Ovaj sustav temeljne prevlake morao bi omogućiti poboljšano prijanjanje prevlake, te bolju inhibiciju korozije u odnosu na postupke fosfatiranja, kromatiranja, kao i na trenutno dostupne sustave temeljnih prevlaka.

Kako bi se udovoljilo tim zahtjevima istražuje se nova temeljna prevlaka dobivena jednostavnim uranjanjem u otopinu, sa specijalno "skrojenim" molekulama, kojima se formira stabilni samoorganizirajući monosloj na čeliku.

Ove molekule sastoje se od: prijanjajuće grupe koje se vežu za površinu čelika, alkilnog lanca koji povezuje prijanjajuću s funkcionalnom grupom i na kraju funkcionalna grupa, koja omogućuje međusobnu polimerizaciju pojedinih lanaca u kompaktni monosloj. Kao prijanjajuća grupa koristi se fosfonska kiselina, a kao funkcionalna grupa posebno derivatizirani tiofeni.

Ovim radom dokazana je mogućnost polimeriziranja monosloja optimiziranim elektrokemijskim procesima i pravilnim odabirom komponenti monomera, kako bi se postigao krajnji cilj - polimerizirani stabilni monosloj. Tomu je pridonijela:

- Odgovarajuća priprema površine supstrata, te postizanje tankih stabilnih oksida.
- Odabir fosfonske kiseline, koja je nakon uspješnih ispitivanja potvrdila sposobnost stvaranja stabilnih monoslojeva na čeliku.
- Derivatizirani tiofen tako skrojen da ga je moguće kemijski ili elektrokemijski polimerizirati.

Ova nova vrsta prevlaka, bazirana na sustavu polimeriziranog monosloja derivatiziranog tiofena, je zbog svojih širokih mogućnosti primjene zanimljiva i za daljnja znanstvena istraživanja.

**Ključne riječi:** samoorganizirajući monosloj, vodljivi polimeri, inhibicija korozije

# SUMMARY

## PROTECTIVE COATINGS FOR UNALLOYED AND LOW ALLOYED STEEL BASED ON A SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS AND CONDUCTING POLYMERS

In recent time investigations in the field of corrosion protection are getting more intensive with the goal to find a new type of primer for unalloyed and low alloyed steel, which should be cost-effective and allows an easy application. Such a primer system could lead to an improved adhesiveness for top coats and may have also better corrosion inhibition effects than the phosphating and chromating procedure or other present primer systems.

To come across to those demands the new primer has been investigated that is formed from a solution with special tailored molecules, building stable self assembled monolayers on steel.

These molecules are containing anchor-groups for the binding on the steel surface, spacers (alkyl – chains etc.) and head-groups, which are able to polymerise with each other. As anchor – groups phosphonic acids are used. As head-groups special thiophene derivatives are used, which can be electrochemically polymerised under moderate conditions.

This work has proved the possibility of monolayer polymerisation with optimised processes and suitable monomers to achieve stable monolayers on steel.

Responsible for that are:

- right pretreatments of the metal and thin stable oxide
- phosphonic acids which were already successfully investigated to produce stable monolayers on steel
- thiophene derivatives capable of chemical or electrochemical polymerisation

In the future also other applications ( than corrosion protection ) for such a system of polymerised monolayers of thiophene derivatives could be of scientific interest.

**Key words:** self assembled monolayers, conducting polymers, corrosion inhibition

## POPIS SLIKA

- Slika 1.** Shematski prikaz nanošenja samoorganiziranog monosloja (derivatiziranog monomera tiofena) na podlogu [7]
- Slika 2.** Shematski prikaz elektropolimerizacije nanešenog monosloja [7]
- Slika 3.** Nanošenje pokrivnog laka elektroforetskim postupkom na polimerizirani monosloj [7]
- Slika 4.** Shematski prikaz redukcije površine u svrhu postizanja hidrofobnosti [7]
- Slika 5.** Shematski prikaz mjernog postupka za dobivanje krivulja struja – napon [20]
- Slika 6.** Anodne krivulje struja – napon čistog željeza u sumpornoj kiselini  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1$  mol/L, prema NHE, pri 25°C, uronjena površina c ca. 18 mm<sup>2</sup> [20]
- Slika 7.** Intermitirajuća krivulja naponskog opterećenja željeza u kalij-nitratnoj otopini s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [20]
- Slika 8.** Ovisnost brzine korozije materijala željeza,  $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ , o koncentraciji dušične kiseline, %, pri sobnoj temperaturi [24]
- Slika 9.** Shematski prikaz modela točkaste greške [28]
- Slika 10.** Model vezanja fosfonske kiseline na površinu  $\text{TiO}_2$ , R = alkilni lanac s funkcionalnom grupom [12, 36]
- Slika 11.** Samoorganizirajući monosloj na metalnoj površini [37]
- Slika 12.** Pravilno i nepravilno složeni SOM alkiltiola na površini supstrata [37]
- Slika 13.** s-, p- i d- atomske orbitale s njihovim predznacima
- Slika 14.** Preklapanje atomskih orbitala istog predznaka i nastajanje veznih molekulskih orbitala, tj.  $\sigma$  – veze i  $\pi$  – veze [23]
- Slika 15.** Preklapanje atomskih orbitala suprotnog predznaka i nastajanje protuveznih molekulskih orbitala, tj.  $\sigma^*$  i  $\pi^*$  veze
- Slika 16.** Miješanje jedne s-orbitale i jedne p-orbitale, te nastajanje dvije sp-hibridne atomske orbitale
- Slika 17.** Molekula metana  $\text{CH}_4$  [41]
- Slika 18.** Prostorni raspored  $\text{sp}^2$ - i  $2\text{p}_z$ - orbitala [23]
- Slika 19.** Stvaranje primarne, jače  $\sigma$ - i sekundarne, slabije  $\pi$  – veze u etenu [23]
- Slika 20.** Shematski prikaz nastajanja elektronskih vrpca u metalu [23]

- Slika 21.** Shematski prikaz kristalne rešetke i elektronske vrpce čistog silicija (a), silicija s donatorom As (b) i silicija s akceptorom In (c) [23]
- Slika 22.** Polipirol i politiofen kao tipični primjeri heterocikličkih polimera
- Slika 23.** Shematski prikaz radikal kation intermediera
- Slika 24.** Reakcija kopuliranja dva heterociklička prstena
- Slika 25.** Shematski prikaz reakcija polimerizacije
- Slika 26.** Dotirajući proces uz difuziju protuiona iz elektrolita, X
- Slika 27.** Oksidacijski potencijali nekih odabranih primjera monomera i njihovih odgovarajućih polimera (SKE je zasićena kalomel elektroda)
- Slika 28.** Nedotirano stanje polipirola - loš električni vodič
- Slika 29.** Formiranja pozitivnog naboja lokaliziranog u lancu polimera-radikal kationa
- Slika 30.** a) bipolaronska razina bez spina; b) formiranje bipolaronskih vrpca
- Slika 31.** Temperaturno ponašanje vodljivosti poliacetilena u usporedbi s onom od srebra (Kanatzidis (1990))
- Slika 32.** Promjene mase zabilježene uz pomoć QCM za vrijeme elektrodepozicije i kasnijeg procesa dotiranja polipirola u TBAClO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>CN otopini (Naoi et al., 1991).
- Slika 33.** Shematski prikaz morfološke građe polimera [6]
- Slika 34.** Prikaz dotiranog vodljivog polimera [42]
- Slika 35.** Ciklički voltamogram, politiofen kemijski polimeriziran na ITO [44]
- Slika 36.** Ispitivanja na elektrokemijski sintetiziranom politiofenu na ITO u 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ acetonitril otopina; a) ciklički voltamogram ( $v = 0,005$  V/s; 0,5 V – 1,45 V vs. Ag/AgCl); b) UV-Vis-NIR-spektri politiofena u različitim redoks stanjima [44]
- Slika 37.** Ispitivanja na kemijski sintetiziranom politiofenu na ITO u 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ acetonitril otopina; a) ciklički voltamogram (0.2 – 1.15 V vs. Ag/AgCl); b) UV-Vis-NIR-spektri [44]
- Slika 38.** Cikliranje litij baterija upotrebom standardnih pPy(ClO<sub>4</sub>) polipirolnih elektrodi i modificiranih pPy(DS) elektrodi
- Slika 39.** Slikovit prikaz elektrokromatskog ekrana
- Slika 39.** Mehanizam razdvajanja anodnih i katodnih mjesta reakcija [46]
- Slika 40.** Tiofen u protoniranom obliku u jako kiseljoj otopini [46]
- Slika 41.** a) Metoda položene kapljice; b) Metoda vibrirajuće ploče; c) Wilhelmy metoda

- Slika 42.** a) Metoda položene kapljice (voda na polipropilenu); b) Metoda zarobljene kapljice (zrak pod vodom na polipropilenu)
- Slika 43.** Način određivanja kontaktnog kuta i komponenti napetosti površine
- Slika 44.** a) stvaranje filma; b) djelomično kvašenje; c) potpuna hidrofobnost
- Slika 45.** Ovisnost kontaktnog kuta o stanju površine
- Slika 46.** Prikaz dijagrama struja-napon prema Europskoj konvenciji [50]
- Slika 47.** Mjerni uređaj za elektrodni sustav za mjerenje struja-potencijal karakt.
- Slika 48.** Blok dijagram potencioštata
- Slika 49.** Potenciodinamički dijagram anodne polarizacije [51]
- Slika 50.** Shematski prikaz voltametrijskog ponašanja kod elektroaktivnih polimernih filmova: (a) debeli filmovi / velika brzina skeniranja, otežani protok naboja uzrokuje kvazi difuzijsku prirodu (b) srednja situacija s obzirom na debljinu sloja i brzinu skeniranja, prisutni efekti koncentracijske polarizacije; (c) debeli film / mala brzina skeniranja, nema koncentracijske polarizacije redoks mjesta u filmu
- Slika 51.** Pripremljene željezne elektrode u teflonskim držačima
- Slika 52.** Oprema za potenciodinamička mjerenja, Karl Winnacker Institut, Frankfurt
- Slika 53.** Krivulja gustoće struje i potencijala željezne elektrode (predobrada u dušičnoj kiselini) dobivena u 0,1 M NaClO<sub>4</sub> s prethodno odstranjenim kisikom uz 50 mV min<sup>-1</sup>
- Slika 54.** Krivulja gustoće struje i potencijala željezne elektrode (predobrada u dušičnoj kiselini) dobivena u 0,1 M NaClO<sub>4</sub> s prethodno odstranjenim kisikom uz 50 mV min<sup>-1</sup> nakon nanesenog SOM-a s dodecil fosfonskom kiselinom.
- Slika 55.** Krivulja gustoće struje i potencijala željezne elektrode (predobrada u dušičnoj kiselini) dobivena u 0,1 M NaClO<sub>4</sub> s prethodno odstranjenim kisikom uz 50 mV min<sup>-1</sup> nakon nanesenog monosloja s BTHPS kiselinom.
- Slika 56.** Oprema za mjerenje kontaktnog kuta, Karl Winnacker Institut, Frankfurt
- Slika 57.** Kontaktni kut površine željezne elektrode prije (lijevo) i nakon (desno) predobrade u HNO<sub>3</sub>. Navedene vrijednosti kontaktnog kuta su srednje vrijednosti dobivene iz 4 – 8 mjerenja.

- Slika 58.** Kontaktni kut površine željezne elektrode (predobrađene u dušičnoj kiselini) nakon nanošenja sloja SOM-a iz dodecilsfosfonske kiseline [ DPS ] (lijevo), te iz bitiofen heksanfosfonske kiseline [ BTHPS ] (desno)
- Slika 59.** Shema reakcije 1; dobivanje p-metoksifenoksiheksilbromida 1
- Slika 60.** Shema reakcije 2; dobivanje 3-brom-2,2'-bitiofena 2
- Slika 61.** Redoslijed sinteze 6 – (3-bitonil) heksilbromida 3
- Slika 62.** Struktura 6-(3-bitonil)heksanfosfonska kiselina ( BTHPS ) 4
- Slika 63.** Struktura 6-(3-tionil)heksanfosfonska kiselina (THPS ) 5
- Slika 64.** Struktura dodecilsfosfonske kiseline (DPS)
- Slika 65.** Struktura 3-(2,2'-bitonil -)heksantiola 7
- Slika 66.** Shematski prikaz elektropolimerizacije tiofenskih funkcionalnih grupa s heksan fosfonskom kiselinom, nakon uspješno provedenog stvaranja SOM-a na površini željeza
- Slika 67.** Željezna elektroda (predobrađena u dušičnoj kiselini) s nanesenim BTHPS –SOM –om u propilenkarbonatu s 0,1 N nNBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (odzračen); CV s 50 mVs<sup>-1</sup> s rotacijom od 1000 o/min (A= 0.35 cm<sup>2</sup>); prvo mjerenje s 5 ciklusa do 1,3 V (bez polimerizacije)
- Slika 68.** Željezna elektroda s nanesenim BTHPS – SOM-om u propilenkarbonatu (kao i prije); CV s v = 50 mV s<sup>-1</sup> s rotacijom od 1000 o/min.; Ciklusi 1 - 5 do 1,4 V (početak polimerizacije)
- Slika 69.** Željezna elektroda (predobrađena u dušičnoj kiselini) s nanesenim BTHPS – SOM –om u propilenkarbonatu s 0,1 N nNBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (odzračen); CV s 50 mVs<sup>-1</sup> s rotacijom od 1000 o/min (A= 0,35 cm<sup>2</sup>); ciklusi 4 – 6 do 1,4 V (nastavak polimerizacije)
- Slika 70.** Željezna elektroda s nanesenim BTHPS– SOM–om u propilenkarbonatu s 0,1 N nNBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (odzračen); CV s 50 mVs<sup>-1</sup> s rotacijom od 1000 o/min (A= 0,35 cm<sup>2</sup>); ciklusi 7 – 9 do 1,4 V (nastavak polimerizacije).
- Slika 71.** Željezna elektroda (predobrađena u dušičnoj kiselini) s nanesenim BTHPS –SOM–om u propilenkarbonatu s 0,1 N nNBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (odzračen); CV s 50 mVs<sup>-1</sup> s rotacijom od 1000 o/min (A= 0,35 cm<sup>2</sup>); ciklusi 10 – 19 do 1,4 V (završetak polimerizacije).
- Slika 72.** Shematski prikaz redukcije kationa oligotiofena (lijevo) u neutralni oblik i povratna reakcija oksidacije u kation oligotiofena
- Slika 73.** Mjerenje naboja oksidacije i redukcije nakon završetka elektropolimerizacije



- Slika 74.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTHPS monosloja (15x)
- Slika 75.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTHPS monosloja (100x)
- Slika 76.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTHPS monosloja (500x); vidljivi tragovi nagrivanja kiseline
- Slika 77.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTHPS monosloja (2000x) ); vidljivi tragovi nagrivanja kiseline
- Slika 78.** Kratko polimerizirana površina elektrode (15x)
- Slika 79.** Dugo polimerizirana površina elektrode (15x)
- Slika 80.** Kratko polimerizirana površina elektrode (100x)
- Slika 81.** Dugo polimerizirana površina elektrode (100x)
- Slika 82.** Kratko polimerizirana površina elektrode (500x)
- Slika 83.** Dugo polimerizirana površina elektrode (500x)
- Slika 84.** Kratko polimerizirana površina elektrode (2000x)
- Slika 85.** Dugo polimerizirana površina elektrode (2000x)
- Slika 86.** Kratko polimerizirana površina elektrode (3000x)
- Slika 87.** Dugo polimerizirana površina elektrode (3000x)
- Slika 88.** Povoljni (lijevi) i nepovoljni (desni) položaj SOM molekule bitionilheksantiola 7 na zlatu

## POPIS OZNAKA

- $E_{kor}$  – korozijski potencijal, V
- $E_{oks}$  – oksidacijski potencijal vodljivog polimera, V
- $I$  – struja, A
- $I_{kor}$  – korozijska struja, A
- $j_{kr}$  – kritična gustoća struje pasivacije, A/cm<sup>2</sup>
- $I_{oks}$  – struja oksidacije, A
- $I_{red}$  – struja redukcije, A
- $j$  – gustoća struje, A/cm<sup>2</sup>
- $M$  – koncentracija, mol/dm<sup>3</sup>
- $M$  – molarna masa, g/mol
- $m$  – masa, kg
- $R$  – električni otpor,  $\Omega$
- $r$  – faktor hrapavosti (odnos stvarne i geom. površine)
- $Q$  – električni naboj, C
- $S$  – geometrijska površina, m<sup>2</sup>
- $t$  – vrijeme, s
- $v_{kor}$  – brzina korozijske reakcije,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
- $v_p$  – brzina korozije,  $\mu\text{m}/\text{god.}$
- $\alpha$  – koeficijent prijenosa
- $\theta$  – kut između kapljice i podloge,  $^\circ$
- $\theta_r$  – šiljasti kut,  $^\circ$
- $\theta_a$  – tupi kut,  $^\circ$
- $\sigma^B$  – napetost kvašenja
- $\sigma_{sg}$  – površinska napetost
- $\sigma_{sl}$  – granična napetost
- $\sigma_{lg}$  – napetost tekućine
- $\sigma$  – električna provodnost,  $\text{Scm}^{-1}$
- $v_{cor}$  – brzina trošenja mase,  $\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$
- $w$  – koncentracija, %
- $q$  – jačina veze,  $\text{Jmol}^{-1}$

- e** – naboj površine  $\mu\text{C} / \text{cm}^2$
- $\sigma$**  – vezna molekulska orbitala tj. sigma veza
- $\pi$**  – vezna molekulska orbitala tj. pi - veza
- $\sigma^*$**  – protuvezna molekulska orbitala sigma veze
- $\pi^*$**  – protuvezna molekulska orbitala pi - veze
- $\rho_f$**  – otpor filma,  $\Omega\text{cm}$
- E** – električno polje,  $\text{V/cm}$
- E** – energija električnog polja, eV

## POPIS KRATICA

- SOM** – Samoorganizirajući monosloj
- LB** – Langmuir – Blodgettova metoda
- ZKE** – Zasićena kalomelova elektroda
- SVE** – Standardna vodikova elektroda
- TBABF<sub>4</sub>** – Tetrabutilamonij tetrafluoroborat
- DPS** – Dodecilsfosfonska kiselina
- THPS** – Tiofenheksanfosfonska kiselina
- BTHPS** – Bitiofenheksanfosfonska kiselina
- CV** – Ciklovoltometrija mV/s
- AISI** – American Institute of Steel Industries
- ASTM** – American Standards for Testing and Materials
- REM** – Rasterski elektronski mikroskop
- R<sub>n</sub>X** – Alkilni lanac i prijanjajuća grupa
- XPS** – Fotoelektronska spektroskopija X-zrakama (X-ray photoelectron spectroscopy)
- EIS** – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
- SEM** – Elektronski mikroskop (Scanning Electron Microscopy)
- AFM** – Atomska mikroskopija (Atomic Force Microscopy)
- HFM** – Model visokog polja (High Field Model)
- ITO** – Indijev tinoksid
- FEP** – Fluoropolimerna folija
- EQCM** – Kvarcna mikrovaga (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)
- TTHPS** – Tertiofenheksanfosfonska kiselina
- NPHPS** – N-pirolheksanfosfonska kiselina
- PC** – Polikarbonat
- H-NMR** – Vodikova nuklearna magnetna rezonancija
- DC** – Direktna kromatografija

# 1. UVOD

Za inhibiranje korozije se već duže vrijeme intenzivno pokušavaju razviti nove prevlake na konstrukcijskim metalima. Djelomično su ovi napori potaknuti željom da se iz upotrebe izbace prevlake koje sadrže krom(VI), a koje se trenutno koriste za zaštitu od korozije metala željeza, aluminijska, cinka i bakra. Krom(VI) je opasan za okolinu i ljudsko zdravlje, a njegova upotreba će uskoro biti zabranjena u većini zemalja.

Vodljivi polimeri predstavljaju vrstu interesantnih materijala, koji se trenutno, kao sustav prevlačenja, ispituju za korozijsku zaštitu kao moguća zamjena prevlaka baziranih na Cr(VI).

Svi ovi napori potaknuti su činjenicom da i pored svakodnevne primjene novih materijala i usavršavanja postupaka njihove zaštite, štete prouzročene korozijom još uvijek čine veliki udio gospodarskih troškova. Procijenjeno je da su troškovi korozije i njezinih posljedica za razvijene zemlje između 3 – 5 % bruto nacionalnog dohotka, što samo za USA iznosi preko 100 milijardi dolara godišnje [1]. Standardne i najčešće primjenjivane metode prevlačenja, za zaštitu od korozije, čine fosfatiranje ili kromatiranje s pocinčavanjem i to u kombinaciji s organskim prevlakama.

Novo generacije zaštitnih slojeva protiv korozije, primjenjivih između ostalih za čelik, baziraju se na vodljivim polimerima kao što su polianilin, polipirol i politiofen i u zadnjih nekoliko godina su bili tema mnogih istraživanja i objavljenih članaka [2-6], jer su pokazali zanimljiva svojstva i realnu mogućnost alternative tradicionalnim načinima prevlačenja. Vodljivi polimeri promatraju se samostalno ili u kombinaciji sa samoorganizirajućim monoslojevima (SOM), (engleski naziv self-assembled monolayer, SAM), koji zbog čvrstoće prijanjanja na podlogu na koju se nanose imaju ulogu molekularnih posrednika.

Tako pripremljeni vodljivi polimeri pokazuju, kako pri elektrokemijskim mjerenjima, tako i pri ispitivanjima u slanoj komori, značajna korozijsko-inhibirajuća svojstva: brzina korozije opada, a korozijski potencijal se pomiče i do 270 mV prema pozitivnijim vrijednostima. Vodljivi polimer može djelovati i kao barijerni sloj s visokim

otporom stvaranju pora. Tomu u prilog idu rezultati istraživanja primjene vodljivih polimera u zadnjih nekoliko godina kao prevlaka za zaštitu protiv korozije [46]. Dodatni argument koji ide u prilog primjeni vodljivih polimera je i činjenica da se njihovim umrežavanjem (polimerizacijom) uvelike pojačava sposobnost inhibicije korozije [7].

### 1.1 Sadašnje stanje na području inhibicije korozije

Sustavi samoorganizirajućih monoslojeva (SOM) s tiolima na zlatu (ili na srebru) dobro su poznati već više od 10 godina, a njihov razvoj opisan je u brojnim publikacijama [8-11]. SOM iskorištava visoki kemijski afinitet takozvanih „sidrenih grupa“, tj. prijanjajućih grupa unutar molekula kojima se prekriva površina obrađivane elektrode. Za zlato ulogu adhezijske grupe imaju tioli, disulfidi ili tioeteri, kojima se osigurava stvaranje kemijskih veza s površinom. Upravo dokazivanje te sposobnosti stvaranja kemijskih veza između sidrene grupe i površine bila je tema magistarskog rada koji je prethodio ovoj disertaciji [43].

Da bi se za to stvorili preduvjeti, bilo je dovoljno uroniti dobro očišćenu zlatnu elektrodu u jako razrijeđenu otopinu  $10^{-3}$  M dodekantiola u etanolu kroz nekoliko sati pri sobnoj temperaturi, što je bio osnovni postupak u stvaranju stabilnih samoorganizirajućih monoslojeva. Korišteni monosloj dodekantiola  $C_{12}H_{25}SH$  imao je 12 alkilnih mjesta što je imalo veliki utjecaj na njegovo otapanje u etanolu, te sposobnost gustog i pravilnog slaganja monosloja.

Karakterizacija monosloja provedena je različitim mjerenjima čime je dokazano njegovo postojanje (poglavlje 13; [43]):

- IR-spektroskopijom dokazano je postojanje grupa na površini zlata karakterističnih za naneseeni monosloj, a sam postupak je s obzirom na malu debljinu monosloja bio prilično delikatan i dugotrajan.
- Mjerenja kontaktnog kuta pokazala su povećanje kuta između kapljice vode i zlatne površine prevučene monoslojem za oko  $20^\circ$ , što je bio dokaz da je hidrofobni monosloj zaista prisutan.
- Preciznim mjerenjem kvarcnom mikrovagom također se jasno utvrdilo ubrzano povećanje mase površine u prvih dvadesetak minuta, te polagani kontinuirani

rast koji je potrajao idućih dvadesetak sati što odgovara dinamici stvaranja monosloja.

Ovim mjerenjima se utvrdila sposobnost stvaranja monoslojeva na zlatnoj površini s dostupnom opremom, kao i dobro odabrana tehnika nanošenja i način predobrade zlatne površine.

U okviru magistarskog rada promatrano je i ponašanje različitih prijanjajućih grupa u odnosu na inhibiciju korozije nelegiranog čelika. Njihova mogućnost inhibicije bitna je kako u samom procesu stvaranja monosloja tako i kasnije za stabilnost cjelokupne prevlake.

Ispitivanja su provedena voltametrijskim mjerenjima, kojima je na jednostavan način određena sposobnost inhibicije različitih prijanjajućih grupa u ovisnosti o gustoći struje. Rezultati su pokazali da su tiolske skupine pokazale najbolja inhibitorstva, a to je samo potvrđeno impedancijskom spektroskopijom (ovisnost otpora površine o frekvenciji izmjenične struje).

Ova mjerenja su međutim pokazala i veliku nestabilnost ovih monoslojeva s obzirom na lakoću njihove oksidacije, koja ujedno slabi njihova inhibitorstva, što direktno utječe i na stabilnost samog monosloja. S druge strane, prema provedenim mjerenjima nastanak monosloja uvelike je ovisan o čistoći površine podloge, koja mora biti visoke čistoće kako bi se monosloj uopće uspio formirati.

Zbog toga se pokušalo pronaći druge reaktivne grupe kao npr. fosfonske kiseline, koje bi se koristile za formiranje SOM-a na metalnim oksidima, a u slučajevima korozijskih zaštitnih slojeva na nelegiranom i niskolegiranom čeliku. Dugi lanci fosfonskih kiselina sposobni su čvrsto se povezati s velikim brojem lužina i prijelaznih metala i osigurati stabilnu vezu s supstratima kao što su željezo/željezni oksid, titan/titanov oksid, cink/cinkov oksid ili aluminijski/aluminijski oksid, pri čemu se uočavaju efekti inhibiranja korozije [12-15]. Sposobni su formirati visoko orijentirane i dobro složene samoorganizirajuće monoslojeve bez polimerizacije, slično kao i tioli na zlatu. Kao rezultat toga raslo je zanimanje upravo za monoslojeve fosfonskih kiselina dugih lanaca. Dodatna prednost bila je i jednostavnost pripreme alkilfosfonskih kiselina [16].

Cilj ovog rada je ispitati novi sustav korozijske zaštite monoslojevima za nelegirani i niskolegirani čelik, s mogućnošću kasnije primjene i za druge metale, te

se za njihovo stvaranje odlučilo koristiti upravo fosfonske kiseline. Opisani sustav korozijske zaštite monoslojevima također se sastoji od kombinacije vodljivih polimera i samoorganizirajućih monoslojeva (SOM). Na taj način su se kombinirala dobra prijanjajuća svojstva samoorganizirajućih monoslojeva na podlogu, te dipolna svojstva vodljivih polimera, koji su najbolja osnova za kasnije nanošenje lakove na vodenoj bazi. Upravo lakovi na vodenoj bazi predviđeni su za završnu prevlaku, čime bi se dodatno izbjegla primjena organskih otapala.

U cilju karakterizacije površine elektrode na koje je nanesen SOM korištena su mjerenja kontaktnog kuta za dokazivanje hidrofobnosti površine, te promjene struje i napona ( $I/E$  - krivulje) za utvrđivanje stupnja inhibicije korozije različitih prijanjajućih grupa. Postizanje elektropolimerizacije izvedeno je cikličkom voltametrijom – CV, a uz pomoć AFM snimaka prikazane su polimerizirane strukture radi usporedbe sa površinama prije same elektropolimerizacije.

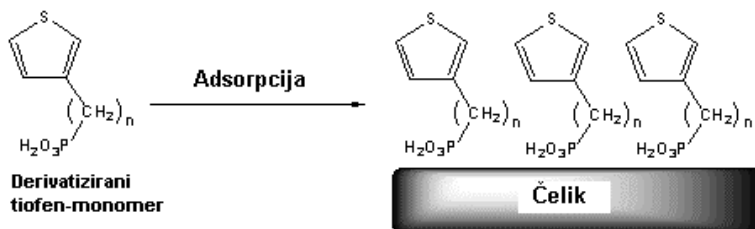
### 1.2 Opis postupka dobivanja samoorganizirajućih vodljivih polimera

Postupak prevlačenja započinje nanošenjem derivatiziranog tiofenskog monomera kao samoorganizirajućeg monosloja na materijal. Tiofenski derivati koji su preko alkilnih lanaca povezani s prijanjajućom grupom u molekulu, kemijski se vežu na površinu materijala. Prijanjajuća grupa (fosfonska kiselina) mora odgovarati površini (čelik) na koju se nanosi. Ovakve molekule tada se u obliku SOM-a nanose na predobrađenu površinu čelika (uranjanjem predobrađenog čeličnog supstrata u razrijeđenu vodenu otopinu derivatiziranog tiofenskog monomera). Tako naneseni monomeri, u obliku monosloja, elektrokemijski se polimeriziraju. Na tako nastali sloj nanosi se pokrivni lak, a politiofenski derivat se reducira. Cijeli postupak je, radi jasnijeg prikaza, podijeljen u četiri koraka:

1. Tiofenski derivati s općom strukturom  $R_nX-(CH_2)_n-Th$  otopljeni su u vodi, nakon čega se, jednostavnim uranjanjem supstrata, na površini čelika formira samoorganizirani monosloj. Ovi derivati sastoje se od jednog tiofenskog prstena Th, koji se označava kao funkcionalna grupa, na koji se na trećoj poziciji veže alkilni lanac  $-(CH_2)_n-$ . Na drugom kraju lanca nalazi se prijanjajuća grupa  $R_nX$

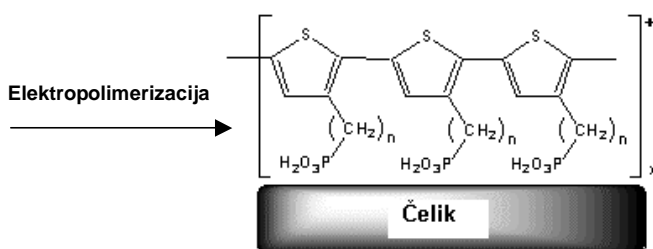


(fosfonska kiselina –  $R_nPO_3H_2$ ), koja značajno poboljšava topljivost ove molekule i koja, uz pomoć kemisorpcije, ostvaruje vezu molekule s površinom metala (slika 1). Tiofenski derivati su zbog svoje stabilnosti izrazito povoljni za ovu namjenu.



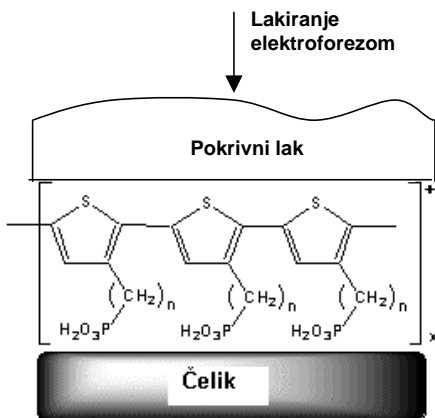
**Slika 1.** Shematski prikaz nanošenja samoorganiziranog monosloja (derivatiziranog monomera tiofena) na podlogu [7]

2. Dobiveni samoorganizirani monosloj se anodno elektropolimerizira, čime se dobiva umrežena politiofenska prevlaka, koja se preko alkilnog lanca i prijanjajuće grupe ( $R_nX$ ) veže na metalnu površinu. Nastali politiofenski sloj nalazi se u ovom stupnju nastajanja prevlake u oksidiranom stanju (slika 2).



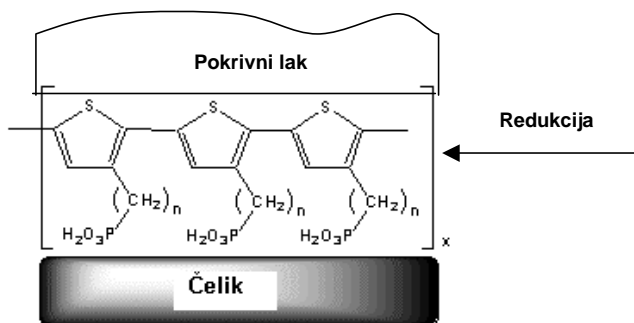
**Slika 2.** Shematski prikaz elektropolimerizacije nanešenog monosloja [7]

3. Na politiofenski sloj, koji je zbog dotiranja pozitivno polariziran i posjeduje hidrofilna svojstva, lakiranjem se u završnoj fazi nanosi pokrivni lak na vodenoj osnovi (slika 3).



**Slika 3.** Nanošenje pokrivnog laka elektroforetskim postupkom na polimerizirani monosloj [7]

4. U zadnjem koraku se politiofenski sloj elektrokemijski reducira (slika 4) kako bi se dobila neutralna, hidrofobna površina:



**Slika 4.** Shematski prikaz redukcije površine u svrhu postizanja hidrofobnosti [7]

Kako je prikazano na slikama 1, 2, 3 i 4, reducirani (električki neutralni) politiofen, zajedno s alkilnim lancem gradi hidrofobnu prevlaku, koja usporava ili čak potpuno sprečava prodiranje vode do metalne površine kočeći tako redukciju kisika, a time i koroziju.

## 2. PASIVNOST METALA

Istraživanje pasivnosti započelo je radovima Jamesa Keirsa koji je već godine 1790. zapazio neobično ponašanje željeza u dušičnoj kiselini različitih koncentracija. Primijetio je da se željezo otapa i odlazi u otopinu uobičajenim mehanizmom korozije u kiselinama uz oslobađanje vodika. Kontinuirano povećavanje koncentracije kiseline vodilo je isprva očekivanom povećavanju brzine otapanja željeza.

Međutim u koncentriranoj dušičnoj kiselini svojstva željeza dramatično su se promijenila: premda se termodinamička pogonska sila korozijske reakcije povećala s povećanjem koncentracije kiseline, brzina korozije željeza iznenada je pala na vrlo niske vrijednosti. Željezo je zadržalo metalnu čistoću u koncentriranoj dušičnoj kiselini, a stvaranje vodika više se nije primjećivalo. Pod ovim uvjetima željezo se dakle ponašalo kao plemeniti metal. Postavilo se pitanje kako je moguće objasniti takav preokret od brze korozije do potpune otpornosti metala u agresivnoj otopini. Nekoliko desetljeća kasnije to pitanje je fasciniralo i Schönbeina, te je on 1836. kao prvi i predložio naziv "pasivno" za tako izmijenjeno željezo [20].

Od tada veliki broj istraživača pokazuje zanimanje za pojave otapanja i pasiviranja metala i pokušava razjasniti reakcijski mehanizam. Osnovne smjernice za objašnjavanje pasivnosti postavio je Michael Faraday, koji je u svojoj *Hipotezi oksidnog sloja* 1836. tvrdio da pasivnost uzrokuje jedan izvanredno tanki, prostim okom nevidljivi, film željeznih oksida na površini metala.

### 2.1 Pasivnost i transpasivnost željeza

Metal se naziva pasivnim kada se pod danim uvjetima za reakciju očekuje velika brzina korozije, tj. nesmetano odvijanje reakcije,

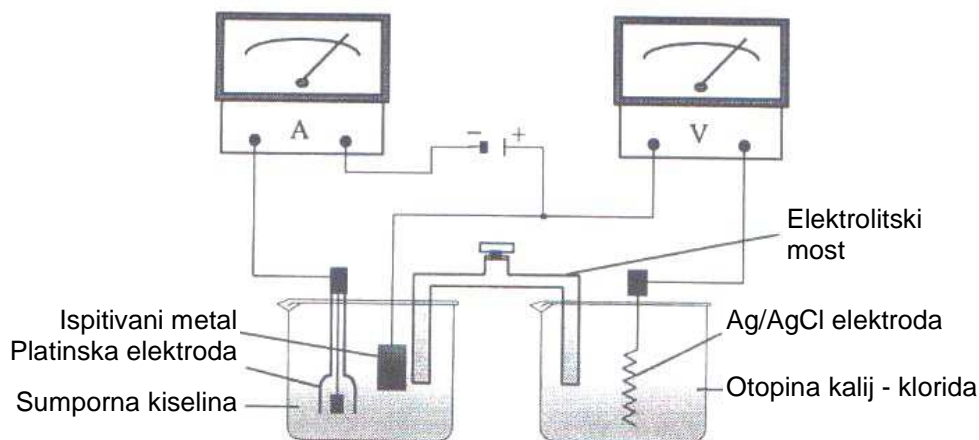


a zapravo se odvija polagano otapanje metala, što je uzrokovano zaštitnim slojem uglavnom oksidacijskih produkata.

## 2. PASIVNOST METALA

Pasivnost metala je stanje u koje mogu privremeno prijeći neki neplemeniti metali (npr. željezo, krom, nikal, titan, aluminij i mnogi drugi metali) pri čemu postaju kemijski otporni poput plemenitih metala. U dodiru s oksidacijskim sredstvima potencijal željeza poprima u kratkom vremenu visoko pozitivne vrijednosti ( $\approx +1V$ ) prema SVE, koji ima i platina u istoj otopini i ponaša se kao tipičan plemenit metal tj. ne otapa se u kiselini. Općenito, pasivnim se naziva neplemenit metal koji ne ulazi u kemijsku reakciju.

Većina istraživanja na željezu koristila su se sustavom željezo / razrijeđena sumporna kiselina. Snimanje anodnih krivulja struja – napon bila je nezaobilazna metoda za dokazivanje postojanja pasivnosti. Danas se ovakvi postupci korozijskih ispitivanja krivuljama struja – napon izvode potencioštatičkim, potenciodinamičkim ili galvanostatičkim metodama. Mjerni postupak prikazan je shematski na slici 5. Umjesto izvora istosmjernog napona (akumulator) danas se koriste potencioštati / galvanostati, a struja-potencijal karakteristike bilježe se automatski. Postupak je vođen kompjutorski kao i prikupljanje i obrada podataka.



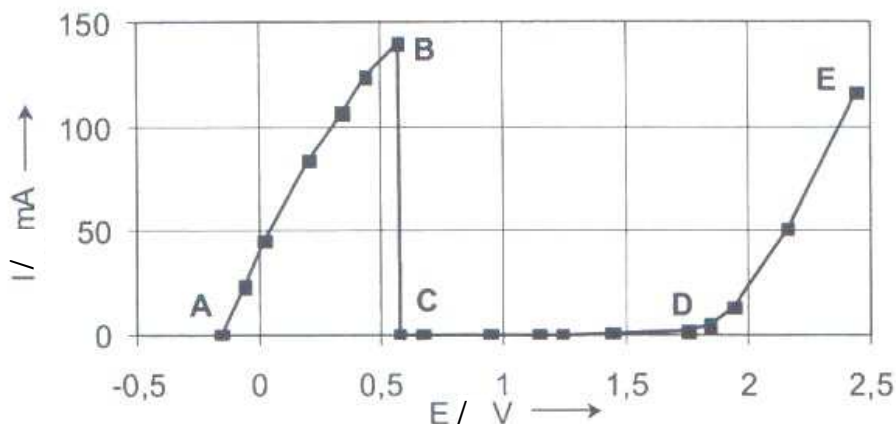
**Slika 5.** Shematski prikaz mjernog postupka za dobivanje krivulja struja – napon [20]

Kao što se iz slike 5 vidi, platinska elektroda vodljivo je povezana s metalom koji se ispituje preko regulirajućeg izvora napona, pri čemu je metalni uzorak spojen kao anoda. Metal se prilikom ispitivanja u koracima od 0,1 – 0,2 V anodno opterećuje pri čemu se mjeri korozijska struja koja teče između metalnog uzorka i platinske

## 2. PASIVNOST METALA

elektrode, a potencijal na metalnom uzorku namješta se u odnosu na elektrodu srebro / srebro klorid.

Različita stanja metalne elektrode za vrijeme oksidacije prikazana su pomoću odnosa karakteristične krivulje struja – potencijal, koju možemo objasniti upravo na primjeru sustava nelegiranog čelika u sumpornoj kiselini (slika 6) [7]. Voltametrijom je uobičajena elektrokemijska metoda koja se koristi za proučavanje oksidativnih procesa metalnih elektroda. Obično je potencijal elektrode varijabla koja se kontrolira i mijenja bilo linearno ili u koracima, a promatra se i snima struja nastala reakcijama materijala elektrode s okolnim medijem uz promjenu potencijala. U većini slučajeva mjerenja započinju s čistom površinom elektrode, tj. bez filmova na osnovnom materijalu.



**Slika 6.** Anodne krivulje struja – napon čistog željeza u sumpornoj kiselini  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ , prema SVE, pri  $25^\circ\text{C}$ , uronjena površina cca.  $18 \text{ mm}^2$  [20]

Vrlo sličan oblik krivulje dobije se i za još neke metale sklone pasiviranju kao što su nikel, krom itd. Točka A na pasivacijskoj krivulji odgovara potencijalu otvorenog kruga. Kada se elektroda od čistog željeza anodno polarizira idući od potencijala otvorenog kruga, tj. od  $E_{\text{kor}}$ , materijal elektrode počinje se oksidirati (slika 6, područje A – B, aktivno područje potencijala). Oksidacija je prikazana povećanjem struje. U ovom dijelu se željezo ubrzano otapa prema jednačbi:

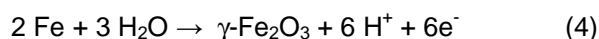


## 2. PASIVNOST METALA

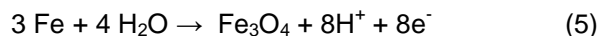
Katodni dio elektrokemijske reakcije je redukcija vodikovih iona na platini



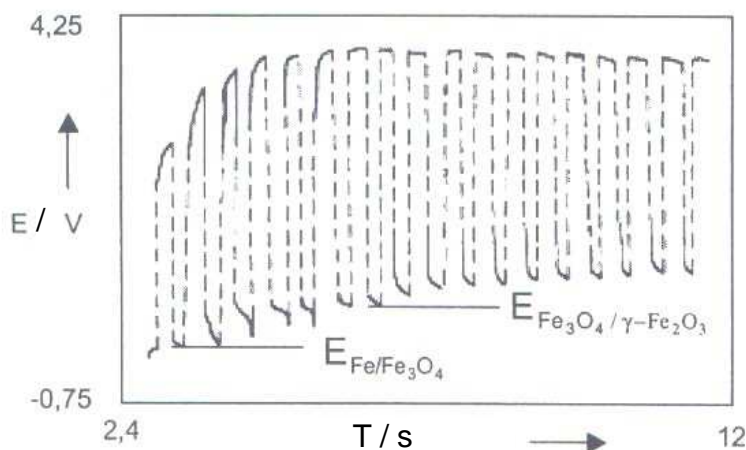
Daljnijim rastom potencijala od točke B, tzv. potencijala pasiviranja (ovdje +0,58 V) sve do točke C, struja kroz elektrodu počinje se smanjivati i počinje proces pasivacije površine. Za nastupanje pasivacije mora biti prevladana, tzv. kritična pasivirajuća gustoća struje  $j_{kr}$ . Za vrijeme tog procesa površina elektrode prekriva se produktima oksidacije, te se formira tanki, neporozni film željeznog oksida na površini metala, koji se u kiselinama otapa vrlo sporo:



Stvaranje  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  odvija se u dva koraka. Snimanjem galvanostatičkih impulsa potencijal - vrijeme krivulja u otopini kalij-nitrata u nisko koncentriranoj sumpornoj kiselini utvrđeno je primarno stvaranje  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit):



Kod ovog postupka željezna elektroda se pulсно polarizira galvanostatički, polarizira se uz veliku gustoću anodne struje i bilježi se potencijal – vrijeme odziv. U pauzama polarizacije elektrodni potencijal opada na ravnotežni potencijal u tom trenutku nastalog oksida (slika 7).

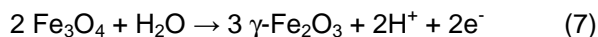


**Slika 7.** Intermitirajuća krivulja naponskog opterećenja željeza u kalij-nitratnoj otopini s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [20]

Magnetit ipak ne može djelovati pasivirajuće, jer se u kiseloj otopini otapa suviše brzo. Nadalje potencijal pasivacije se mora nalaziti znatno negativnije od 0,5 V, kako bi odgovarao ravnotežnom potencijalu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , prema:

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4} = -0,09 \text{ V} - 0,059 (\text{pH}) \quad (6)$$

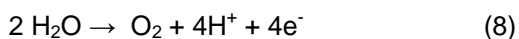
Stvarni pasivni sloj stvara se oksidacijom magnetita u željezo (III) oksid:



Na kraju se stvaranje pasivnog sloja, čija debljina iznosi otprilike 3 – 5 nm, pojednostavljeno može prikazati u jednom koraku prema jednadžbi (4).

Postojanje oksidnog sloja na metalnoj površini ima dalekosežne posljedice na svojstva željeza. Time je aktivno otapanje željeza prema jednadžbi (2) blokirano, jer željezni ioni ne mogu više proći kroz pokrivni sloj. Istovremeno dolazi do zastoja stvaranja i rasta pasivnog sloja, jer molekule vode ne dopiru više direktno do željezne površine. Stoga, nakon što struja dostigne svoju minimalnu vrijednost nakon pasivacije (točka C, Fladeov potencijal), struja ostaje na niskim vrijednostima i prilikom daljnjeg povećavanja potencijala, a područje C – D na slici 6 naziva se iz tog razloga **pasivno područje potencijala željeza**.

Ako se potencijal pasivne elektrode i dalje povećava, struja oksidacije ponovno počinje rasti (od točke D nadalje), dolazi do oksidacije vode uz stvaranje kisika, budući da je oksidni sloj vrlo dobar vodič elektrona.



Pri ovim potencijalima mogu nastati metalni kationi veće valencije, nego u području primarne pasivacije. Ove oksidacijske reakcije mogu uzrokovati ne samo stvaranje oksidnog filma, koji se sastoji od visokovalentnih metalnih iona (sekundarni pasivitet), već i ubrzano otapanje metala kroz nastali film, tj. transpasivno otapanje metala.

Filmovi koji nastaju u pasivnom području mogu se prema njihovoj strukturi podijeliti u dvije grupe. Diskontinuirani filmovi su porozni i pružaju slabu zaštitu, a debljina im se kreće do 1 mm.

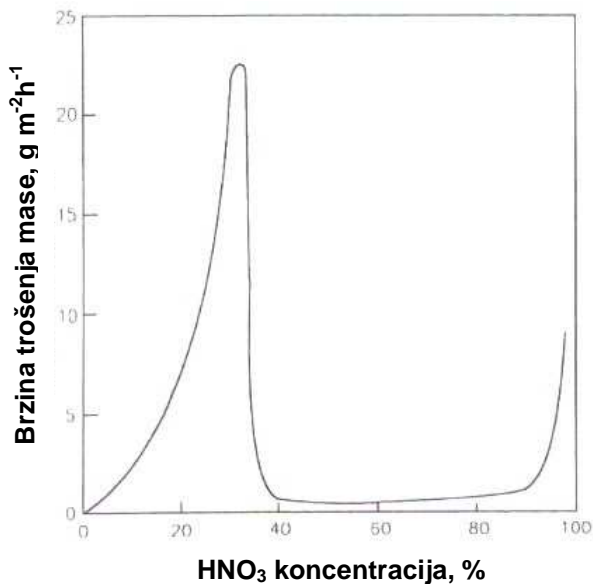
Kontinuirani (barijerni, pasivirajući) filmovi posjeduju veliki otpor, iznad  $10^6 \Omega \text{ cm}$ , i maksimalnu debljinu od otprilike 1  $\mu\text{m}$ . Barijerni film je kontinuirani film koji može spriječiti protok elektronske struje i tako pospješuje visoko električno polje filma. Za vrijeme rasta (podebljavanja) ovog filma metalni kationi ne odlaze u otopinu i veći dio oksidacije odvija se na sučelju metal/film. Primjer za ovaj film su filmovi na Al i Ta elektrodama.

Metalna površina može biti prekrivena istovremeno i sa diskontinuiranim i s kontinuiranim filmom. U tom slučaju diskontinuirani film je vanjski, a kontinuirani film unutrašnji sloj uz sami metal. Ovi slučajevi u stvari i jesu najčešći na većini metalnih površina, gdje se oksidni filmovi formiraju u realnim uvjetima.

Prilikom prevođenja nekog metala iz aktivnog u pasivno stanje, što je obilježeno spontanom snižavanjem korozijske struje, njegov elektrodni potencijal mora se podići iznad potencijala pasivacije.

Do ovoga može doći na dva načina: ili elektrokemijski narinutim, anodnim potencijalom ili kemijski, snažnim oksidirajućim medijima. Za to, oksidirajuće sredstvo mora zadovoljiti dva uvjeta: prvo da je redoks potencijal pozitivniji od potencijala pasivacije (termodinamička komponenta) i drugo, gustoća katodne struje, dobivena katodnom reakcijom, mora biti veća od kritične gustoće struje pasivacije  $i_{kr}$ . Kako bi se ovo postiglo, katodna reakcija mora se odvijati relativno jednostavno [9].





**Slika 8.** Ovisnost brzine korozije materijala željeza,  $\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , o koncentraciji dušične kiseline, %, pri sobnoj temperaturi [24]

Spoznaje ovih ovisnosti omogućava interpretiranje Keirsovih zapažanja. Razlog plemenitog ponašanja željeza u koncentriranoj dušičnoj kiselini leži u tome da se i u ovom elektrolitu stvara zaštitni sloj željezo(III)-oksida na površini željeza. U tom slučaju površina odlazi u područje pasivnosti, i to ne elektrokemijski, već kemijski, jako oksidirajućim nitratnim ionima koji vežu elektrone (npr. korištenjem dušične kiseline), pri čemu se nitratni ioni sami reduciraju u nitrozne plinove, drugim riječima ulogu izvora napona preuzelo je dovoljno jako oksidirajuće sredstvo .



Dok se nelegirani i niskolegirani čelici otapaju velikom brzinom u razrijeđenoj dušičnoj otopini, korozijski su otporni u 40% koncentriranoj dušičnoj kiselini zbog stvaranja zaštitnog pasivnog sloja (slika 8) [24].

### 2.2 Pasivnost legura

Upotreba većine metalnih legura kao konstrukcijskih materijala moguća je zbog njihovih pogodnih mehaničkih svojstava i umjerene cijene, te zbog njihova svojstva stvaranja zaštitnih oksidnih filmova na površini koji ih štite od reakcije s okolinom i daljnje oksidacije.

Glavni elementi pasivnih legura su prijelazni metali. Nađeno je da metal koji je obično pasivan na zraku često može pasivirati drugi metal kada oni stvaraju leguru. Općenito, višefazni legirajući sustavi mogu postati pasivni samo kada su galvanski potencijali svih faza istog reda veličine (npr. pasivni dvofazni FeMo-sustav s više od 55 % molibdena), a inače se galvanskim djelovanjem metal depasivira.

Pasivnost obično započinje kod minimalnog legirajućeg sastava što je kritički i jedinstveno definirano za veliki broj različitih sredina. Kritičan sastav se može pomicati, ali u nekim kemijski aktivnim medijima može i sasvim nestati. Tako na primjer minimalno 12 % kroma je kritična koncentracija koja je potrebna da stabilizira pasivnost željeza u atmosferi i u vodi. U otopinama neoksidirajućih kiselih soli, kao što je  $\text{FeSO}_4$ , kritična koncentracija se pomiče na 15 ili 20 % kroma, dok u kloridnoj kiselini legura nije pasivna, bez obzira na to koliko je visoka koncentracija kroma.

Brojni istraživači su primjenjivali elektrokemijsku analizu i analizu površine za ispitivanja utjecaja elemenata legure na pasivaciju nehrđajućeg čelika [25]. Pasivni film koji nastaje na površini nehrđajućeg čelika ne sadrži uvijek legirajuće elemente dodane da stabiliziraju austenitnu strukturu, iako ti elementi poboljšavaju kemijsku stabilnost čelika (nikal je primjer takvog ponašanja).

Razaranje pasivnog filma djelovanjem aktivnih iona kao što su  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  i drugi, objašnjava se adsorpcijom ovih iona na površini pasivnog filma pri čemu se istiskuju i zamjenjuju ioni kisika. Istiskivanjem iona kisika te njihovom zamjenom aktivnim ionima pasivni film se razara uz stvaranje pora, a s tom pojavom se ubrzava i anodni proces otapanja.

### 2.3 Modeli stvaranja oksidnih filmova i procesa transporta

Ponašanje oksidnih filmova na različitim materijalima objašnjeno je u zadnjih par desetljeća uz pomoć modela koji su se koristili različitim pristupima. Modeli su rađeni kako bi se objasnila struktura i raspon energija, kemijski sastav, struktura, te rast oksidnog filma. Međutim još uvijek nema zajedničkog dogovora o primjenjivosti pojedinih modela.

Rast oksidnog filma događa se ili na sučelju metal/film ili film/otopina. U slučaju da je rast rezultat isključivo taloženja tvari koje se nalaze u otopini, nije potreban transport iona kroz film. U svim ostalim slučajevima transport ionskih tvari kroz film neophodan je kako bi došlo do rasta samoga filma i svih reakcija koje se pri tome odvijaju.

Sastav i struktura oksidnog filma je faktor koji određuje koje od tvari (kationi ili anioni) se transportiraju kroz film. Transport kisika sa sučelja film/otopina neophodan je za rast filma. S druge strane transport kationskih tvari sa sučelja metal/film također je neophodan za rast filma, ali i za otapanje filma i naknadno stvaranje novih depozita na površini metala.

Kako bi se osigurao transport ionskih tvari u oksidnom filmu, potrebna je barem minimalna pokretljivost tvari, te pokretačka sila. Pokretljivost je uglavnom određena strukturom oksidnog filma. Pokretačka sila je u većini slučajeva ili gradijent potencijala, koji uzrokuje migraciju tvari, ili gradijent koncentracije, koji uzrokuje difuziju tvari. Ove pokretačke sile mogu također djelovati istovremeno.

I na kraju, ako se želi napraviti odgovarajući model stvaranja oksidnog filma, potrebno je istovremeno promatrati više paralelnih procesa i utjecajnih faktora. Osnova za pronalaženje odgovarajućeg modela, koji opisuje stvaranje filma je prepoznavanje svojstava i procesa koji najviše utječu na prirodu filma.

Prikaz najvažnijih i najčešće spominjanih modela za oksidne filmove biti će u nastavku navedeni i ukratko opisani. Premda su moguće različite podjele ovdje su modeli za oksidne filmove podijeljeni u dvije kategorije [29]:

1. Modeli koji objašnjavaju elektronska svojstva pasivnog filma uzrokovana njihovom strukturom i sastavom.
2. Modeli koji objašnjavaju maseni transport i naboj filma.

Potrebno je naglasiti kako su ovdje navedeni samo modeli koji opisuju oksidne filmove sa kristalnom strukturom i to iz razloga, što se smatra da oksidni filmovi na konstrukcijskim materijalima posjeduju kontinuiranu kristalnu strukturu sa točkastim defektima, te debljinu veću od nekoliko monoslojeva.

### 2.3.1 Modeli koji objašnjavaju elektronska svojstva pasivnog filma

#### 2.3.1.1 Poluvodički model

Ovdje se pomoću modela strukture energijskih vrpce objašnjavaju elektronska svojstva oksidnog filma. Stimming i Schulze [21] su iz mjerenja kapaciteta dobili poluvodički model za dvoslojni tip pasivnih filmova na Fe. Pretpostavljeno je da unutrašnji  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sloj filma ima približno vodljivost metala, dok vanjski sloj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  može biti p- ili n- tip poluvodiča ili izolator, ovisno o potencijalu. Model uzima u obzir pad potencijala u oksidnom filmu i u Helmholtz-ovu sloju [43] na sučelju film/otopina, strukturu energijskih vrpce filma i mogućnost tuneliranja elektrona. Reakcije prijenosa u filmu strogo su podijeljene na prijenos elektrona i na prijenos iona. Reakcije prijenosa elektrona izvode se preko vodljive vrpce uz niske potencijale u aktivnom području, te preko valentne vrpce uz vrlo visoke potencijale u transpasivnom području. Uz srednje potencijale u pasivnom području vanjski sloj ponaša se kao izolator.

Kao ograničenja ovog modela Stimming i Schultze navode da u slučaju kada je debljina sloja prostornog naboja puno viša u odnosu na debljinu filma, elektrokemijski podaci, npr. kapacitet elektrode u području izolacije, postaju konstantne veličine, što može otežati kvantitativnu procjenu određenih parametara. Također stehiometrijske promjene na sučelju metal/oksid mogu dovesti do promjene brzine stvaranja i trošenja željeznih Fe(II) i Fe(III) iona, što je u modelu pretpostavljeno da će se odvijati konstantnom brzinom. Nadalje, elektronska ravnoteža filma, koja je u modelu pretpostavljena, postiže se u tankim oksidnim filmovima, ali se može poremetiti kod

debljih filmova, ako anodna struja premaši brzinu stvaranja šupljina pri visokim potencijalima.

Poluvodički modeli daju općenito važna saznanja o elektronskoj strukturi oksidnog filma. S druge strane ovi modeli zahtijevaju prilično točna saznanja o strukturi i debljini oksidnog filma, kao i promjene do kojih dolazi u njima. Pored toga, ovi modeli objašnjavaju samo elektronske oblike filmova, ali ne uzimaju u obzir utjecaj ionskog transporta i kemijske reakcije u filmu ili na njegovim sučeljima.

### 2.3.1.2 Kemi – vodički model

Chen i Cahan [22] objavili su kemi – vodički model za pasivne filmove na Fe 1982. godine. Ovo nije pravi poluvodički model s obzirom da se ne odnosi samo na elektronsku strukturu oksidnog filma već isto tako uzima u obzir i kretanje ionskih tvari u filmu, te promjene u sastavu filma. Prema njima oksidni film se ne može odgovarajuće opisati s pravilno određenim valentnim šupljinama i fiksiranim donorima. Zbog toga je kemi-vodič definiran kao jednofazni izolator čija stehiometrija može varirati s obzirom na oksidativne i reduktivne promjene valentnog stanja. Ova ne-stehiometrija može onda modificirati lokalnu elektronsku i ionsku vodljivost filma.

Chen i Cahan pretpostavili su jednofaznu strukturu koja sadrži trovalento željezo, kao npr.  $\text{FeOOH}$ , za oksidni film. Rast oksidnog filma bazira se uglavnom na transportu Fe iona. Lokalna vodljivost filma, pretpostavlja se, određena je koncentracijom  $\text{Fe}^{2+}$  grešaka na sučelju metal/film, a neutralnost naboja održava se protonima koji dolaze sa sučelja film/otopina. Pod utjecajem gradijenta potencijala,  $\text{Fe}^{2+}$  ioni migriraju prema van, stvarajući kemijski gradijent potencijala, koji uravnotežuje gradijent elektrostatičkog potencijala.

U kemi – vodičkom modelu, što se je bliže sučelju film/otopina profil dvovalentnih specija je širi, a narinuti potencijal je niži. Pri dovoljno niskom potencijalu profil je opisan tako da dosegne sučelje film/otopina, što vodi otapanju filma. Pri višim potencijalima profil  $\text{Fe}^{2+}$  iona postaje strmiji od sučelja metal/film odvajanjem suviška protona, pri čemu se pretpostavlja da vrlo tanki sloj  $\text{Fe}^{2+}$  preostaje neposredno uz površinu metala. Tako se virtualno svi filmovi ponašaju kao izolatori i vanjski dio filma se približava stehiometrijskom sastavu. Daljnjim uklanjanjem protona dolazi konačno do unošenja tetravalentnog Fe u film. Kao rezultat, eksponencijalni gradijent

koncentracije  $\text{Fe}^{4+}$  iona je opisan i širi se prema samom filmu, povećavajući vodljivost u tom dijelu filma. Konačno, uz dovoljno visoke potencijale značajna koncentracija  $\text{Fe}^{4+}$  iona može dospjeti do područja bogatog  $\text{Fe}^{2+}$  ionima u blizini metal/film sučelja. Preklapanjem tih dvaju područja stvara se mogućnost vodljivosti istosmjerne struje kroz cijeli film i čini stvaranje kisika mogućim.

### **2.3.2 Modeli koji objašnjavaju maseni transport i naboj oksidnog filma**

#### **2.3.2.1 Model visokog polja**

Prvi model koji objašnjava rast oksidnih filmova na metalima i poluvodičima razvio je Verwey [23] već 1935. godine. U ovom modelu Verwey je pretpostavio da je pokretačka sila za transport nositelja naboja u filmu polje visoke električnosti, te se model tako i naziva (High-Field Model, HFM). Cijelokupni pad potencijala u sustavu metal/film/otopina, pretpostavlja se, događa se preko filma. Prema tome snaga električnog polja u filmu opada s rastom debljine filma pod potencijostatičkim uvjetima. HFM također ne predviđa postojanje stacionarnog stanja za debljinu filma ili za struju. Nadalje, Verwey pretpostavlja da je prijenos kationa između susjednih mjesta u rešetci unutar filma bitan faktor koji odlučuje o brzini rasta filma.

Nedostatak modela je što ne uzima u obzir postojanje nepromjenjivih stanja kod struje i debljine filma i pad potencijala na međufaznim granicama metal/film i film/otopina.

#### **2.3.2.2 Mott – Cabrera model**

Ovo je još jedan od ranih modela kojeg su predložili i razvili Mott i Cabrera [26]. Kod ovog modela pretpostavljeno je da je za rast filma zaslužan transport metalnih kationa kroz oksidni film sve do sučelja film/otopina, gdje zatim ulaze u reakciju sa elektrolitom. Nadalje, penetracija kationa kroz film potpomognuta je visokim,  $> 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ , i konstantnim električnim poljem, koji postoji unutar oksidnog filma. Pretpostavlja se da je pad potencijala preko filma konstantan i prema tome ovisan o debljini filma. Također se pretpostavlja da je emisija metalnih kationa iz metala prema filmu, na sučelju metal/film, faktor koji ograničava brzinu rasta filma.

Nedostatak modela je što ne uzima u obzir otapanje pasivnog filma pri niskom pH ili transportu aniona, koji također igraju značajnu ulogu u rastu filma prema eksperimentalnim rezultatima. Također još jedno ograničenje modela je i pretpostavka konstantnog pada potencijala na sučelju film/otopina u nestacionarnim uvjetima ili pretpostavka da se koncentracija difundirajućih iona u film ne mijenja s dubinom difundiranja, te da ono zavisi samo o utjecaju električnog polja.

### 2.3.2.3 Vetter – Kirchheimov model za formiranje pasivnog filma

U Vetter - Kirchheim modelu [27] kinetika formiranja pasivnog sloja na Fe i njegovim legurama opisana je uzimajući u obzir procese na sučeljima metal/film i film/otopina, te gradijent potencijala unutar samog filma. Pretpostavljena je visoka snaga električnog polja, reda veličine  $10^6 - 10^7 \text{ V cm}^{-1}$ , što se podudara sa vrijednostima iz Mott – Cabrera modela. Vetter objašnjava kako je snaga električnog polja funkcija sastava oksida i gustoća ionske struje ili narinutog potencijala. To znači da je sastav oksidnog filma na bilo kojem mjestu jednoznačno određen kada se narine određena struja. U ovom modelu priroda tvari u kretanju nije egzaktno definirana, ali je pretpostavljeno da je transport osiguran ili kationskim šupljinama, ili anionskim šupljinama ili mehanizmom intersticijskog kationa. Ukupna struja iona u filmu može se podijeliti na dva dijela: na struju koja zbog otapanja metalnih kationa ide od filma prema elektrolitu i struju odgovornu za stvaranje ili razgradnju filma.

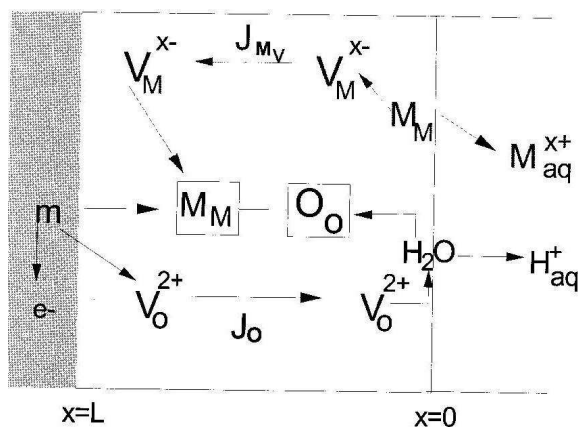
Uz pretpostavku da se obje reakcije odvijaju na sučelju film/elektrolit, što je fizički malo vjerovatno, jer je za obje reakcije istovremeno potrebna ili doprema ili odstranjivanje iste specije,  $\text{O}^{2-}$ .

Prednost ovog modela je što spaja gustoću ionske struje kroz film sa onom kroz sučelje film/otopina, te uzima u obzir mogućnost kratkotrajnih fenomena unutar filma. To znači da sistem može reagirati bilo promjenom snage električnog polja ili promjenom koncentracije pokretnih tvari, ako se struja kroz pasivni film promijeni. Za vrijeme nestacionarnih razdoblja koncentracija pokretnih specija može se mijenjati na sučeljima filma i na taj način obogaćivati ili osiromašivati pojedine tvari.

### 2.3.2.4 Model točkaste greške

Model točkaste greške, razvijen od strane Macdonald et al. [28], vjerovatno je trenutno najpoznatiji model oksidnog filma. U početku je bio razvijen kako bi objasnio rast, destrukciju i impendancijske karakteristike pasivnog filma na Ni, Fe i Fe-

legurama. Kasnije je obuhvatio i barijerne pasivne filmove pod stacionarnim uvjetima. Osnove ovoga modela prikazane su na slici 9.



**Slika 9.** Shematski prikaz modela točkaste greške [28]

Ovaj model naglašava ulogu mobilnih točkastih grešaka u provođenju struje kroz film. Osnovne pretpostavke ovoga modela mogu se sažeti u sljedećih par točaka:

1. Kada je vanjski potencijal znatno viši od Flade-potencijala, tj. potencijal pri kojemu struja dostiže svoju minimalnu vrijednost nakon pasivacije (slika 6), kontinuirani oksidni film sa sastavom  $\text{MeO}_{y/2}$ , gdje je  $y$  valencija kationa, se formira na metalnoj površini.
2. Oksidni film sadrži visoku koncentraciju ( $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) točkastih grešaka kao što su kationske šupljine,  $V_M^{x-}$ , anionske šupljine,  $V_O^{2+}$ , elektroni i elektronske šupljine.
3. Anionske šupljine,  $V_O^{2+}$ , ubačene na sučelju metal/film, te poništene na sučelju film/otopina, dopridonose rastu filma.
4. Kationske šupljine,  $V_M^{x-}$ , ubačene u film preko sučelja film/otopina, te poništene na sučelju metal/film, dopridonose otapanju metala preko filma.
5. Transport iona kroz film opisan je Nernst-Planckovom jednačicom za transport.
6. Transport različitih nosioca naboja neovisan je jedan o drugom kroz oksidni film.
7. Sučelje metal/film bitan je faktor za brzinu odvijanja procesa, koji se odnose na kationske i anionske šupljine.



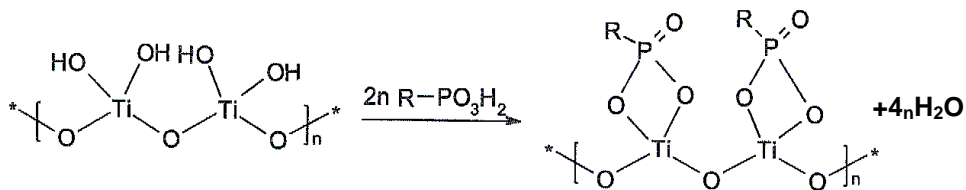
8. Oksidni film zadržava visoko električno polje ( $\approx 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ ), što je karakteristika sastava i strukture filma, a ne ovisi o debljini filma, te narinutom potencijalu.
9. Narinuti potencijal se raspodijeljuje kao pad potencijala na sučeljima, te kroz sam film, dok je pad potencijala na sučelju film/otopina proporcionalan narinutom potencijalu i pH vrijednosti otopine.

Na osnovu ovih pretpostavki, Macdonald et al. [28] načinili su dijagnostičke kriterije i impedancijski model kako bi proračunski objasnili karakteristike različitih oksidnih filmova. Ovaj model uspješno proračunava linearnu zavisnost debljine oksidnog filma o potencijalu, te eksponencijalnu zavisnost stacionarne struje o potencijalu, što je eksperimentalno potvrđeno za više sistema.

Ovaj model, kao i prethodni, također ima svojih nedostataka, ali i puno općih postavki koje su široko prihvaćene. On naravno ne može detaljno opisati sve oblike ponašanja primjećene kod oksidnih filmova na različitim materijalima, a pojedine postavke potrebno je dodatno eksperimentalno potvrditi. Međutim, i pored toga predstavlja kvalitetnu osnovu koja će se primjenom u praksi i tako dobivenim iskustvom dopunjavati i korigirati.

### 2.4 Teorija vezanja monosloja fosfonata s tankim slojem oksida

U ovom poglavlju prikazan je mehanizam stvaranja pasivnog sloja na površini nelegiranog i niskolegiranog čelika. Postoji više različitih postupaka obrade površine čelika koji stvaraju pasivne slojeve različitih debljina i stanja površine, a upravo je stanje površine bitno, jer o njemu ovise vrste kemijskih reakcija između fosfonske kiseline i pasivnog sloja. O kvaliteti tog spoja ovisi i stabilnost monoslojne prevlake, što je i razlog za što boljim poznavanjem teorije vezanja monosloja i pasivnog sloja. Za provedena ispitivanja korištena je fosfonska kiselina kao prijanjajuća grupa, a struktura veze između fosfonat monosloja i površinskih oksida već je detaljno ispitana na površini  $\text{TiO}_2$  [12, 36], i na osnovu tih ispitivanja prihvaćen je na slici 10 prikazan način kemijske povezanosti i stvaranja kovalentnih veza, koji odgovara prikazanom slučaju oksida na titanu,  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 10.** Model vezanja fosfonske kiseline na površinu  $\text{TiO}_2$ , R = alkilni lanac s funkcionalnom grupom [12, 36].

Novonastala barijera na površini materijala ima za posljedicu pojačano inhibirajuće djelovanje, te pomicanje korozijskog potencijala prema pozitivnijim vrijednostima. Za sustav željezo/željezni oksid ( $\text{Fe}/\text{FeO}$ ) pretpostavlja se analogan sustav vezivanja prikazan na slici 10, kojime bi se trebala ostvariti dovoljno jaka povezanost s obzirom na veliki broj adhezijskih grupa fosfonske kiseline, koje stvaraju čvrste kemijske veze s površinom.

### 3. SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI (SOM)

Otkriće samoorganizirajućih disulfida na zlatu 1983. godine i iza toga alkiltiola, otvorilo je nove pespektive u znanosti površina. Samoorganiziranje je spontani proces do kojeg dolazi uranjanjem odgovarajuće podloge u otopinu površinski aktivnih molekula, čime se uz adsorpciju / kemisorpciju, te samoorganiziranje u visokosložene monoslojeve dobiva gusta, orijentirana i stabilna struktura. Samoorganizirani monoslojevi (SOM) formiraju na površini metala organsku međupovršinu s karakteristikama koje su uveliko kontrolirane završnim funkcionalnim grupama, koje su također dio filma. SOM predstavlja izvanredan sustav za proučavanje odnosa među površinama, zavisnosti strukture i svojstava, te tehničke važnosti prilikom proizvodnje senzora i zaštitnih slojeva.

Kemijska modifikacija površine metala samoorganiziranjem je nova ohrabrujuća tehnologija u zaštiti od korozije, koja može zamijeniti prije korištene, za okoliš neprihvatljive postupke obrade površine. Zbog visokog privlačnog djelovanja među molekulama, SOM nadilazi efekte korozijske zaštite uobičajeno korištenih inhibitorских molekula. Pri prvim pokušajima upotrebe SOM-a kao korozijske zaštite korišten je alkiltiol na željezu i bakru [37]. Stabilni hidrofobni film značajno je smanjio otapanje metala podloge.

Kemisorpcija n-alkiltiola moguća je samo na čistoj metalnoj površini željeza što je značajno ograničavalo njegovu praktičnu primjenu. Puno prihvatljivije su bile one molekule koje formiraju adsorpcijske slojeve na metalnim površinama pokrivenim oksidhidroksidima. Proces samoorganiziranja fosfono-funkcionalnih molekula prvenstveno se javlja na metalnim površinama prekrivenim tankim hidroksidnim slojem. Alkil mono- i difosfonati uspješno su formirali dobro orijentirani samoorganizirani površinski sloj na željezu, aluminiju i cinku.

Formiranje samoorganiziranog sloja sastoji se od dva različita procesa kinetike adsorpcije:

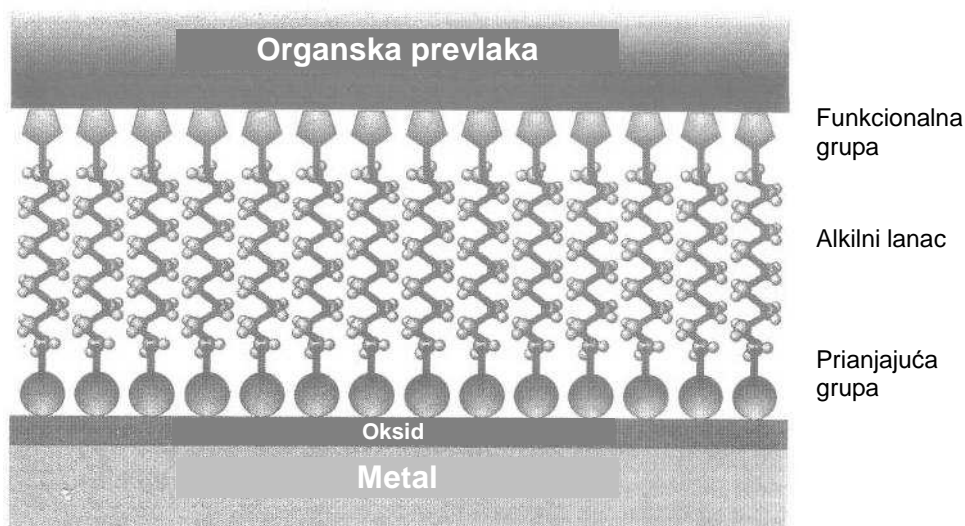
- brzog procesa adsorpcije kontroliranog adsorpcijom molekula na površini metala
- sporog procesa organizacije/orijentacije određenog intermolekularnim van der Waalsovим međudjelovanjem između alkilnih lanaca, što ovisi i o dužini molekule.

### 3. SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI

Najvažniji zahtjev za nesmetano odvijanje procesa samoorganiziranja u zaštiti od korozije je preobrada površine prije nanošenja organske prevlake. Molekule organske prevlake na površini sposobne su utjecati na pojačavanje adhezije i inhibiciju korozije. Prednost samoorganiziranja molekula leži u velikom broju funkcionalnih grupa i dužina samoorganizirajućih molekula koje se mogu primijeniti.

#### 3.1 Dobivanje samoorganizirajućih monoslojeva

Proizvodnja molekularnih slojeva s točno definiranom debljinom u području nanometara prilično je kompliciran postupak, a tek primjenom novih metoda samoorganiziranja omogućena je jednostavnija proizvodnja, čime su i troškovi proizvodnje ovih filmova postali prihvatljivi. Nove metode koriste specijalne molekule kojima je na jednom kraju prijanjajuća grupa. Uroni li se odgovarajući supstrat u otopinu tih molekula, reakcijom prijanjajuće grupe s atomima površine, nastaje monomolekularni adsorbirani sloj (slika 11). Molekule su preko kovalentnih veza stabilno vezane za površinu. U slučaju da postoji dovoljno jaka energija vezanja i da su postignuti svi potrebni uvjeti, na ovaj način nastane visokoorijentirani, gusto složeni molekulski film, čija debljina ovisi direktno o duljini primjenjene molekule, a kreće se u području nanometra. Postupak nanošenja podređen je stvaranju monoslojeva s određenim željenim svojstvima.



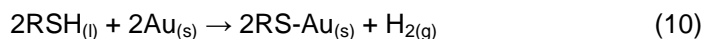
**Slika 11.** Samoorganizirajući monosloj na metalnoj površini [37]

Proces dobivanja samoorganizirajućih monoslojeva je stoga vrlo varijabilan, jer pojedinačni postupci nisu efikasni u svim slučajevima. Dvije su se metode pokazale kao najjednostavnije i najčešće primjenjivane, a to su adsorpcija iz otopine, tj. izravno samoorganiziranje (SOM), te Langmuir – Blodgettova (LB) prijenosna metoda.

#### 3.1.1 Izravno dobivanje samoorganizirajućeg monosloja

Samoorganizirajući monoslojevi (npr. na zlatu) formiraju se adsorpcijom organskih molekula na podlogu iz homogene otopine, pri čemu se molekule pomoću kovalentne veze stabilno sidre na površinu supstrata, a samoorganiziranje se postiže pomoću afiniteta prijanjajuće grupe prema podlozi (stvaranje sulfida) u kombinaciji s korisnim međudjelovanjem između gusto složenih funkcionalnih grupa. Izraženi kovalentni karakter ove veze rezultira jačinom veze od otprilike  $130 \text{ kJmol}^{-1}$ , a dotični su filmovi stabilni na temperaturama do  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  [38]. Koristimo li alkiltiole, jačim zagrijavanjem dolazi do desorpcije molekula s površine uslijed stvaranja disulfida. U slučaju dovoljno visoke energije vezanja na ovaj način nastaje visokoorijentirani gusto složeni molekulski film, čija debljina direktno ovisi o duljini upotrijebljene molekule. Za alkiltiole karakterističan je kut orijentacije od  $30^\circ$ , uz koji postižu optička svojstva [38]. Vrlo često je proces samoorganiziranja povezan sa značajnim promjenama u svojstvima kvašenja podloge (hidrofobnost), tako da podloga izlazi suha iz otopine za nanošenje. Molekule moraju sadržavati tri funkcionalno različite podgrupe: prijanjajuću grupu, koja se veže na podlogu, srednji dio koji je u određenom smislu bitno odgovoran za orijentaciju i mehaničku stabilnost filma – alkilni lanac, i na kraju funkcionalnu grupu, koja određuje fizikalna i kemijska svojstva nastalog filma (slika 11).

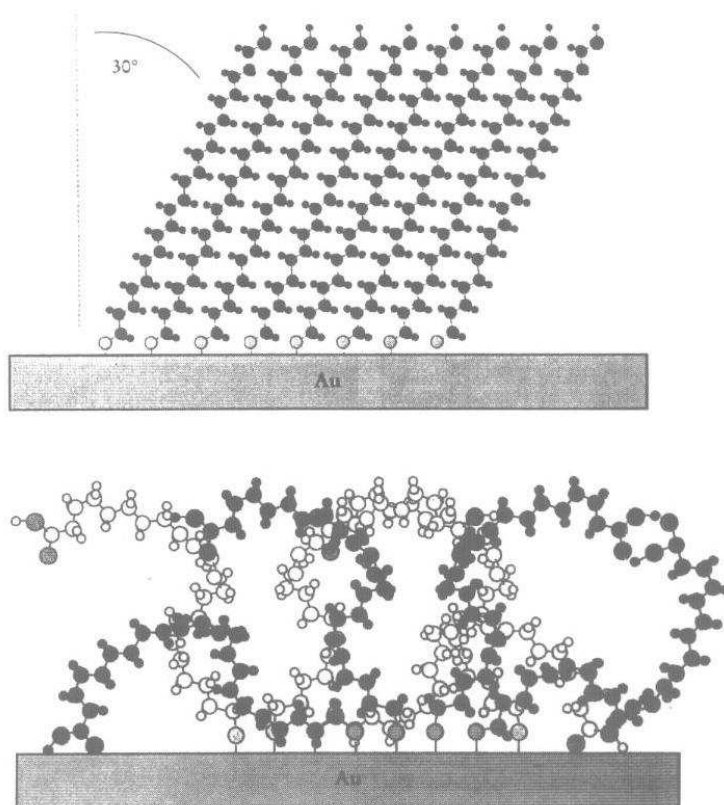
Glavna grupa samoorganizirajućih monoslojeva bazira se na jakoj adsorpciji tiola, disulfida, sulfida i srodnih spojeva na metalima kao što su u prvom redu zlato, zatim platina i živa, te fosfonata na niskolegiranom i nelegiranom čeliku. Kod organotiola funkciju prijanjajuće grupe preuzima tiofunkcija (-S-H), koja u kontaktu sa zlatom, srebrom ili bakrom stvara stabilne tiolate. Tako prilikom adsorpcije organotiola (-S-H grupa) na zlatnoj površini dolazi do stvaranja stabilnog zlatnog tiolata uz odvajanje vodika:



Ako su uvjeti bili optimalni i ako su molekule koje stvaraju organske tanke filmove gusto složene, tioli su adsorbirani na metalnoj podlozi, a na kraju alkilnih lanaca nalaze se funkcionalne grupe, koje čine novu površinu s drugim karakteristikama. U slučaju čistih alkiltiola na kraju alkilnog lanca nalazi se metilna skupina (-CH<sub>3</sub>), koja zbog svoje male kemijske reaktivnosti nije interesantna.

Jačina veze između sumpora i atoma zlata, koja nastaje uslijed stvaranja zlatnog(I) tiolata, reda je veličine 190 kJmol<sup>-1</sup> [39]. Visoki afinitet većine metala s obzirom na adsorpciju sumpora dopušta upotrebu najrazličitijih prijanjajućih grupa unutar samoorganizirajućih monoslojeva ili na njihovoj izloženoj površini. Stvaranje veze između samoorganiziranih monoslojeva i podloge bitno je za stabilnost monosloja, koja se utvrđuje elektrokemijskim eksperimentima, a pri kojima i pokrivenost i orijentacija moraju ostati nepromijenjeni. To se svakako ne može postići bez relativno jake veze između površine elektrode i samoorganiziranog monosloja. Samoorganizirajući monoslojevi, koji se baziraju na tiolima i srodnim spojevima, zadržavaju strukturnu pravilnost i visoku gustoću slaganja kada se potencijal elektrode održava u određenim granicama, posebice u vodenim elektrolitima.

Dužina lanca, te brza adsorpcija alkilnih molekula na površinu uzrok je neidealne strukture kao što je npr. zapletanje lanaca (slika 12). Dugim vremenima nanošenja pokušava se omogućiti preslagivanje monosloja u bolje složenu strukturu. Toplinska obrada, tj. zagrijavanje samoorganizirajućih monoslojeva za vrijeme ili nakon samoorganiziranja također pridonosi iskakanju strukture samoorganiziranog monosloja iz metastabilnog nesređenog u složeno stanje, što je i dokazano eksperimentima u kojima se područje visoko složenih tiolskih lanaca pri temperaturi od 50°C udvostručilo u odnosu na monoslojeve nastale pri sobnoj temperaturi [37]. Pretpostavlja se postojanje optimalnog temperaturnog područja za formiranje samoorganizirajućeg monosloja, a to bi područje trebalo razmjerno rasti s povećanjem dužine lanca.



**Slika 12.** Pravilno i nepravilno složeni SOM alkiltiola na površini supstrata [37]

Dokazano je da duži lanci pri istim uvjetima proizvode veći nered u slaganju, te se pretpostavlja da bi se povećanim temperaturama za vrijeme ili poslije nanošenja unijelo više središnosti pri njihovu slaganju. Za alkilne lance dužine od 10 do 18 metilenskih jedinica ( $-\text{CH}_2-$ ), najbolja pokrivenost samoorganiziranim monoslojem, te njegova složenost, postignuti su pri sobnim temperaturama.

#### 3.1.2 Langmuir – Blodgettova metoda

Način prenošenja Langmuir-Blodgettova monosloja na podlogu izvodi se kontaktom podloge sa samoorganizirajućim slojem velike koncentracije, koji se nalazi na međupovršini voda – zrak. Prianjajuća grupa je hidrofilna, dok je funkcionalna (periferna) grupa hidrofobna, tako da je orijentacija molekula postignuta i prije samog

prijenosa na podlogu. Nanošenje se dakle provodi jednostavnim izranjanjem supstrata iz otopine, pri čemu se prijanjajuće grupe orijentirane prema unutra «lijepe» za supstrat i time se ostvaruje nanošenje monosloja. Pri tome veliku ulogu igra svojstvo kvašenja podloge, jer je sam postupak nanošenja kratkotrajan, te se u slučaju lošijeg kvašenja postupak mora ponoviti. Višestruko samoorganizirajući slojevi jednostavno se nanose uzastopnim kontaktima površine s međupovršinom zrak – voda. Zanimanje za LB slojeve se ne smanjuje do današnjih dana zbog jednostavnosti nanošenja, te mogućnosti njihove tehničke primjene u senzoricima, zaštiti od korozije, podmazivanju i fotootpornicima.

#### **3.2 Adsorpcija SOM-a iz otopine tiola, disulfida i sulfida na zlatu**

Za stvaranje različitih struktura samoorganizirajućih monoslojeva na zlatnim podlogama koristi se jednostavna procedura uranjanja elektrode u razrijeđenu otopinu tiola, disulfida ili sulfida. Ovaj jednostavan postupak upotrebljava se za stvaranje različitih struktura, uključujući alkiltiole s različitim krajnjim funkcionalnim grupama, alkiltiolske monoslojeve s umetnutim spojevima velikog dipolnog momenta ili polimerizirajuće tioaromatske monoslojeve. Nastojanja za postizanjem što je moguće boljeg blokirajućeg ili visoko orijentiranog monosloja na zlatnoj podlozi doveli su do razmatranja nekoliko faktora u procesu dobivanja samoorganiziranih monoslojeva: morfologija podloge, čišćenje, čistoća tiola, otapalo za nanošenje, koncentracija otopine za nanošenje, te vrijeme nanošenja i neki od postupaka zagrijavanja prije ili nakon postupka nanošenja. Svi navedeni faktori više ili manje utječu na kvalitetu monosloja, što ukazuje na izuzetnu složenost problematike, tako da predstoji još cijeli niz različitih istraživanja kako bi se dobio njihov optimalni odnos, čime bi se dobili i savršeni monoslojevi.

Prilikom odabira odgovarajućeg supstrata na koji se nanosi ispitivana supstanca imamo dvije mogućnosti: polikristalna nasuprot monokristalnoj podlozi. Ako je podloga monokristalna, tada se mora odabrati određena ravnina kristala. Dosada se najčešće radilo s poliranim podlogama silicija ili stakla na koje je napanjanjem nanoseno zlato, pri čemu zlatna podloga pokazuje izraziti karakter ravnine Au(111). Ovim izborom prva poteškoća je postupak napanjanja, koji zahtijeva skupu opremu



### 3. SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI

---

koja nije svakomu dostupna. S druge strane se javljaju poteškoće oko postojanja nečistoća, rubova zrna ili prevelikog razmaka između atomski glatkih ravnina što otežava elektrokemijska ispitivanja elektrode prevučene sa samoorganizirajućim monoslojem. Eksperimentima je dokazano da je samoorganizirajući monosloj na polikristalnoj zlatnoj elektrodi puno kvalitetniji od onoga na zlatnim filmovima dobivenim naporavanjem na monokristalu [38]. Samoorganizirajući monosloj formiran na polikristalnom zlatu bolji je i po blokiranju pristupa reaktantu iz otopine do površine elektrode.

Zlato se u otopini za nanošenje ostavlja u vremenu između 30 minuta i 24 sata, a nekada i duže. Nakon brzog početnog stvaranja monosloja nastavlja se period sporih promjena njegovih svojstava (kontaktni kut kvašenja, te debljina monosloja), što ukazuje na sporo postizanje viših stanja složenosti. Koncentracija tiola koja se najčešće primjenjuje je reda veličine milimola na litru, premda koncentracije variraju od mikromolarnih pa do tekućeg nerazrijeđenog tiola. Treba reći da se koncentracija otopine mora promatrati zajedno s vremenom uranjanja, jer su te dvije veličine zavisne. Pri milimolarnim koncentracijama monoslojevi tiola na zlatnoj površini stvaraju se za par minuta. Manje koncentracije tiola (mikromolarne) zahtijevaju duže vrijeme nanošenja zbog ograničenja masenog transporta tiola prema površini.

Standardni postupci čišćenja tiola, disulfida itd. su rekristalizacija, destilacija ili kromatografija u koloni (stupcu). Mjerenjem kontaktnog kuta kvašenja vodom ili heksadekanom na jednostavan način ispituje se postojanje neželjenih funkcionalnih grupa u samoorganizirajućem monosloju. Elektroaktivne nečistoće koje sudjeluju u adsorpciji samoorganizirajućih monoslojeva brzo se detektiraju cikličkom voltametrijom. Utjecaju nečistoća, koje sadrži adsorbat na ponašanje samoorganiziranog monosloja prilikom elektrokemijskog eksperimenta, do sada se nije davao preveliki značaj. U većini slučajeva se ipak izvodi čišćenje organskih i anorganskih materijala prije postupka adsorpcije samoorganizirajućeg monosloja. Procedura čišćenja za monokristale zlata u sustavima s visokim vakuumom odvija se po već ustaljenom redoslijedu naporavanja prevlake izbijanjem te naknadnog zagrijavanja.

Za elektrode koje se ne koriste u visokovakuumskim sustavima, postupak čišćenja, a tu se u prvom redu misli na polikristale zlata, uključuje snažno zagrijavanje podloge, uranjanje podloge u otopinu koja sadrži snažne oksidanse, njeno izlaganje plazmi kisika ili argona, ili cikličku voltometriju u razrijeđenoj kiselini. Većina nabrojanih procedura stvara u potpunosti hidrofилnu površinu zlata. Zbog činjenice da svojstvo kvašenja čistog zlata služi kao osjetljiv test za postojanje organskih onečišćenja, djelomična nemogućnost kvašenja zlatne površine vodom otkriva nepotpuno čišćenje. Ostali oblici zlata, u prvom redu zlatne prevlake, obično se prvo ispiru u organskom otapalu, a zatim se čiste jednom od sljedećih otopina za čišćenje. Popularno oksidativno sredstvo za čišćenje je «piranja» otopina, pripremljena miješanjem koncentrirane sumporne kiseline i 30-postotnog vodikovog peroksida u volumnom omjeru 1 : 3 pri čemu dolazi do zagrijavanja na otprilike 100°C. S ovom otopinom treba biti posebno oprezan, jer burno reagira s organskim materijalima. Kromsumporna kiselina (kalijev ili natrijev dikromat u koncentriranoj sumpornoj kiselini, obično pri sobnoj temperaturi) se koristi kada postoji opasnost od oštećivanja podloge «piranja» otopinom. Zlatne podloge se nakon ovih oksidirajućih otopina kvase u potpunosti vodom već nakon jedne minute.

Uz navedene agresivne načine čišćenja površine substrata, može se koristiti i već spomenuta ciklička voltometrija za čišćenje polikristalnih elektroda. Ovaj postupak provodi se uranjanjem podloge u razrijeđenu sumpornu kiselinu (~ 0,5 M), te uspostavljanjem napona između +0,5 i +1,4 V u odnosu na SKE (standardnu kalomelovu elektrodu). Za čisto zlato karakterističan je nagli skok anodne struje u obliku šiljka u blizini +1,1 V, šiljak ljuštenja jednog sloja oksida u blizini +0,9 V i reproducibilni ciklički voltamogram (CV) za ponovljena mjerenja. Zaostale organske nečistoće nakon postupaka čišćenja uklanjaju se uzastopnim oksidacijama i redukcijama zlata, što pak može dovesti do hrapavije površine. Zaustavljanje postupka skeniranja na potencijalu negativnijem od šiljka ljuštenja oksida osigurava se zlatna površina bez oksida. Mjerenjem površine ispod krivulje koju čini šiljak oksidacije zlata moguće je procijeniti stvarni naboj površine zlatne elektrode. Naravno taj naboj zavisi i o hrapavosti površine, a minimalno iznosi oko 450  $\mu\text{C} / \text{cm}^2$  geometrijske površine.

Izbor otapala također ima vrlo važnu ulogu prilikom formiranja samoorganizirajućih monoslojeva za određenu vrstu tiola. Poželjna karakteristika otapala je da otapa tiol na milimolarnoj razini, jer je pri tim koncentracijama formiranje samoorganizirajućih monoslojeva najbrže. Loša otapala mogu onemogućiti pravilno otapanje dugih alkilnih lanaca čime se oni mogu jače zamrsiti u slabom otapalu, te na taj način otežati adsorpciju tiola na podlogu, čime širenje i gusto slaganje alkilnih lanaca zahtijeva više vremena. Korištena su gotovo sva uobičajena otapala. Etanol je popularan zbog slabog mirisa, niske toksičnosti, te dostupnosti u čistom obliku. Kada je kritična površinska napetost površine samoorganizirajućih monoslojeva manja od površinske napetosti otopine za nanošenje, zlatna se podloga vadi iz otopine, a da nije njome nakvašena. Samoorganizirajući monosloj formiran od alkantiola pokazuje ovo autofobno ponašanje zbog niske kritične površinske napetosti površine koja se sastoji od metilnih grupa (slučaj kada nema funkcionalnih grupa). Bilo da je površina samoorganizirajućeg monosloja autofobna ili ne, ispire se čistim otapalom, korištenim prilikom nanošenja radi uklanjanja svih slabo adsorbiranih tvari.

#### **3.3 Adsorpcija SOM-a iz otopine fosfonske kiseline na željezu**

Primjena samoorganizirajućeg procesa u svrhu zaštite od korozije neplemenitih metalnih materijala, a posebno čelika, otnedavno je postalo interesantnim načinom predobrade površine, koja prethodi nanošenju organskih prevlaka. Imobilizirane molekule djeluju povoljno na povećanje adhezije i inhibirajućeg efekta.

Supstanca otopljena u vodenoj otopini, potrebna za formiranje samoorganizirajućeg monosloja na površini željeza, sudjeluje u prilično kompleksnom procesu. Proces otapanja čelika odvija se istovremeno s procesom adsorpcije i procesom samoorganiziranja pravilnih ultratankih organskih slojeva. Zbog ovog razloga jako je bitno postići takve uvjete u kojima je otapanje željeza značajno potisnuto. I u tom slučaju adsorpcija organskih molekula mora biti dovoljno brza kako bi formirala zaštitni sloj prije nego proces korozije dostigne veće razmjere.

Poznato je da fosfonske kiseline, korištene kao prijanjajuća grupa djeluju kao anodni inhibitori korozije na površini željeza, što je i opća značajka fosfonskih skupina. Iz tog razloga su u centru interesa djelovanja SOM-a na korozijski neotporne metale.

### ***3. SAMOORGANIZIRAJUĆI MONOSLOJEVI***

---

Moguće je koristiti mono- i difosfonske spojeve ili difosfonate dugih lanaca s osnovnom razlikom da su monofosfonati sposobni formirati monomolekularne adsorbirane slojeve, osiguravajući tako hidrofobno modificiranu površinu, dok se u slučaju difosfonata stvara tanki, multimolekularni adsorpcijski sloj, zahvaljujući intermolekularnom međudjelovanju fosfonskih grupa. Premda je proces samoorganiziranja dugotrajan (i do 24 sata), zanimljiv je zbog mogućnosti zaštite od korozije uz primjenu kemijski modificiranih površina [40].

Kako je dokazano da gusto složeni samoorganizirajući monoslojevi koče elektrokemijsku oksidaciju zlata, za očekivati je da će kemijska korozija aktivnijih metala također biti inhibirana. Pošto je osnova inhibicije samoorganizirajućih monoslojeva dobra pokrivenost površine, koju je i kod zlata bilo teško postići, jasno je da je budućnost njihove primjene u kombinaciji s vodljivim polimerima, kao funkcionalnim grupama. Tada je moguća elektrokemijska polimerizacija vodljivih polimera čime se postiže umreženost, hidrofobnost i bolja kompaktnost granične površine.

Jasno je da postupak formiranja dobro organiziranih monoslojeva za elektrokemijska ispitivanja nije postupak za koji postoji siguran recept. Uređenost se može poboljšati odabirom čelične podloge s glatkom površinom, uranjanjem površine elektrode u srednje razrijeđenu otopinu za nanošenje u rasponu vremena od jednog sata pa do jednog dana, te na kraju podvrgavanjem monosloja završnom zagrijavanju na temperaturama oko 50°, koje se može kombinirati s višestrukim uranjanjem podloge u otopinu za nanošenje, što može biti dio postupka zagrijavanja. Glatkoća i čistoća podloge, a možda i temperatura su najvažnije varijable. Izbor otapala izgleda nije presudan za homogeni samoorganizirajući monosloj. Što se tiče formiranja samoorganizirajućih monoslojeva na ostalim metalima, molekule koje se adsorbiraju pomoću atoma sumpora uspješno su nanosene još na srebro, platinu, bakar i živu. Srebro i bakar imaju specifične probleme prilikom formiranja monoslojeva zbog njihove tendencije stvaranja oksidnih slojeva na zraku.

S druge strane fosfonati se nanose iz vodenih otopina i za svoje vezivanje na površinu supstrata zahtijevaju postojanje tankih oksidnih filmova na površini.

## 4. VODLJIVI POLIMERI I NJIHOVA POLIMERIZACIJA

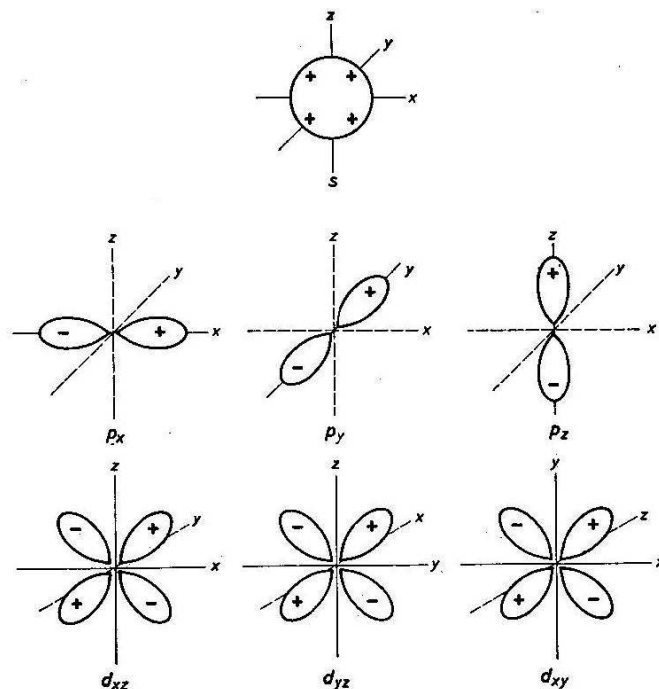
### 4.1 Mehanizmi vodljivosti vodljivih polimera

Vodljivi polimeri predstavljaju novu vrstu materijala, čije značenje je još jednom stavljeno u prvi plan dodjeljivanjem Nobelove nagrade za kemiju 2000. godine (Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa). Njihovo bitno obilježje je podesiva električna vodljivost od izolirajućeg, preko poluvodičkog stanja, pa sve do kvazi - metalne vodljivosti. Kvazimetalnu vodljivost vodljivi polimeri pokazuju u oksidiranom stanju, u kojem do 30% monomerskih jedinki ima pozitivni naboj, koji se kompenzira ugrađenim protuionima. U reduciranom stanju, bez ugrađenih protuiona, polimeri pokazuju svojstva usporediva sa svojstvima anorganskih poluvodiča. Izmjena između oksidiranog i reduciranog stanja izvodi se tretiranjem polimera s oksidirajućim ili reducirajućim sredstvom ili elektrokemijskim postupkom. Važna svojstva vodljivih polimera, kao što su o potencijalu ovisna ionska i elektronska vodljivost, kinetika redoks procesa ili transport mase i naboja za vrijeme elektrokemijskog postupka izmjene, usko je povezana s promjenom strukture do koje dolazi prilikom modificiranja polimera. Upravo radi te senzitivnosti njihovih svojstava uslijed promjene strukture velike su mogućnosti njihove primjene i u senzoricima.

#### 4.1.1 $\sigma$ i $\pi$ orbitale

Atomska orbitala može imati pozitivan i negativan algebarski predznak, a prikazuje se kao stojni val s pozitivnim predznakom, ako predstavlja brijeg, i negativnim predznakom ako predstavlja dolinu (valovi elektrona u atomu su stojni valovi). Preklapanjem dvaju stojnih valova tako da se preklope brijegovi ili doline raste njihova amplituda. Prema tome, preklapanjem atomskih orbitala istog algebarskog predznaka nastaje vezna molekulska orbitala, a preklapanjem atomskih orbitala suprotnog algebarskog predznaka nastaje protuvezna molekulska orbitala. Na slici 13. su prikazane s-, p- i d-orbitale s odgovarajućim predznacima tih orbitala, a na slici

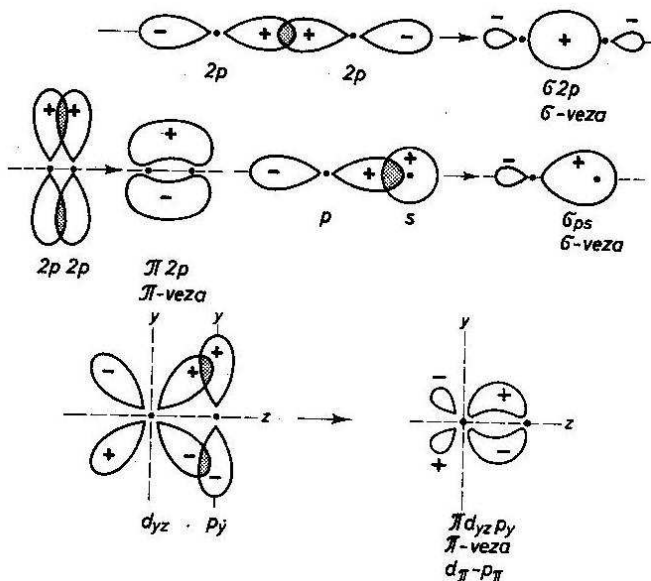
14. prikazano je nekoliko preklapanja atomskih orbitala istog predznaka i nastajanje odgovarajućih veznih molekulskih orbitala.



Slika 13. s-, p- i d- atomske orbitale s njihovim predznacima

Preklapanjem atomskih orbitala mogu nastati dvije vrste veznih molekulskih orbitala. Jedna vrsta nastaje preklapanjem s-orbitale sa s-, p- ili d-orbitalom i pri tom nastaje vezna molekulska orbitala koja je simetrična s obzirom na međunuklearnu os (liniju koja spaja jezgre). Takva aksijalno simetrična vezna molekulska orbitala označava se grčkim slovom ( $\sigma$ ), zbog toga se i veza koja odatle proizlazi naziva  $\sigma$  – **vezom**. Ovakva  $\sigma$  – **veza** nastaje i preklapanjem p-orbitale s p-orbitalom, ako se preklapanje provodi uzduž osi (slika 14).

Međutim, ako se preklapanje p-orbitale s p-orbitalom ili d-orbitalom, ili d-orbitale s d-orbitalom provodi paralelno s osi, tj. bočno, nastaje druga vrsta vezne molekulske orbitale. Njezinom rotacijom oko međunuklearne osi (za  $180^\circ$ ) mijenja se predznak orbitale. Takva vrsta vezne molekulske orbitale označava se grčkim slovom pi ( $\pi$ ). Nastala veza naziva se  $\pi$  – **vezom** i sastoji se od dva elektronska oblaka koncentrirana iznad (pozitivni dio orbitale) i ispod (negativni dio orbitale) osi koja spaja atomske jezgre (veza u obliku banane) (slika 14).

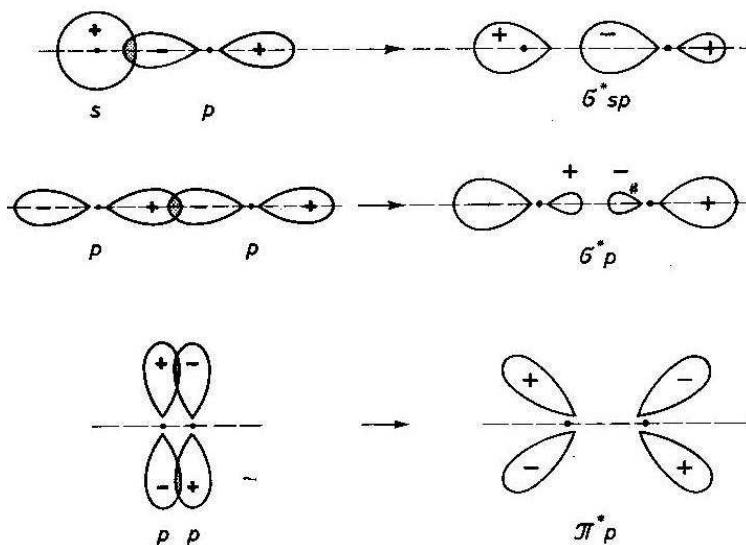


**Slika 14.** Preklapanje atomskih orbitala istog predznaka i nastajanje veznih molekulskih orbitala, tj.  $\sigma$  – veze i  $\pi$  – veze [25]

No, treba naglasiti da  $\pi$  – veza nastaje tek kada je stvorena primarno  $\sigma$  – veza. Naime tek kada je  $\sigma$  – veza omogućila zблиženje atoma, mogu se preklopiti i druge orbitale u dodatnu  $\pi$  – vezu. Iz slike 14. može se zaključiti da je dodatna  $\pi$  – veza okomita na prvotnu  $\sigma$  – vezu. Postoji li, dakle, između atoma više nego jedna veza, dvostruka ili trostruka veza, svaka je daljnja veza  $\pi$  – veza.

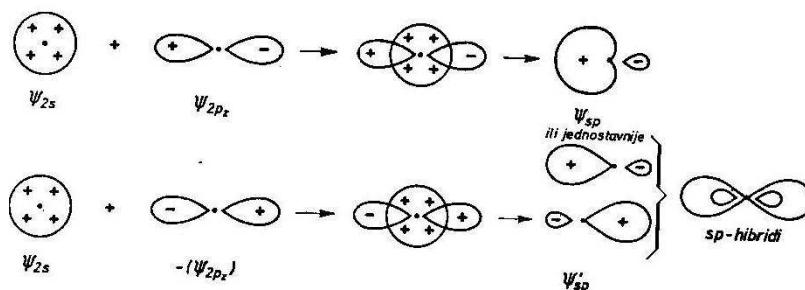
Protuvezne molekulske orbitale, dakle orbitale nastale preklapanjem atomskih orbitala suprotnog algebarskog predznaka, označavaju se dodatnom zvjezdicom:  $\sigma^*$  odnosno  $\pi^*$  (slika 15). Treba naglasiti da molekulske orbitale mogu nastati samo preklapanjem atomskih orbitala iste simetrije.

Atomske orbitale su valne funkcije, za koje se zna da linearnom kombinacijom (oduzimanjem i zbrajanjem) daju nove valne funkcije. Te nove valne funkcije, koje nastaju takvim "miješanjem" atomskih orbitala istog atoma nazivaju se hibridnim atomskim orbitalama. Hibridizacija je kombiniranje dvije ili više neekvivalentnih



**Slika 15.** Preklapanje atomskih orbitala suprotnog predznaka i nastajanje protuveznih molekulskih orbitala, tj.  $\sigma^*$  i  $\pi^*$  veze

orbitala bliske energije istog atoma, koje daju kovalentnu vezu. Dobivena orbitala nastala miješanjem nehibridiziranih orbitala 2s i 2p naziva se sp – hibridnom orbitalom, jer ima  $\frac{1}{2}$  karaktera s-orbitale i  $\frac{1}{2}$  karaktera p-orbitale. Miješanjem jedne s-orbitale s jednom p-orbitalom nastaju dvije sp-hibridne atomske orbitale. Pri zbrajanju valnih funkcija obje su valne funkcije lijevo od atomske jezgre pozitivne i u tom smjeru dolazi do pojačanja, dok su nadesno od jezgre jedna pozitivna, a druga negativna, te dolazi do slabljenja veze (slika 16), [25].



**Slika 16.** Miješanje jedne s-orbitale i jedne p-orbitale, te nastajanje dvije sp-hibridne atomske orbitale

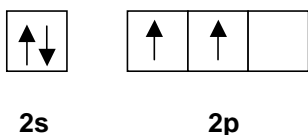


### 4.1.2 Hibridizacija veza kod ugljika

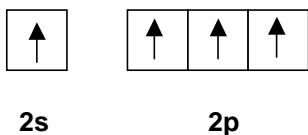
Kod stvaranja kovalentne veze nastaje zajednički elektronski par. Osim jednostruke kovalentne veze moguće su i višestruke, koje su naročito raširene u molekulama organskih spojeva, jer upravo atomi ugljika lako stvaraju međusobnu višestruku vezu (npr. dvostruka veza u etenu  $C_2H_4$  ili trostruka veza u etinu  $C_2H_2$ ).

#### 4.1.2.1 $sp^3$ – hibridizacija

Jednostruka veza između ugljikovih atoma predstavlja  $sp^3$  – hibridizaciju. Prema položaju u periodnom sustavu elemenata ugljik bi imao ovakve valentne orbitale [41]:

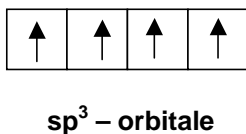


To znači da ima dva nesparena elektrona, svaki u svojoj 2p – orbitali, a to bi značilo da bi mogao vezati samo 2 vodikova atoma. Takav spoj  $CH_2$  doduše postoji ali je vrlo nestabilan. Stabilan je, međutim metan  $CH_4$ . Ako se pretpostavi raspored [41]:



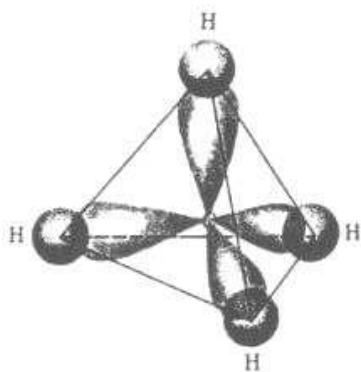
Što ne odgovara stvarnom geometrijskom rasporedu orbitala u metanu. To bi značilo da između tri 2p osi postoji kut od  $90^\circ$ , a stvarni je kut  $109,5^\circ$ .

Kombiniranjem jedne 2s- i tri 2p- orbitale atoma ugljika nastaju nove hibridne orbitale. Tako kombiniranjem jedne 2s- (kuglaste) i tri 2p- (eliptične) orbitale ugljika nastaju četiri energijski jednake  $sp^3$ - orbitale [41].



Takve četiri ekvivalentne hibridne  $sp^3$ - orbitale čine poznati tetraedarski raspored u atomu ugljika. Molekula metana  $CH_4$  ima oblik tetraedra s kutovima  $109,5^\circ$ . Četiri  $sp^3$ -

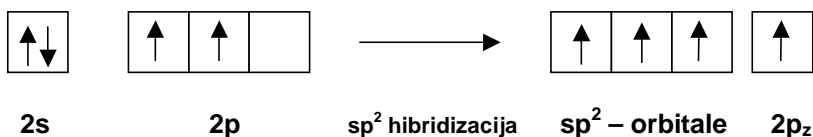
orbitale ugljika usmjerene su prema vrhovima tetraedra, a na vrhovima njihovim preklapanjem s  $1s$  – orbitalom vodika nastaje kovalentna veza ugljik – vodik (slika 17). Za hibridizaciju orbitala troši se energija, ali se ona kompenzira energijom stvaranja veze ugljik – vodik. Stvaranje veze je obično egzotermni proces [41].



Slika 17. Molekula metana  $\text{CH}_4$  [41]

#### 4.1.2.2 $sp^2$ – hibridizacija

Već je spomenuto da je prilikom povezivanja atoma višestrukom vezom – dvostrukom ili trostrukom – samo jedna veza  $\sigma$  – veza, dok su sve ostale  $\pi$  – veze. Dvostrukom vezu ugljikovih atoma u molekuli etena tumači teorija valentne veze  $sp^2$ -hibridizacijom.  $sp^2$ -hibridizacija se odvija tako da se miješa  $2s$  – orbitala s dvije  $2p$  – orbitale i tvori tri jednako vrijedne  $sp^2$  – hibridne orbitale. Taj proces ostavlja jedan elektron u nehibridiziranoj  $2p_z$  – orbitali [41].

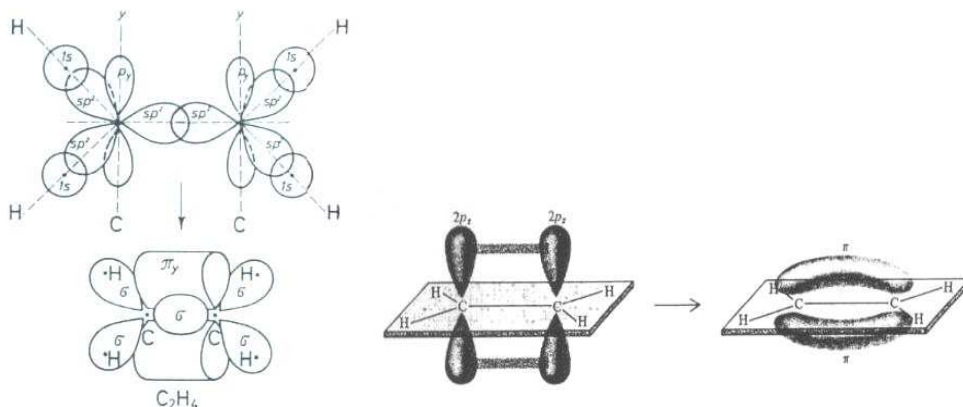


Po dva, od tri  $sp^2$  – hibrida (koji leže u istoj ravnini pod kutem od  $120^\circ$  slika 18.) svakog ugljikovog atoma, daju preklapanjem s  $1s$  – orbitalama četiriju vodikovih atoma četiri  $\sigma$  – veze, kako je prikazano na slici 19. Preostala dva  $sp^2$  – hibrida od oba ugljikova atoma preklapanjem stvaraju primarnu  $\sigma$  – vezu. Time dolazi do tolikog zblizenja ugljikovih atoma da se prelope i preostale dvije p- orbitale (koje su okomite na ravninu  $sp^2$  – hibrida) čime nastane dodatna  $\pi$  – veza. S obzirom na način i

veličinu preklapanja lako se može zaključiti da je primarna  $\sigma$  – veza jača i energijom siromašnija od sekundarne  $\pi$  – veze.



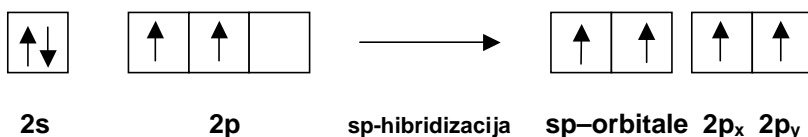
Slika 18. Prostorni raspored  $sp^2$ - i  $2p_z$ - orbitala [23]



Slika 19. Stvaranje primarne, jače  $\sigma$ – i sekundarne, slabije  $\pi$  – veze u etenu [23]

#### 4.1.2.3 $sp$ – hibridizacija

Pri nastajanju trostruke veze ugljikov atom stvara  $sp$  – hibridizaciju.



$2s$  orbitala kombinira se samo s jednom  $2p$  orbitalom tvoreći dvije  $sp$  – hibridne orbitale. Takav proces ostavlja po jedan elektron u svakoj od dvije nehibridizirane  $2p$  – orbitale, tj. u  $2p_y$ - i  $2p_x$ - orbitali. Takav oblik veze postoji npr. u etinu (acetilenu) formule  $C_2H_2$  ili  $H - C \equiv C - H$ . Trostruka veza sastoji se od stabilne  $\sigma$  – veze i dvije

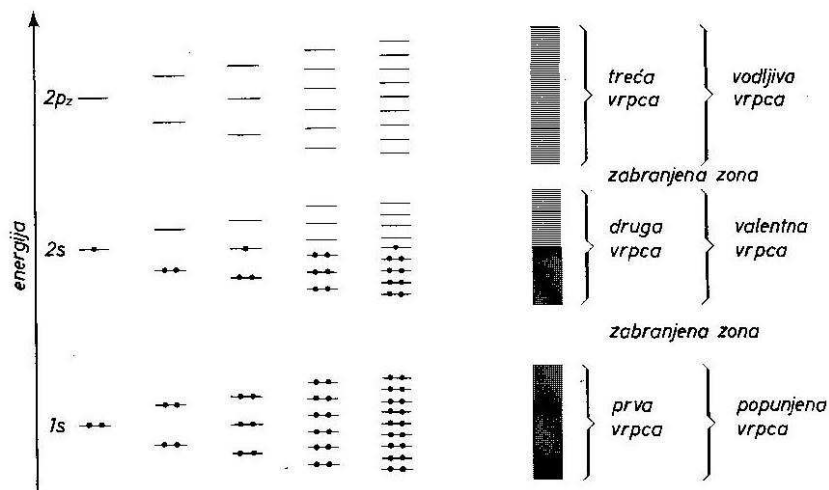
energetski bogatije, ali nestabilnije  $\pi$  – veze, koje su nastale preklapanjem nehibridiziranih 2p – orbitala.

## 4.2 Dopiranje anorganskih poluvodiča

### 4.2.1 Teorija elektronske vrpce

U kristalnoj rešetki metala, gdje su atomi gusto složeni jedan do drugoga, dolazi do preklapanja njihovih atomskih orbitala i nastaju molekulske orbitale. Njihov broj ovisi o broju atoma i o broju atomskih orbitala u atomu. Iz pojedinih vrsta atomskih orbitala nastaju elektronske vrpce. Kako se u kristalnoj rešetki metala nalazi veoma mnogo atoma, to nastaje izvanredno velik broj molekulskih orbitala unutar određene elektronske vrpce, koje se vrlo malo razlikuju u energiji.

Elektronske vrpce su obično međusobno odijeljene tzv. "zabranjenim zonama". Zabranjene zone ne sadrže dopuštene energijske nivoe i elektroni ne mogu postojati u toj zoni. Energija zabranjene zone tolika je da priječi slobodan prijelaz elektrona iz energijski niže vrpce u energijski višu.



**Slika 20.** Shematski prikaz nastajanja elektronskih vrpca u metalu [23]

Iz slike 20. se vidi da je prva vrpca potpuno popunjena elektronima, a druga je vrpca popunjena samo do polovice. Zbog toga mogu visokoenergijski elektroni druge vrpce

primanjem energije lako prelaziti u slobodne energijske nivoe druge i treće vrpce na čemu se i zasniva toplinska i električna vodljivost.

Djelomično popunjena vrpca sadrži valentne elektrone i naziva se valentnom vrpcom. Prazna vrpca naziva se vodljivom vrpcom. Elektroni potpuno popunjene vrpce ne mogu sudjelovati u električnoj vodljivosti jer nemaju slobodne energijske nivoe, a zabranjena zona priječi im prijelaz u višu vrpcu. Znači da metale karakteriziraju elektronske vrpce koje nisu potpuno popunjene.

Širina elektronske vrpce ovisi o količini preklapanja atomskih orbitala koje stvaraju vrpcu molekulskih orbitala. Zna se da se višeenergijske orbitale prostiru dalje od atomske jezgre nego nižeenergijske. Zbog toga se višeenergijske orbitale jače preklapaju, elektronske vrpce se time šire, a zabranjene zone se suzuju. Tako može doći do preklapanja valentnih i vodljivih elektronskih vrpca što omogućuje elektronima još veću slobodu kretanja pod utjecajem električnog polja (veća električna vodljivost metala). Preklapanje orbitala je to jače što je manja međuatomska udaljenost u kristalnoj rešetki. Zato oblici tvari istog elementarnog sastava koji imaju veću gustoću, imaju manju međuatomsku udaljenost, a time izraženiji metalni karakter.

#### 4.2.2. Izolatori i poluvodiči

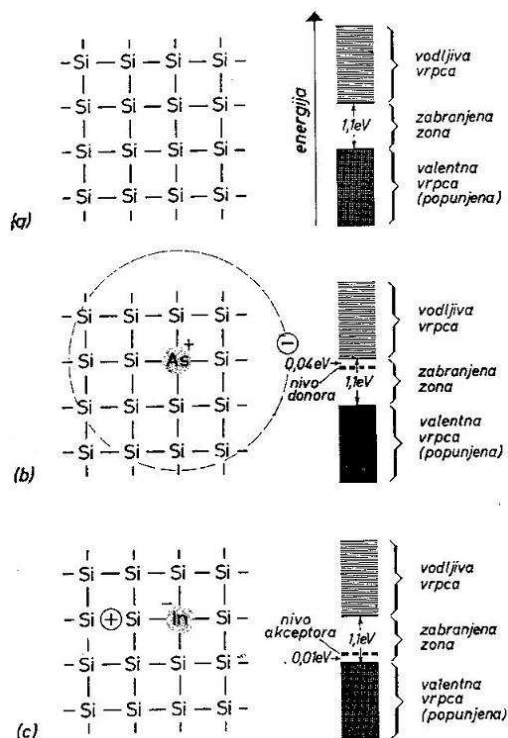
Postoje čvrste tvari koje izvanredno slabo provode električnu struju. To su izolatori. Dobar izolator ima električnu vodljivost samo oko  $10^{-24}$  od vodljivosti najboljeg vodiča. Znači u izolatoru ne dolazi do toka elektrona pod utjecajem električnog polja. Uzmemo li u obzir teoriju elektronske vrpce čvrstih tvari, može se reći da i izolatori imaju praznu vodljivu vrpcu, ali je ona odijeljena od potpuno popunjene valentne vrpce vrlo velikom zabranjenom zonom, koja može iznositi i do 7 eV (slika 21). Znači da se elektroni ne mogu lako podignuti iz valentne u vodljivu vrpcu.

Neke čvrste tvari, npr. kristalizirani silicij i germanij, imaju malu električnu vodljivost pri nižim temperaturama, koja međutim znatno poraste s porastom temperature. Takve tvari nazivamo poluvodičima. Poluvodiči kao i izolatori imaju praznu vodljivu vrpcu, ali je ona odijeljena od potpuno popunjene valentne vrpce znatno užom zabranjenom zonom (za silicij ona iznosi 1,1 eV). S porastom temperature raste toplinska energija elektrona i sve ih više preko zabranjene zone prelazi iz valentne vrpce u vodljivu

vrpcu, čime raste i električna vodljivost poluvodiča. Kako se s porastom temperature prazne energijski nivoi u valentnoj vrpici, to u ispražnjene nivoe pridolaze elektroni iz nižih popunjenih nivoe valentne vrpce i time pridonosi povećanju vodljivosti poluvodiča s porastom temperature.

Poluvodiči koji se sastoje od iste vrste atoma (npr. germanija ili silicija) i čija vodljivost ovisi o elektronima, koji svojom toplinskom energijom prelaze preko zabranjene zone, nazivaju se unutrašnjim poluvodičima.

No, postoje i poluvodiči kojih vodljivost ovisi o maloj količini stranih atoma prisutnih u kristalnoj rešetki. Takvi se poluvodiči nazivaju vanjskim poluvodičima. Koncentracija "nečistoće" je vrlo mala, jedan dio na milijun. Atomi tih elemenata zamjenjuju u kristalnoj rešetki neke atome germanija ili silicija, a da se pri tom ne mijenja kristalna rešetka. Međutim električna vodljivost poluvodiča znatno poraste (oko 50 puta).



**Slika 21.** Shematski prikaz kristalne rešetke i elektronske vrpce čistog silicija (a), silicija s donorom As (b) i silicija s akceptorom In (c) [23]

Na slici 21(a) shematski su prikazani atomi silicija u kristalnoj rešetki čistog silicija kao i odgovarajući dijagram elektronskih vrpca. Kako je elektronska konfiguracija

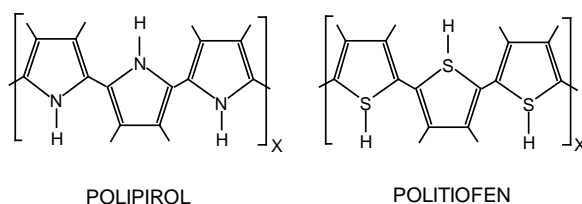
silicijeva atoma  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$ , to su sva četiri valentna elektrona angažirana u vezi i svi su energijski nivoi valentne vrpce popunjeni. Popunjena valentna vrpca odijeljena je uskom (svega 1, 1 eV) zabranjenom zonom od vodljive vrpce. Zamijeni li se jedan atom silicija npr. atomom arsena, koji ima u vanjskoj elektronskoj ljusci ( $4s^2, 4p^3$ ) jedan valentni elektron više od silicija, preostaje arsenu u vezi s četiri susjedna silicijeva atoma jedan slobodni elektron. Na taj način može se promatrati arsenov atom kao pozitivno nabijen s obzirom na silicijev atom i oko tog pozitivno nabijenog arsenovog atoma kruži njegov slobodan elektron  $e^-$  u kristalnoj rešetki silicija 21(b). Kako se ovaj elektron nalazi na velikoj udaljenosti od jezgre, slabo je vezan za jezgru arsenova atoma pa je potrebna mala energija da se oslobodi jezgre i da prijeđe u vodljivu vrpcu kristalne rešetke silicija. Time je arsenov atom postao donor elektrona, a silicij je postao n – tip poluvodiča (tj. negativan tip zbog viška elektrona donorskog atoma). Energijski nivo danog elektrona, tzv. nivo donora viši je od valentne vrpce poluvodiča, ali leži nešto niže od vodljive vrpce (samo 0,04 eV) zbog čega poluvodič s nečistoćom ima znatno veću vodljivost od unutrašnjeg poluvodiča.

Drugi slučaj povećanja električne vodljivosti javlja se kad je nečistoća u kristalnoj rešetki silicija atom indija (slika 21(c)). Indijev atom ima u vanjskoj elektronskoj ljusci  $5s^2, 5p^1$ , jedan valentni elektron manje od silicija i jedna atomska orbitala je prazna. Zato se indijev atom može povezati s četiri susjedna atoma na taj način da stvara tri veze angažiranjem svoja tri elektrona, a četvrta veza nastaje prijelazom jednog elektrona sa silicijevog atoma u praznu orbitalu indijeva atoma. Time postaje indijev atom negativno nabijen, a silicijev atom pozitivno. Gubitkom valentnog elektrona iz valentne vrpce silicija nastaju u valentnoj vrpici pozitivne "šupljine", odnosno slobodni energijski nivo. To omogućuje valentnim elektronima da pod utjecajem vanjskog električnog polja prelaze u šupljine (oslobođene energijske nivoe), čime znatno poraste električna vodljivost poluvodiča. Naime, u odsutnosti vanjskog električnog polja možemo smatrati da pozitivna šupljina kruži oko negativnog indijeva atoma. Zato se ova vrsta poluvodiča naziva p – tip poluvodiča, a indijev atom se naziva akceptorom elektrona jer je primio jedan elektron od silicijeva atoma. Energijski nivo akceptorskog atoma nešto je viši od nivoa popunjene valentne vrpce poluvodiča i iznosi samo 0,01 eV. Naravno da zbog toga mogu elektroni iz valentne vrpce lako prijeći u energijski nivo akceptora, čime nastaju slobodni nivoi u valentnoj vrpici, koji omogućuju povećanu vodljivost poluvodiča p – tipa.

### 4.3 Dopiranje vodljivih heterocikličkih polimera

Većina predstavnika vodljivih polimera u osnovnom su stanju izolatori ili u najboljem slučaju poluvodiči. Visoka metalna vodljivost postiže se tek obradom odgovarajućim oksidativnim ili redukativnim sredstvom. Pri tome se oksidacijom elektroni izvlače iz valentnog sloja, a redukcijom se elektroni ubacuju u prazni vodljivi sloj. Tek tada nastaje metalna struktura sloja. Prvi puta je ovaj skok električne vodljivosti primijećen 1977. na visokokristaliničnoj modifikaciji poliacetilena, pri čemu je vodljivost porasla za više od deset redova veličine [42]. Ovaj efekt su tada usporedili s dopiranjem anorganskog poluvodiča, te je taj malo zbudujući naziv za oksidativnu i redukativnu obradu konjugiranih  $\pi$  – elektronskih sustava, ostao do danas. Upravo otkrivanjem metalne vodljivosti poliacetilena i njegova komercijalna upotreba potakli su eksponencijalno istraživanja vodljivosti polimera.

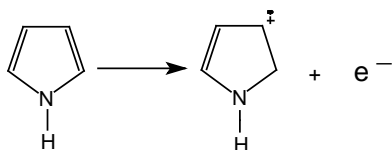
Spomenuto je da se kemijsko i elektrokemijsko dopiranje polimera može opisati kao redoks reakcija koja uključuje formiranje nabijenih poliona popraćeno s ugradnjom protiona. Dakle, polimeri kod kojih su ovi procesi mogući su nezasićeni materijali s  $\pi$  elektronima delokaliziranim u polimernom lancu, a koji se lako mogu ukloniti ili dodati. Ovaj osnovni princip primijenjuje se za konjugirane polimere, kao npr. za poliacetilen ili za heterocikličke polimere, kao što su polipirol i politiofen (slika 22.).



**Slika 22.** Polipirol i politiofen kao tipični primjeri heterocikličkih polimera.

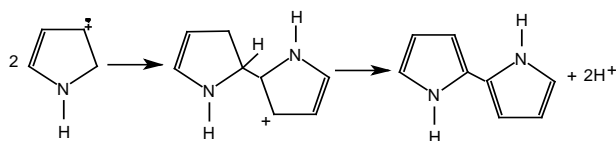
Dodatna važna spoznaja za ove grupe polimera leži u činjenici da njihova polimerizacija i dopirajući proces mogu biti vođeni jednostavnom elektrokemijskom operacijom koja, počevši od monomera, prvo formira polimerni lanac, a zatim ga oksidira i na odgovarajućoj podlozi dovodi do stvaranja vodljivog filma u dopiranom obliku. Polimerizacijska reakcija se može u osnovi opisati kao elektrofilna zamjena koja zadržava aromatsku strukturu i nastavlja se preko radikal kation intermediera (slika 23).





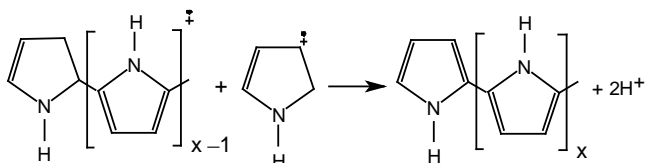
**Slika 23.** Shematski prikaz radikal kation intermediera

Reakcija kopuliranja zbiva se na atomu ugljika (općenito preko  $\alpha$ - $\alpha'$  veza) koje su najreaktivnije za adicijske i supstitucijske reakcije (slika 24):



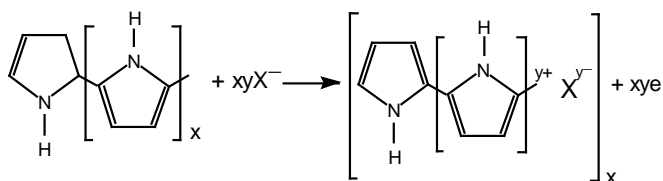
**Slika 24.** Reakcija kopuliranja dva heterociklička prstena

Reakcija polimerizacije nastavlja se između radikal kationa monomera i kontinuirano formirajućeg oligomera zato što on, slijedeći rast dužine lanca, postiže oksidacijski potencijal postepeno niži od monomera (slika 25).



**Slika 25.** Shematski prikaz reakcija polimerizacije

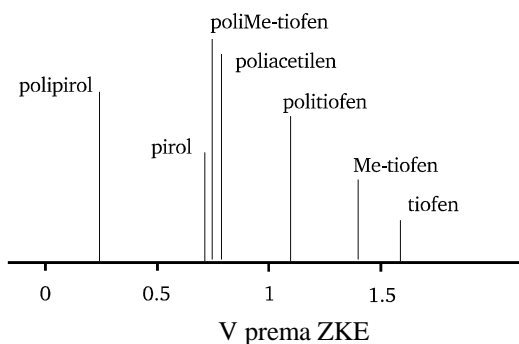
Dopirajući proces (ovdje p-tipa) nastupa s formiranjem nabijenog polikationa popraćeno difuzijom protuiona iz elektrolita,  $X^-$ :



**Slika 26.** Dopirajući proces uz difuziju protuiona iz elektrolita, X

Cijela operacija se može postići u jednostavnoj elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od dvije (obično ravne) elektrode uronjene u otopinu (u principu nevodenu,

npr. otopinu acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) koja sadrži monomer (npr. pirol,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) i osnovni elektrolit (npr.  $\text{LiClO}_4$  ili alkil amonijeve soli, koje su obje topive i jako disocirane u neprotoniranom otapalu). Potencijal elektrodepozicije je specifičan za bilo koji dati polimerizacijski proces (slika 27), a dobiveni polimeri su u oksidiranoj vodljivoj formi. Dakle, u procesu polarizacije imamo početak polimerizacije, odvijanje p-dopiranja polimera i konačno, dobivanje filma vodljivog polimera na podlozi.



**Slika 27.** Oksidacijski potencijali nekih odabranih primjera monomera i njihovih odgovarajućih polimera (ZKE je zasićena kalomel elektroda).

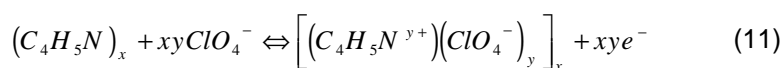
Elektrokemijska polimerizacija nudi nekoliko prednosti pred kemijskom, djelomično zbog mogućnosti optimiziranja karakteristika polimernog filma. U stvari, kontroliranjem naboja uključenog u elektrodepozicijski proces, debljina polimerizacijskog filma može biti mijenjana od nekoliko nm do mnogo  $\mu\text{m}$  ili čak do mm.

Mijenjanjem vrste protuiona u otopini, električna i fizikalno-kemijska svojstva konačnog polimera mogu biti krojena, a s promjenom vrijednosti gustoće struje elektropolimerizacije, morfologija polimera može se lagano kontrolirati. Nadalje, različite podloge mogu biti korištene za elektrodepozicijski proces, pod uvjetom da imaju dovoljnu vodljivost koja dozvoljava prolaz struje bez izazivanja pada otpora. Tako podloge od platine, silikona i indij-tin-oksida (ITO) - prekrivenih stakala, mogu biti uspješno korištene, što pruža veliku raznolikost u primjenama.

### 4.3.1 Elektrokemijsko dopiranje heterocikličkih polimera

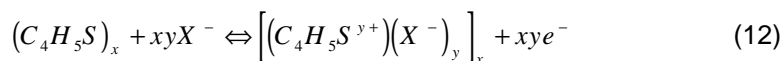
Jednom nanese kao vodljivi filmovi, heterociklički polimeri mogu biti ponovno ciklirani od nedopirane do dopirane forme (i obratno) u elektrokemijskim ćelijama u osnovi sličnim onima upotrijebljenim za elektropolimerizacijske reakcije.

Npr. proces p-dopiranja tipičnog heterocikličkog polimera, recimo polipirola, može se reverzibilno voditi u elektrokemijskoj ćeliji polarizacijom polimerne elektrode prema protuelektrodi (recimo Li) uz pogodni elektrolit (recimo  $\text{LiClO}_4$  - PC). Pod tim okolnostima redoks reakcija p-dopiranja (slika 26) može biti opisana shemom:



što u analogiji s procesom dopiranja poliacetilena i zajedno s osnovnim mehanizmom vodljivosti polimera, ima za posljedicu oksidaciju polipirola s formiranjem pozitivnog polikationa čiji naboj je u protuteži s anionom iz elektrolita (u ovom slučaju  $\text{ClO}_4^-$ ) koji difundira u polimernu matricu.

Ponovno,  $y$  je razina dopiranja. Drugi heterociklički polimeri, kao što je politiofen, mogu rasti i biti dopirani elektrokemijskim procesom tipa:



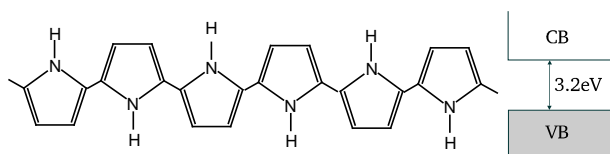
### 4.3.2 Mehanizam dopiranog procesa u vodljivim polimerima

Kao što je već spomenuto, iako je terminologija slična, procesi dopiranja vodljivih polimera dosta su različiti od onih kod klasičnih, anorganskih poluvodiča. Osnovna razlika leži u činjenici da dok poluvodiči imaju krutu rešetku i razvijanje njihove elektronske strukture za vrijeme dopiranja je dobro opisano s modelom vrpce, polimeri se sastoje od fleksibilnih lanaca koji su redom skloni lokaliziranim deformacijama lanca. Zbog toga, dok u anorganskim poluvodičima procesi dopiranja uključuju uvođenje nečistoća u kristalnu rešetku sa stvaranjem energetskih nivoa unutar zabranjene zone koji su ili blizu vodljive vrpce (donorske nečistoće) ili valentne vrpce (akceptorske nečistoće), u slučaju vodljivih polimera procesi su znatno drugačiji. Nečistoće ili dopirajući agensi ne postaju dio strukture, ali su često

umetnuti unutar polimernih lanaca i mogu lako biti uklonjeni upotrebom suprotne električne pokretajuće sile. Bitno je da su procesi dopiranja vodljivih polimera reverzibilni i mogu biti kontrolirani s vanjskom polarizacijom koja može biti pospješena i kontrolirana u pogodnim elektrokemijskim ćelijama.

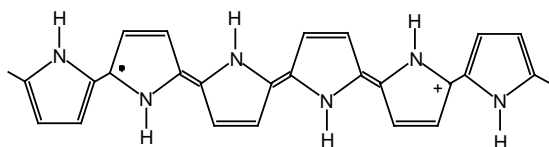
Ipak, potrebno je objasniti kako ova vrsta procesa dopiranja može izazvati povećanje u elektronskom prijenosu polimera. U svakom slučaju, razjašnjenje mehanizma dopiranja vodljivih polimera i razvoja povezane elektronske vrpce je od bitnog značaja za sposobnost shvaćanja operativnog ponašanja tih spojeva kao novih elektrodnih materijala.

Jednostavan način objašnjenja osnovnog pojma procesa dopiranja u polimerima je primjer p- dopiranja (oksidacije) procesa polipirola. U nedopiranom stanju polipirol je loš električni vodič s energetska barijerom od 3.2 eV između vodljive vrpce (CB) i valentne vrpce (VB)(slika 28).



**Slika 28.** Nedopirano stanje polipirola - loš električni vodič

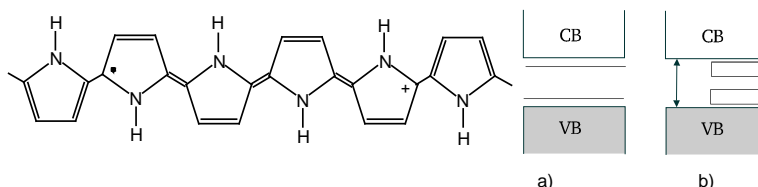
Početo uklanjanje elektrona (slijedeći oksidaciju, proces p- dopiranja) vodi do formiranja pozitivnog naboja lokaliziranog u lancu polimera (radikal kationa), popraćeno iskrivljavanjem rešetke što je povezano s slabljenjem aromatske strukturne geometrije polimernog lanca prema kinoidnoj formi. Ova forma se proteže preko četiri pirolitička prstena (slika 29).



**Slika 29.** Formiranje pozitivnog naboja lokaliziranog u lancu polimera-radikal kationa

Ovaj radikal kation (koji je djelomično delokaliziran preko polimernog segmenta i stabiliziran polarizacijom okružujućeg medija) je nazvan polaron. Energetski je opisan kao djelomično popunjena *polaron razina* smještena na oko

0.5eV od krajeva vrpce (detaljnija informacija o mehanizmu procesa dopiranja [30]). Kada su sljedeći elektroni uklonjeni iz lanca, formirani su dikationi, poimence dva pozitivna naboja smještena u istom "mjestu defekta". Ovaj defekt je naznačen kao bipolaron, definiran kao par istih naboja povezanih s jakim lokaliziranim iskrivljenjem rešetke, koja se opet proteže preko četiri pirolitička prstena:



**Slika 30.** a) bipolaronska razina bez spina; b) formiranje bipolaronskih vrpce

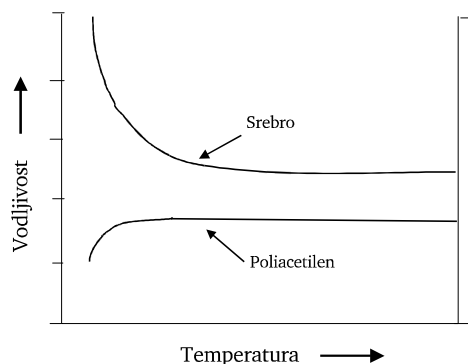
Bipolaroni su energetski opisani kao bipolaronske razine bez spina (slika 30a) koje su prazne i koje se na visokim nivoima dopiranja mogu preklapati s formiranjem bipolaronskih vrpce (30b). Konačno, za polimere sa zabranjenom zonom, veličine manje od one od polipirrola - kao politiofen - bipolaronske vrpce mogu se preklapati s valentnom i vodljivom vrpcom, tako se približavajući metalnom području.

Struktura iznad opisane vrpce primjenjuje se za heterocikličke polimere, dok su slučajevi poliacetilena i polianilina nešto drugačiji.

Iako pokazuju neke razlike, elektronska svojstva vodljivih polimera su općenito povezana sa strukturom vrpce što vrijedi za nejednak prijenosni mehanizam ove nove grupe vodiča. Ipak, ovaj mehanizam leži između onog za metale i onog za poluvodiče. Poput metala, vodljivi polimeri imaju visoku vodljivost; ipak, poput poluvodiča oni trebaju procese dopiranja da bi postigli tu visoku vodljivost. Priroda nosioca naboja je drugačija od one u obe vrste materijala: dok se u metalima i poluvodičima vodljivost nastavlja preko povezane propagacije elektrona i/ili šupljina preko rešetke, u vodljivim polimerima bipolaroni bez spina ili solitoni prenose struju.

Na visokim razinama dopiranja, kada su Coulumbo-ve sile za protuione zaklonjene, bipolaroni ili solitoni mogu postati visoko pokretljivi i vodljivost polimera dostiže onu od metala. Ova kasnija situacija je dobro prikazana na slici 31. koja pokazuje temperaturnu ovisnost visoko dopiranog poliacetilena u usporedbi s onom od srebra: za vrijeme porasta temperature, vrijednost vodljivosti polimera skoro

doseže onu od metala, ali s temperaturnim tokom, koji više podsjeća na onaj od poluvodiča.



**Slika 31.** Temperaturno ponašanje vodljivosti poliacetilena u usporedbi s onom od srebra [31]

Jedan aspekt vodljivosti polimernih materijala koji još uvijek nije u potpunosti razjašnjen, je uloga izmjene elektrona između polimernih lanaca. Čini se gotovo sigurno, da vodljivost može biti razmatrana kao rezultat dvaju doprinosa, poimence unutarlančanog prijenosa, koji ovisi od prosječne konjugacijske dužine polimernog lanca i međulančanog prijenosa, koji ovisi o pravilnosti polimerne strukture. Ova teorija je potvrđena činjenicom da sveukupna vodljivost može biti značajno povišena uvođenjem reda u strukturu polimera, kao npr. rastezanjem poliacetilenskih lanaca da se dobije visoko orijentirana konfiguracija [32].

#### 4.3.3 Studije rađene sa mikrovagom

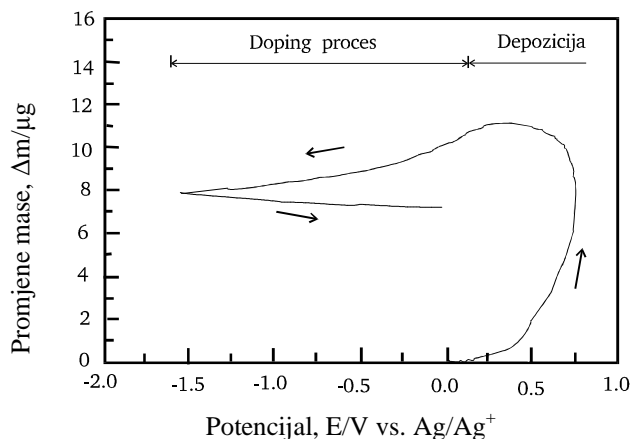
Kao što je rečeno, procesi dopiranja uključuju difuziju protuiona iz elektrolita da bi nadoknadili električni naboj uzet iz polimernog lanca, čime je za očekivati da će polimeri doživjeti promjene mase za vrijeme dopiranja. Određivanjem tih promjena moguće je kontrolirati prirodu i opseg procesa dopiranja.

Za to je pogodna upotreba mikrovage s kvarcnim kristalom (EQCM) tj. naprave koja je sposobna registrirati promjene mase u području nanograma (ng). Postupak mjerenja se izvodi stavljanjem zlatom prekrivenog kvarcnog kristala povezanog potencijatom i oscilatorom direktno u elektrokemijsku ćeliju [33]. U

ovom slučaju kristal može služiti istovremeno kao radna elektroda i kao vagina "posudica": polimerni film je deponiran direktno na radnu elektrodu i dopiran *in situ*, dok su promjene u masi ( $\Delta m/\mu\text{g}$ ) zabilježene praćenjem promjene frekvencije ( $\Delta f(\text{He})$ ) kvarcnog kristala [33].

Na slici 32 prikazane su promjene mase zabilježene prolazom naboja u ćeliji za vrijeme polimerizacije i kasnijeg procesa dopiranja polipirola u acetonitrilu,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , otopina sadrži pirol monomer i tetrabutilamonij perklorat ( $\text{TBAClO}_4$ ) kao osnovni elektrolit.

Polipirol počinje polimerizirati iznad 0.3V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referentne elektrode) i masa raste značajno odražavajući rast filma na kvarcnoj elektrodi. Kasnije cikliranje za potencijale između 0.3 i -1.5V uzrokuje doping proces popraćen injektiranjem naboja (dopiranje) / otpuštanjem naboja (antidopiranje) u/iz polipirolnog filma.



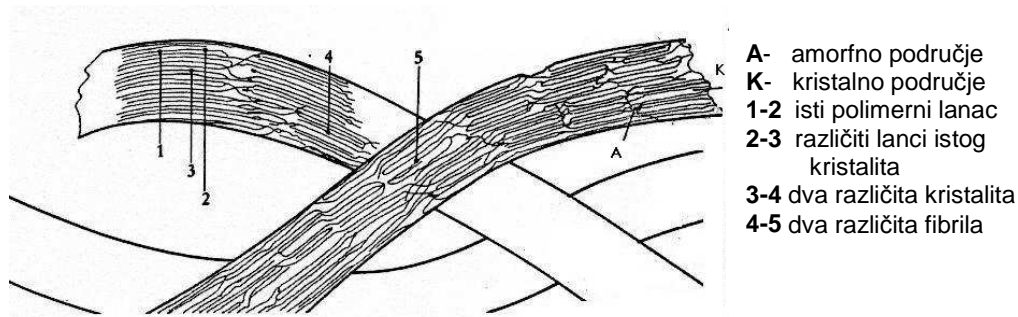
**Slika 32.** Promjene mase zabilježene uz pomoć EQCM za vrijeme elektrodepozicije i kasnijeg procesa dopiranja polipirola u  $\text{TBAClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$  otopini [33]

#### 4.4 Struktura vodljivog polimera

Ideja s kojom se krenulo u razvijanje električki vodljivih polimera, a to je ujedinjenje metalnih svojstava, kao što su električna vodljivost, te visoka svjetlosna refleksija, s obradbenim obilježjima i mehaničkim svojstvima polimera, u stvarnosti još nije realizirana. Doduše, moguće je nekim polimerima dati električna svojstva metala, ali se oni tada više ne mogu obrađivati kao prije. Takvi polimeri su gotovo bez iznimke u

vodljivom stanju netopljivi, netaljivi i neelastični. Također i metalno vodljivi kristalimolekule nisu taljivi bez raspada, i nisu topljivi bez gubitka vodljivosti. Metalno vodljivo stanje je nedjeljivo od čvrstog agregatnog stanja i kristalnog poretka.

Kod vodljivih organskih polimera slika vodljivosti, koja je temperaturno ovisna, te se mijenja s koncentracijom dopiranja, razlikuje se od one za kristale. S povećanim koncentracijama dopirajućeg sredstva materijal se ponaša kao metal čija je struktura rešetke poremećena stranim atomima, pukotinama i deformacijama. Slika 33 prikazuje shematski morfološku građu polimera. Makromolekularni lanci formiraju se u mnoštvo minikristalita, koji su zajedno povezani u fibrile. Kristaliti su veličine 3 – 20 nm, a fibrili su debeli 20 – 50 nm. Fibrili – snopovi makromolekula, grade samovoljno uređene, labave hrpice u kojima su kristaliti izotropno raspoređeni. Između njih postoje amorfna područja, čija veličina ovisi prije svega o kemijskoj građi polimernog lanca, ali i o uvjetima nastajanja polimera. Makroskopski mjerenoj vodljivosti mreže pridonosi više vrsta transporta: unutar polimernog lanca (1 – 2); između različitih lanaca istog kristalita (2 – 3); između različitih kristalita (3 – 4); između različitih fibrila (4 – 5).



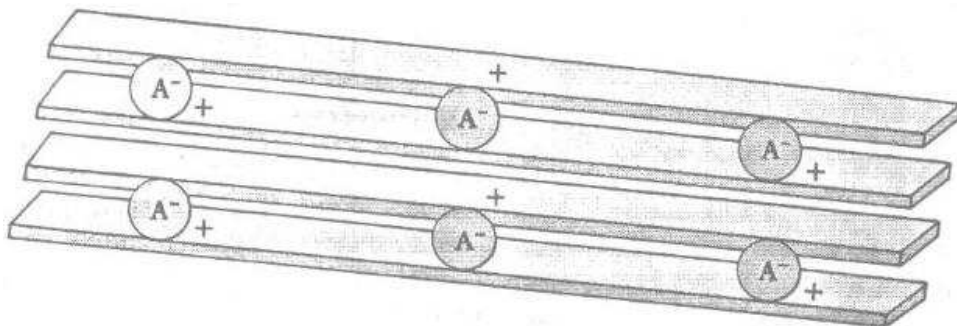
**Slika 33.** Shematski prikaz morfološke građe polimera [6]

Otkrivanje pojedinačnih mehanizama transporta prema teorijskim modelima jedino je trenutno rješenje, jer prijelaz koji protoku struje predstavlja najveći otpor odredit će i vodljivost mjerenu na uzorku. To znači da metalna vodljivost od 1 prema 2 ne mora bezuvjetno voditi metalnom ponašanju uzorka, što onemogućava opisivanje vodljivosti polimera jednostavnim modelom.

Poznato je da visoki stupanj kristalnosti polimera pospješuje reakcije dopiranja i umetanja protuiona između slojeva, te povećava vodljivost dopiranog polimera.



Dvodimenzionalna slojna rešetka (slika 34) predstavlja jedan od prikaza kemijske strukture s direktnim međudjelovanjem između  $\pi$  – orbitale makromolekule i umetnutih protuiona. Ioni ili molekule su umetnute između slojeva, a elektronske reakcije oksidacije ili redukcije između rešetke i dopirajućeg sredstva se odvijaju neometano. Reaktivno sredstvo se reducira ili oksidira i stvara protuione i neutralne molekule, koje se ubacuju između molekularnih ravnina.



**Slika 34.** Prikaz dopiranog vodljivog polimera [42]

Osnovni cilj pri projektiranju vodljivih polimera je sintetiziranje makromolekule sa što šire rastegnutim sustavom konjugiranih dvostrukih veza, što je nužno za njihovu vodljivost. S dovoljno velikim rastezanjem  $\pi$ -elektronskog sustava nastoji se postići kvaziaromatizitet, tj. što je moguće šire delokaliziranje veza, čime bi se postigla lakša pokretljivost elektrona, a time i visoki transport naboja duž polimernog lanca [42].

Prema pravilima fizike ovo se stanje jednodimenzionalnog vodiča, kojeg bi mogao predstavljati jedan izolirani makromolekularni lanac, postiže samo pri visokim temperaturama. Čak i kod beskonačno dugog, jednodimenzionalno istegnutog  $\pi$  – sustava dolazi uvijek do lokaliziranja veza, tj. do separiranja na dvostruke i jednostruke veze. Drugim riječima dolazi do dijeljenja potpuno ispunjenog  $\pi$  valentnog sloja i praznog, vodljivog  $\pi^*$  sloja, što je karakteristika izolatora.

Polimerni lanac s konjugiranim  $\pi$  – sustavom kod aromatskih ili heterocikličnih jedinica kao što je i politiofen, i u nedopiranom stanju je toplinski i oksidacijski stabilan. Dopiranje se provodi borfluoridnim ionom ( $\text{BF}_4^-$ ) čime polimer postaje vodljiv. Na žalost tehnologa pri tome se gubi značajan dio svojstava tipičnih za polimerne materijale. U vodljivom stanju politiofen je netopljiv, neelastičan i krhak. Zbog toga se oblikovanje izvodi prije postupka dopiranja. Proizvodnjom kopolimera s

konvencionalnim makromolekulama izbjegavaju se ovi problemi. Vodljivost na taj način ostaje bitno očuvana, a mehanička svojstva i sposobnost obrade je znatno bolja.

Glavna prepreka široj upotrebi i većoj komercijalnoj vrijednosti vodljivih polimera, još uvijek je stabilnost i sposobnost prerade. Većina dopiranih polimera raspada se zagrijavanjem i dužim skladištenjem, postaju krhki i gube vodljiva svojstva. Među stabilnije se ubraja elektrokemijski dobiven politiofen koji je nakon 200 dana skladištenja pri povišenoj temperaturi izgubio tek neznatni dio mehaničkih svojstava, te maksimalno 15 % svoje vodljivosti [42].

Električna vodljivost materijala se mjeri količinom protoka struje kroz isti materijal pri narinutom naponu znane veličine [42]. Obilježava se specifičnom električnom vodljivošću  $\sigma$  s jedinicom S/cm, koja odgovara kockastom tijelu 1 cm duljine brida i površine presjeka 1 cm<sup>2</sup> [43].

#### 4.5 Polimerizacija vodljivih polimera

Da bi se dobili pravilno složeni, kompaktni filmovi vodljivog polimera, monomere je potrebno čvrsto vezati za površinu putem posrednika, tako da se polimerizacija i formiranje filma iniciraju direktno na površini. Prijašnji klasični postupci izlučivanja vodljivih polimera zasnivali su se na polimerizaciji elektrokemijskom oksidacijom, pri čemu se formirani polimer nepravilne i grube strukture izlučivao na površinu elektrode. Pokazalo se da je ovim konceptom moguće dobiti filmove potpuno nove strukture. Jedan od razvijenih posrednika je i fosfonska kiselina kao prijanjajuća grupa, koja nosi tiofensku funkcionalnu grupu na alkilnom lancu. Ovim postupkom moguće je nanijeti čvrsto prijanjajuće politiofenske filmove na veliku većinu različitih materijala. Ova metoda kemijske pripreme čvrsto prijanjajućih politiofenskih filmova izvedena je na podlozi Si/SiO<sub>2</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>, Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koja se uranja jedan sat u 3•10<sup>-3</sup> M otopine fosfonske kiseline. Nakon 60 minuta na površini supstrata nastaje monomolekularni sloj, koji prema snimkama REM-a izgleda gladak, a čije su tiofenske grupe prema XPS mjerenjima usmjerene prema van. Nakon toga je slijedilo stvaranje polimernog sloja kemijskom polimerizacijom tiofena u kloroformu sa

željezo(III)kloridom kao oksidacijskim sredstvom.  $\text{FeCl}_3$  se naknadno morao uz pomoć metanola ekstrahirati čime je polimer reduciran.

##### 4.5.1 Elektrokemijska polimerizacija

Elektrokemijsko formiranje politiofena i njegovih derivata na neplemenitim metalima je, zbog velikog oksidacijskog potencijala tiofena, posebno komplicirano. Za usporedbu:  $E_{oks} = 0,7$  V/ZKE za pirol,  $E_{oks} = 1,8$  V/ZKE za tiofen,  $E_{oks} = 1,6$  V/ZKE za metiltiofen. Elektrokemijsko prevlačenje politiofena zahtijeva aprotično sredstvo za otapanje, jer pri visokom oksidacijskom potencijalu voda oksidira u konkurentskoj reakciji. Posebni uvjeti koji su potrebni kako bi se politiofen mogao elektrokemijski nanijeti na neplemenitu podlogu (cink, željezo, aluminijum), prilično su komplicirani, a opisani su kasnije u ovome radu. Ako uspoređujemo stupanj oksidacije i vodljivosti polimera na neplemenitim metalima i platini, stupanj oksidacije na neplemenitim metalima bitno je manji. Dok je vodljivost politiofena na platini otprilike 10 S/cm, na željezu iznosi samo  $10^{-3}$  S/cm. To se objašnjava elektrokemijskom redoks reakcijom sa željeznom podlogom, do koje dolazi za vrijeme elektropolimerizacije. Relativno veliko otapanje željeza uzrokuje pri tome neželjeno veliku koncentraciju željeznih iona u polimernom filmu kao i u otopini u kojoj se odvija polimerizacija.

##### 4.5.2 Kemijska polimerizacija

Željezo(III)klorid je jedini redoks sustav, tj. oksidacijsko sredstvo, koji je u stanju postići potencijal od 1,6 V prema ZKE u svrhu oksidacije tiofena kao funkcionalne grupe u nevodenom mediju.  $\text{FeCl}_3$  ujedno napada i samu željeznu podlogu, što ujedno vodi i otapanju prevlake već nanesenog vodljivog polimera. U slučaju da se želi koristiti neagresivniji redoks sistem mora se promijeniti i funkcionalna grupa.

Ovaj način pripreme nosi sa sobom sljedeće probleme:

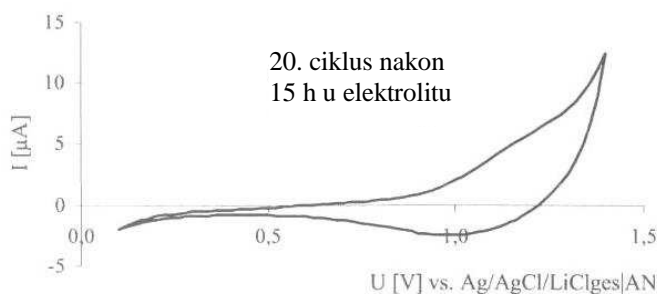
1. Na debljinu polimernog sloja može se samo ograničeno utjecati i to variranjem koncentracije željezo(III)klorida, tj. otapajućeg sredstva i tiofena.

2. Prilikom polimerizacije kloroformom zasićenim sa željezo(III)kloridom na raspolaganju nam stoji samo malo oksidacijskog sredstva, zbog čega nastaju jako tanki polimerni filmovi (cca 3 nm). U slučaju kada se koristila suspenzija željezo(III)klorida prevlake su bile deblje, ali i jako porozne i nehomogene.
3. Visoki potencijal oksidacije s jedne strane, te kloridi s druge doveli su do masivne pojave korozije na elektrodama prilikom nanošenja polimera.

Kako bi se poboljšala homogenost polimernih filmova variraju se otapajuća sredstva. Topljivost željezo(III)klorida u acetonitrilu je bitno veća nego u kloroformu, čime su se mogli postići izuzetno kompaktni i homogeni polimerni slojevi. Postignute debljine slojeva nalazile su se u rasponu od 100 do 200 nm. Osim toga moguća je polimerizacija u propilenkarbonatu, pri čemu nastaju tanki (cca. 20 nm) ali nehomogeni slojevi.

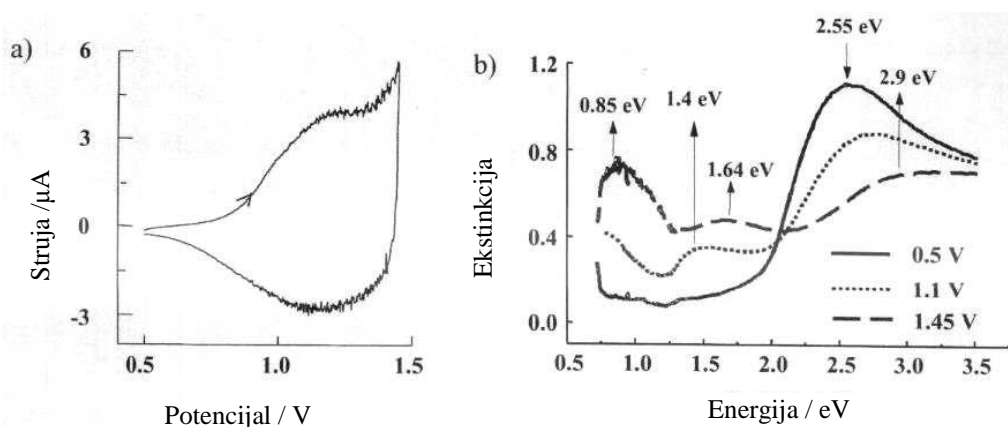
Varijacijom otapala, te različitim koncentracijama  $\text{FeCl}_3$  moguće je u određenim područjima podesiti i debljinu filma. Vodljivo stanje postiže se kod otprilike 1,2 V, a kod 1,6 V primjećuje se lagano povećanje otpora nakon čega je polimerni film spreman za reduciranje.

Vremensku stabilnost kemijski polimeriziranih politiofenskih slojeva moguće je dokazati cikličkom voltametrijom. Slika 35. prikazuje voltamogram politiofenskog sloja nakon 15 sati u elektrolitu [44]. Nakon 20 ciklusa polimerni film je još uvijek redoks aktivan.

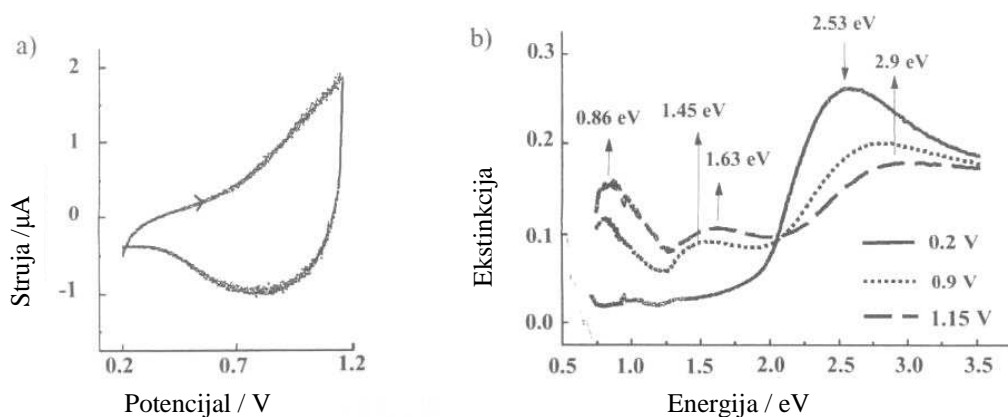


**Slika 35.** Ciklički voltamogram, politiofen kemijski polimeriziran na ITO [44]

Na slikama 36 i 37 prikazani su ciklički voltamogram i UV-spektri kemijski i elektrokemijski polimeriziranog vodljivog polimera kako bi se usporedile karakteristike i strukture dobivenih polimera.



**Slika 36.** Ispitivanja na elektrokemijski sintetiziranom politiofenu na ITO u 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ acetonitril otopina; a) ciklički voltamogram ( $v = 0,005$  V/s; 0,5 V – 1,45 V vs. Ag/AgCl); b) UV-Vis-NIR-spektri politiofena u različitim redoks stanjima [44]



**Slika 37.** Ispitivanja na kemijski sintetiziranom politiofenu na ITO u 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/ acetonitril otopina; a) ciklički voltamogram (0,2 – 1,15 V vs. Ag/AgCl); b) UV-Vis-NIR-spektri [44]

Elektrokemijska polimerizacija (slika 36), u slučajevima kada postoji vodljiva podloga, ima veliku prednost pred kemijskom, radi mogućnosti točnijeg podešavanja potencijala. S druge strane, prilikom procesa elektropolimerizacije, uz stvaranje oligomera, nastaje i mješavina dugolančanih i kratkolančanih segmenata, tako da nije moguć uređeni rast polimera, bez sporednih reakcija [44].

Slično ponašanje primijećeno je i kod kemijski sintetiziranog politiofena na ITO elektrodi. (slika 37). To ukazuje na analognu kemijsku strukturu oba polimerna filma, koji imaju i ista elektrokemijska i optička svojstva. To potvrđuje činjenicu da je kemijska polimerizacija pomoću  $\text{FeCl}_3$  sposobna stvoriti definirane politiofenske slojeve, koji imaju slična svojstva kao i elektrokemijski sintetizirani filmovi.

#### 4.6 Mogućnosti primjene vodljivih polimera

Pojam električnog prijenosa polimerima i mogućnosti iskorištenja polimernih materijala, koji posjeduju karakteristike slične onima kod metala, je svakako zapanjujući i uistinu, mnoga istraživanja su bila usmjerena prema sintezi i karakteristikama tih novih elektroaktivnih vodiča. Konačni cilj je njihova upotreba kao novih elemenata za dobivanje elektroničkih i elektrokemijskih komponenti s egzotičnim dizajnom i mnogostrukim primjenama.

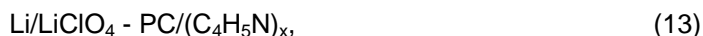
Ideja za upotrebu vodljivih polimera u cilju razvoja fleksibilnih dioda i spojnih tranzistora, kao i za tranzistorske senzore s efektom selektivnog polja, bila je predložena i eksperimentalno potvrđena, što daje optimistične pretpostavke za budućnost kada će popularne elektroničke naprave biti bazirane na niskoj cijeni, te fleksibilnim i prilagodljivim polimernim komponentama.

Još više od toga interesantna je činjenica da vodljivi polimeri dozvoljavaju proizvodnju ne samo polimerima-sličnih elektronskih naprava nego isto tako i baterija koje su potrebne za njihovo napajanje. U svakom slučaju, takvi polimeri su sposobni postići visoku vodljivost uz reverzibilni elektrokemijski proces, čime se mogu promatrati kao novi elektrodni materijali koji mogu djelovati na isti način kao konvencionalne baterijske elektrode, uz još uvijek nejednake mehaničke karakteristike. Na taj način ostvarenje tanke podloge, fleksibilnih baterija, koje mogu zamijeniti teške i za okoliš štetne suhe ćelije ili čak olovno kiselinske ćelije niske energetske gustoće, postaje izvedivo.

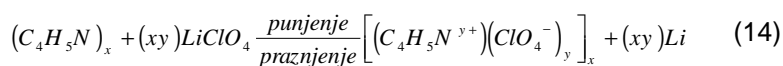
Nadalje, budući da elektrokemijski procesi modificiraju optička svojstva kao i elektronski prijenos, odabrani polimerni materijali su sada na raspolaganju i za razvoj optičkih ekrana s multikromatskim odzivom kontroliranim elektrokemijskim impulsima.

##### 4.6.1 Litijevi akumulatori

Iako konjugirani polimeri mogu biti n-dopirani i p-dopirani i tako se, u principu, ponašati ili kao negativne ili kao pozitivne elektrode, glavina primjena je ograničena na p-dopirane polimere. Mnogi industrijski i akademski laboratoriji istraživali su dopirane polimere kao poboljšane pozitivne elektrode u litijevim akumulatorima. Čest primjer je baterija formirana pomoću litijeve anode, tekućeg organskog elektrolita (npr.  $\text{LiClO}_4\text{-PC}$  otopina) i polipirolne film katode:



a karakterizirana je sljedećim elektrokemijskim procesom:



Proces punjenja podrazumijeva oksidaciju katodnog polimera s istovremenom ugradnjom  $\text{ClO}_4^-$  aniona iz elektrolita i depozicije litija na anodi. U procesu pražnjenja elektroaktivni katodni materijal otpušta anion i litijevi ioni su skinuti s metalne anode da nadoknade početnu koncentraciju elektrolita. Zbog toga, elektrokemijski proces uključuje sudjelovanje soli elektrolita do iznosa koji je definiran s razinom dopiranja y.

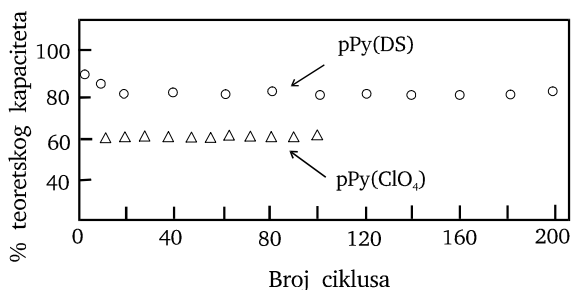
S obzirom da je y proporcionalan iznosu proteklog naboja, to je također povezano s kapacitetom (mjenjenim u amper satima, Ah) baterije. Ipak pojednostavljeno, može se reći da za vrijeme kružnog toka naboja, energija potrošena za aktiviranje elektrokemijske polimerne elektrode povećava doping proces sve do razine y, a za vrijeme pražnjenja energija se oslobađa s antidoping procesom i tako se taj ciklus može ponoviti nekoliko puta.

Prototipovi litij/polipirol baterija su već davno dosegli željeni stupanj razvoja u europskim [34] industrijskim laboratorijima. Ipak, neki od osnovnih problema polipirola i drugih heterocikličkih polimera osnovni su razlog nemogućnosti široke primjene litij/polimer baterija, a to su u osnovi spora kinetika, samo-pražnjenje i nizak sadržaj energije.

##### 4.6.1.1 Brzina punjenja-pražnjenja

Iako je difuzija protuiona brža u polipirolu nego u poliacetilenu, njezina vrijednost je ipak dovoljno niska da utječe na brzinu elektrokemijskog procesa punjenja i pražnjenja litij/polimer baterija. U svakom slučaju strujni doprinos tih baterija je u osnovi ograničen na nekoliko  $\text{mA cm}^{-2}$ . Moguće je poboljšanje elektrodne kinetike, a time i brzine baterije zamjenom "standardnih" elektroda elektrodama s velikim ionima, uz pretpostavku brže difuzije iona.

Već postoje istraživanja koja dokazuju djelotvornost tih "modificiranih" polimernih elektrodi. Slika 38. uspoređuje ponašanje litijeve ćelije sa standardnom polipirol elektrodom (ovdje naznačena kao  $\text{pPy}(\text{ClO}_4)$ ) u odnosu na ćeliju s polipirol elektrodom sintetiziranom u prisustvu natrij dodecilsulfata, velike anionske soli (ovdje naznačena kao  $\text{pPy}(\text{DS})$ ). Postotak teoretskog kapaciteta oslobođenog za vrijeme cikliranja u  $\text{LiClO}_4\text{-PC}$  elektrolitu izračunat je na osnovu 33% maksimalne razine dopiranja. Slika jasno pokazuje da (DS) podnosi veći broj ciklusa uz viši kapacitet [30]



**Slika 38.** Cikliranje litij baterija upotrebom standardnih  $\text{pPy}(\text{ClO}_4)$  polipirolnih elektrodi i modificiranih  $\text{pPy}(\text{DS})$  elektrodi

##### 4.6.1.2 Samopražnjenje

Još jedan od nedostataka polimernih baterija je samopražnjenje polimerne elektrode u uobičajenom elektrolitskom mediju. Većina polimernih elektroda pokazuje slabo zadržavanje naboja u organskim elektrolitima. *In situ* spektroskopska mjerenja [30] jasno su pokazala pojavu spontanog antidoping procesa.

Fenomen samo-pražnjenja prikazan je kontinuiranim opadanjem karakteristika nisko energetske vrpe dopiranih stanja, te s odgovarajućim porastom tih karakteristika antidopiranog stanja. Ti fenomeni ne mogu se jednostavno objasniti.



Važna činjenica je da samo-antidopirajući procesi ne izazivaju ireverzibilnu degradaciju elektrodi koje uvijek mogu biti elektrokemijski regenerirane do njihovih početno dopiranih stanja. Još jedna uvjerljiva pretpostavka je da antidoping (redukcijski) proces polimernih elektrodi mora biti popraćen s istovremenom oksidacijskom reakcijom. Priroda ove reakcije je još uvijek nejasna. Sudjelovanje elektrolita, s oksidacijom otapala i/ili nečistoća, je razumna hipoteza. Zbog toga pogodan izbor elektrolitskog medija postaje presudan u osiguravanju elektrokemijske stabilnosti polimernih elektrodi, te praktične primjene litij/polimer baterija.

##### 4.6.1.3 Sadržaj energije

Kapacitet (mjereno u Ah) litij/polimer baterije je kontroliran iznosom ciklirajućeg naboja, tj. s razinom dopiranja  $y$  izmijenjenom za vrijeme punjenja i pražnjenja. Dakle, *sadržaj energije* (mjereno u Wh) je pod utjecajem kapaciteta, isto kao i *prosječnim potencijalom pražnjenja* (mjereno u V). Ako je taj parametar opisan u vezi s *masom* ili *volumenom* baterije, može se okarakterizirati sistem u smislu *specifične energije* (mjereno u Wh kg<sup>-1</sup>) i *gustoće energije* (mjereno u Wh cm<sup>-3</sup>).

Većina polimernih elektroda ne može biti dopirana do veoma visokih razina. Na primjer, polipirol može doseći razine dopiranja reda 33%. To bitno ograničenje kombinirano s činjenicom da rad litij/polimer baterije zahtijeva suvišak elektrolita (kako bi osigurao dovoljno nizak unutarnji otpor na kraju procesa punjenja (doping)) ograničuje specifičnu energiju na skromne vrijednosti.

##### 4.6.1.4 Budućnost baterije litij/polimer

Kombinacija svih navedenih faktora, poimence spore kinetike, samopražnjenja i niskog sadržaja energije, ograničava područje primjene polimernih baterija. Ove baterije najpovoljnije su za prototipove malih veličina, male brzine namijenjenje tržištu mikroelektronike. Ipak, ova tehnologija je na početnom stupnju i još ima mjesta za bitna poboljšanja. Postoje velike šanse da polimerne baterije dosegnu odgovarajući stupanj razvoja, u smislu izvedbe i cijene, kako bi mogle zamijeniti današnje suhe ćelije i nikal-kadmijske baterije. To bi bilo veliko postignuće, ne samo kao veliki korak u naprednoj tehnologiji, već i zbog smanjenja zagađenja okolilne uzrokovano odbacivanjem teških metala iz postojećih modela baterija.

### 4.6.2 Optički ekrani

S obzirom da struktura vrpce koja se razvija za vrijeme dopinga izaziva promjene ne samo u vodljivosti nego i u optičkoj absorpciji, vodljivi polimeri mogu biti iskorišteni za *elektrokromatske ekrane*, optičke naprave s određenim prijelazima boje. Primjer je prikazan diagramski na slici 39.

Za vrijeme anodnog impulsa, polimer poprima boju tipičnu za dopirano stanje i zatim se vraća na boju tipičnu za neutralno stanje pri promijeni na suprotan katodni impuls. Ovi elektrokromatski ekrani (ECDs) nude nekoliko prednosti u odnosu na druge ne-emisivne optičke izmjenjivače, kao npr. tekuće kristalne ekrane (LCDs). Najznačajnije prednosti su neograničeno vidno polje, mogućnost izvedbe u velikim dimenzijama i optička memorija, tj. mogućnost širenja boje preko velike površine, a koja ne iščezava nakon uklanjanja aktivirajućeg naponskog impulsa.

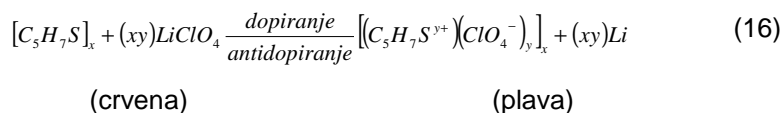
ECDs djeluje u difuznom reflektirajućem modu i osnovni zahtjevi za njegovo djelovanje su:

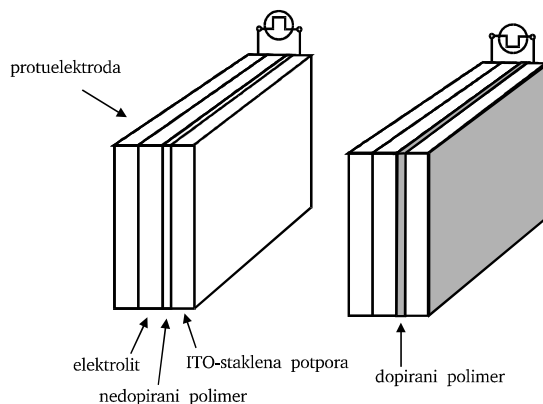
- I. primarna elektrokromatska elektroda (npr. polimerna elektroda) nanešena na podlozi koja je optički prozirna i električki vodljiva (u osnovi indij-tin-oksidi (ITO)-prekrivena stakla su pogodna za ove svrhe);
- II. II. elektrolit sa dobrom vodljivošću za prijenos  $X^-$  protuiona uključenih u polimerni doping proces;
- III. protuelektroda sposobna da osigura elektrokemijsku ravnotežu.

U slučaju sheme na slici 39 primarna elektroda je tanak film polimetiltiofena ( $[C_5H_7S]_x$ ) depoziran na ITO-prekrivenom staklu, a elektrolit može biti uobičajena  $LiClO_4$ -PC otopina i protuelektroda litij metal (Li), da bi se dobila slijedeća struktura:



U osnovi, ekran je baterija s promjenom boje. Elektrokemijski proces je popraćen oštrom promjenom boje što ga čini pogodnim za upotrebu u optičkim napravama.

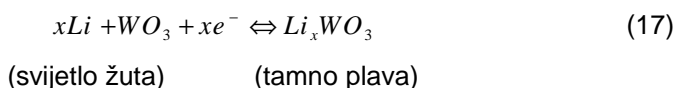




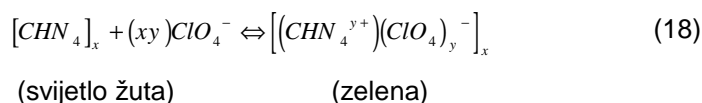
**Slika 39.** Slikovit prikaz elektrochromatskog ekrana.

Postoji veliki interes za ovim optičkim napravama često zvanim elektrochromatski (pametni) prozori (EWs), tj. ECDs koji dozvoljavaju elektrochemijsku kontrolu svjetlosti i refleksije. Osnovna razlika između čestog ECDs i EWs je da je u drugom slučaju cijeli sistem uključen u optički proces i zahtijeva proziran elektrolit i protuelektrodu koja je ili optički pasivna (tj. bezbojna u oksidacijskom i reducijskom stanju) ili elektrochromatska u dopunskom načinu u odnosu na primarnu elektrochromatsku elektrodu (tj. ako je druga obojana katodno, prva mora biti obojana anodno, i obratno).

EW može biti dobiven kombiniranjem (volfram trioksida,  $WO_3$ ), dobro poznate primarne elektrochromatske elektrode, koja je obojana litij ulazaće-izlazećim procesom:



s polianilinom PANI,  $[CHN_4]_x$ , koji u prisustvu perklornih iona, može biti dopiran procesom:



Promjena boje je, pak, dopunjavajuća onoj od volfram trioksida. Dakle, može se razmatrati prozor formiran kombinacijom dviju elektrodi u  $LiClO_4$ -PC elektrolitu, tj.:

staklo/ITO/WO<sub>3</sub>/LiClO<sub>4</sub>-PC/[CHN<sub>4</sub>]<sub>x</sub>/ITO/staklo (19)

Za vrijeme primjene impulsa širokog potencijala, litij je umetnut u WO<sub>3</sub>, razvijajući tamno plavu boju, a [CHN<sub>4</sub>]<sub>x</sub>, je dopiran s perkloratom, razvijajući zelenu boju, tako da je prozor pomaknut do potpunog reflektirajućeg stanja. Promjenom polariteta vanjskog impulsa, elektrode su vraćene na njihovo inicijalno žuto svijetlo i prozor poprima potpuno prozirno stanje. Ovaj ciklus može biti ponovljen mnogo puta.

##### 4.6.2.1 Budućnost polimernih ekrana

Ograničenje ECDs i EWs je relativno sporo vrijeme odziva, koje je u području nekoliko sekundi. To čini ECDs nekonkurentnima u odnosu na LCDs za uređaje kojima je neophodan brzi odziv, kao što su elektronski satovi. U slučaju osvjetljavanja velikih površina s optičkim informacijama ili za kontrolu energije, vrijeme odgovora postaje od sporednog značaja u odnosu na kontrast boje i optičku memoriju. Zbog toga, na ovim područjima ECDs preuzimaju istaknutu ako ne i jedinstvenu ulogu na području tehnologije ekrana, te se u skoroj budućnosti očekuje njihova raširena upotreba u komponentama, kao što su automobilski retrovizori i prozori koji čuvaju energiju.

## 5. MEHANIZMI ZAŠTITE VODLJIVIM POLIMERIMA

Postoji veliki broj različitih načina kontrole dinamike korozije. Npr. katodna zaštita (iskorištavanje žrtvovane elektrode ili vanjskog izvora električne energije) može se primijeniti za smanjivanje potencijala metala, smanjujući tako i njegovu brzinu oksidacije. Obratno, anodna zaštita se može iskoristiti za održavanje zaštitnog pasivnog (oksidnog) sloja na metalnoj površini, te za smanjenje brzine redukcijskih procesa. Anodni i katodni inhibitori, obično male organske molekule, mogu se upotrijebiti adsorpcijom na površini metala ili za sprečavanje oksidacije metala (anodni inhibitor) ili redukcijskih reakcija (katodni inhibitor).

Najčešći način kontrole korozije danas predstavlja primjena jedne ili više organskih slojeva na površini metala. Aktivni korozijski članak zahtijeva prisutnost oksidansa na metalnoj površini, kao i mehanizam kretanja iona uzduž površine između anodnih i katodnih mjesta korozijskog članka (kako bi se održala ravnoteža naboja). Slični pomaci iona na međupovršini obično se događaju unutar tankog sloja elektrolita formiranog na metalnoj površini. Prevlake smanjuju brzinu korozije smanjenjem brzine dobave važnih sastojaka kao npr. kisika, vode ili  $H^+$  iona do međupovršine. Zaštitni sloj služi, dakle, za povećavanje otpora kretanju iona prema međupovršini, što također smanjuje brzinu korozije. Voda, kisik i ioni do međupovršine prodiru iz okoline, a slučajni defekti na prevlaci samo ubrzavaju ovaj proces. Stoga je princip sustava prevlaka da se prvo nanosi temeljni sloj (primer) koji čvrsto prijanja na površinu, a zatim slijedi gornji sloj, koji posjeduje potrebna barijerna svojstva. Primeri obično posjeduju aktivne sastojke koji dodatno smanjuju brzinu korozije u slučaju oštećenja barijere. Upravo ta svojstva pokazuju vodljivi polimeri i cilj je što bolje ih istražiti [1].

### 5.1 Barijerna zaštita i adsorpcija

Dvije klasične metode zaštite od korozije odmah se povezuju s organskim materijalima, a to su barijerna zaštita i inhibiranje. Izoliranje površine metala od

korozivne okoline (npr. bojanjem) djelotvorno je toliko dugo dok ne nastupi oštećenje barijere. Ogrebotine ili otkriveni rubovi mogu omogućiti pristup korozivnoj okolini sve do metala čime započinju korozijski procesi općenito ubrzani mehanizmima kao što je katodno pucanje veza.

Ispitivanjem barijernog efekta utvrđeno je da vodljivi polimeri mogu postići sličnu nepropusnost na vodenu paru, kakvu pokazuju i komercijalno dostupni epoksidni premazi [45]. Naravno, to je moguće uz određene uvijete. Tako je dokazano da je nepropusnost vodljivih polimera povezana s njegovim oksidativnim stanjem, pri čemu je nepropusnost opadala s povećanjem dotiranja. Isto tako je nepropusnost plinova ovisna o stupnju protonacije vodljivog polimera [45]. Oksidativno i reduktivno stanje polimera postiže se odgovarajućim dotiranjem u svrhu povećanja vodljivosti, a iz navedenih primjera vidi se da time sa sobom nosi i mogućnosti barijerne zaštite za pojedine vrste tvari.

### 5.2 Inhibiranje korozije

Jasno je da će metali prevučeni vodljivim polimerima pokazivati neki oblik barijerne zaštite. Kako bi se pomoću znanstvenih metoda utvrdilo koliki je stvarni stupanj zaštite elektrokemijski formiranih slojeva vodljivih polimera na željezu, između ostalih i politiofena, korištena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS). Ovom metodom utvrđeno je da je inhibicija korozije uzrokovana barijernom zaštitom primijećena samo za prevlake deblje od 1  $\mu\text{m}$ , pri čemu je utjecaj elektrokemijskih međuveza bio zanemaren. Korozijske struje nelegiranog i niskolegiranog čelika prevučenog vodljivim polimerom također su bile manje nego kod čelika bez vodljivog polimera, a smanjenje struje bilo je veće kada je prevlaka bila deblja. Naravno, debljina polimera također određuje i njegov redoks kapacitet i može utjecati na sposobnost prevlake da anodno štiti metal. Promatrana zaštita od korozije, kada su namjerno uneseni defekti u prevlaku, predstavlja najdojmljiviji dokaz da prevlake vodljivih polimera ne pružaju samo barijernu zaštitu. Pri tome je na jednom uzorku probušena rupa kroz prevlaku vodljivog polimera, a za usporedbu je probušena rupa i na drugom uzorku prevučenom komercijalnom epoksidnom prevlakom sve do supstrata od nelegiranog čelika. U slučajevima uzorka zaštićenog vodljivim polimerom brzina korozije bila je uvijek niža nego na uzorku prevučenog epoksidnom

prevlakom [45]. To je svakako dokaz da vodljivi polimeri pružaju i dodatnu zaštitu od korozije čiji je mehanizam potrebno točno definirati.

Inhibicija obično uključuje i adsorpciju organskih tvari na metalnu površinu u cilju formiranja monomolekularne barijere. Slično kao kod barijernih prevlaka, adsorbirane molekule mogu ograničiti anodne i/ili katodne korozijske reakcije (npr. prijelaz elektrona), te usporiti brzinu korozije. Djelovanje inhibitora može se opisati i kao desorpcija adsorbirane vode s metalne površine uz pomoć topivih organskih tvari.

Protonirani vodljivi polimeri pokazali su se kao dobri inhibitori korozije željeza u kiselim otopinama. Promatrani efekt kloridnih iona na efikasnost inhibitora doveo je do zaključka da se kloridni ioni adsorbiraju na pozitivno nabijen metal. Protonirani vodljivi polimer je u tom slučaju privučen negativno nabijenom kloridnom ionskom sloju, pa se tako formira hidrofobni adsorbirani sloj na površini metala. Ovakvo formirana hidrofobna prevlaka smanjuje daljnju adsorpciju vode i time značajno smanjuje brzinu korozije.

Istraživanja su jasno pokazala da vodljivi polimeri imaju tendenciju adsorbiranja na metalnu površinu, njihovo adsorbiranje potiče adheziju koja na kraju poboljšava korozijsku zaštitu metala.

### 5.3 Anodna zaštita

Elektrokemija vodljivih polimera odgovorna je za anodnu zaštitu metalne podloge, kao i za stabilizaciju polimerne prevlake od katodnog kidanja veza. Anodna zaštita očituje se pomakom korozijskog potencijala u pasivno područje metala u ispitivanom elektrolitu. Primijenjena su dva tipa ispitivanja anodne zaštite: elektrokemijski testovi za određivanje pomaka korozijskog potencijala metala u plemenitije područje (tzv. oplemenjivanje) i analiza površine reaktivnog sloja formiranog ispod vodljivog polimera, te jamica u željezu s prevlakom od vodljivog polimera.

#### 5.3.1 Oplemenjivanje

Kako bi se postigla pasivacija, korozijski potencijal ispitivanog metala mora se potisnuti anodno u pasivno područje, tj. u okolinu koja se očekuje prilikom eksploatacije. Tako potencijal pasivacije za žicu od čistog željeza iznosi +0,55 do

+1,15 V prema ZKE, dok je struja pasivacije 0,5 mA/cm<sup>2</sup>. U svakom slučaju aktualni potencijal pasivacije ovisan je o prirodi korozivne okoline (pH, O<sub>2</sub> koncentracija itd.).

### 5.3.2 Pomak korozijskog potencijala

Ispitivanja su dokazala da je korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) metala prevučenih vodljivim polimerima viši od potencijala neprevučenog metala u istom elektrolitu. Određena odstupanja od vrijednosti ( $E_{kor}$ ) navedenih u tablicama i stvarnog pomaka korozijskog potencijala ( $\Delta E_{kor}$ ) moguća su, a ovise o strukturi vodljivog polimera i korozivnoj okolini.

Pomaci ( $E_{kor}$ ) za željezo prevučeno vodljivim polimerima kreću se od 100 pa sve do 800 mV. Općenito primijećeno je da je pomak ( $E_{kor}$ ) puno manji u otopini solne kiseline nego u slanoj otopini, prilikom čega pomaci ( $E_{kor}$ ) u 1M HCl budu minimalni, dok su u NaCl otopini i do +300 mV [45]. Točnu veličinu pomaka potencijala teško je odrediti zbog razlika u pripremi metala, tipa polimera i korozivne okoline.

### 5.3.3 Formiranje reaktivnog oksidnog sloja

Dokaz da vodljivi polimeri u kontaktu sa željezom stvaraju modificiranu međupovršinu izveden je uranjanjem prevučenog i neprevučenog željeznog uzorka u 1M NaCl ili 1M HCl u trajanju od 24 h [45]. Prevlaka je tada odstranjena s metala otapanjem u N – metil - 2 - pirolidonu, a brzina korozije izmjerena je u otopini 1M HCl uz pomoć elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Uočena je jasna razlika u brzini korozije između modificiranog i nemodificiranog uzorka. Rezultati su interpretirani kao pasivni slojevi formirani na metalnoj površini uslijed kontakta metala s vodljivim polimerima.

Vizualnim promatranjem metalnih površina utvrđeno je da kontaktom metala s vodljivim polimerom na njegovoj površini dolazi do formiranja zaštitnog oksidnog sloja, što je bilo vidljivo i po promjeni boje površine nakon što je prevlaka vodljivog polimera bila uklonjena s metalnog substrata [45]. Na početku je površina metala sjajna, dok je nakon uklanjanja polimernog sloja poprimila svjetlo do tamno sivu, matiranu nijansu. Nakon nanošenja vodljivog polimera na poliranu površinu željeza i njegovog naknadnog uklanjanja, ispitivanjem površine SEM-om (scanning electron microscopy) otkrivena su dva koraka u procesu pasivacije: (1) nagrizanje kako bi se došlo do granice zrna i orijentacije kristala; (2) stvaranje sloja željeznog oksida.



Elektrokemijska ispitivanja na pasiviranoj površini (nakon uklanjanja prevlake) pokazala su isti  $E_{kor}$ , ali puno manje struje na anodnim potencijalima u odnosu na  $E_{kor}$ .

Promatrajući interakciju između vodljivih polimera i željeza koristeći XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) i elektrokemijske korozijske tehnike došlo se do zanimljivih rezultata. Željezni supstrati su prije svakog ispitivanja odmašćeni u otapalu, a u nekim slučajevima su bili i dodatno brušeni u cilju povećanja hrapavosti, prije samog nanošenja prevlake. Uzorci su testirani ili uranjanjem u 0,1M NaCl ili izlaganjem vlažnoj atmosferi u klima komorama.

XPS je otkrio da su svi uzorci bili prevučeni dvoslojnim oksidom koji se sastojao od sloja  $Fe_2O_3$  (1,5 nm) i donjeg debljeg sloja  $Fe_3O_4$  (3,5 nm) [45]. Debljina gornjeg oksida se nije puno mijenjala s vremenom izlaganja korozivnoj okolini, ali je debljina donjeg oksida  $Fe_3O_4$ , ovisila o vrsti prevlake. Nprevučeno željezo pokazalo je značajno povećanje debljine oksida već nakon jednog dana izlaganja.

### 5.4 Ostali mehanizmi zaštite

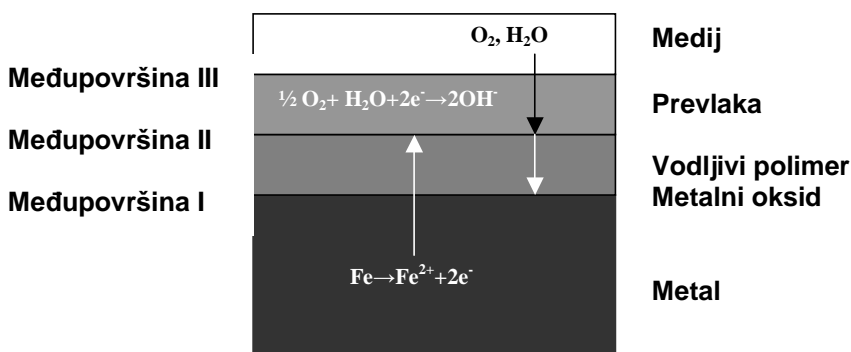
#### 5.4.1 Kočenje brzine difuzije iona

Ovaj mehanizam zaštite od korozije odnosi se na koroziju željeza na granici zrna uz nastajanje  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  oksidnih slojeva. Korozija željeza javlja se na međupovršini  $Fe/Fe_3O_4$  difuzijom vode kroz porozni oksid (pore veličine nanometra).  $Fe^{2+}$  ioni difundiraju prema gore kroz sloj oksida uz granicu zrna ili preskakajući šupljine. Na međupovršini između oksida  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$ ,  $Fe^{2+}$  ioni reagiraju s  $O^{2-}$  ionima ili s vodom koja je difundirala kroz  $Fe_2O_3$  oksid kako bi sudjelovala uglavnom u stvaranju  $Fe_3O_4$ .

U slučaju prevlačenja željezne površine vodljivim polimerom, elektroni metala donirani su najnižoj popunjenoj molekularnoj orbitali polimera, čime je dobivena pozitivno nabijena metalna površina. Kako je  $Fe_3O_4$  polumetal vodljivosti  $10^2$  S/cm, a  $Fe_2O_3$  je poluvodič, naboj se prije stvara na međupovršini  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  nego na međupovršini  $Fe/Fe_3O_4$ . Manjak elektrona  $Fe_3O_4$  sloja promijenit će njegov kemijski potencijal na način da će otežati (daljnju) oksidaciju željeznih iona, a posljedica toga je da su željezni ispitnici postojaniji prema koroziji. Nabijeni sloj dakle inhibira difuziju  $Fe^{2+}$  i  $O^{2-}$  iona, što usporava koroziju [45].

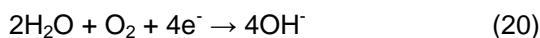
### 5.4.2 Pomicanje elektrokemijske međupovršine

Ovaj mehanizam zaštite od korozije posredstvom vodljivih polimera zasniva se na pomicanju elektroaktivne međupovršine s međupovršine I. metal/otopina na polimer/otopina međupovršinu II., čime se mijenja pasivno stanje metala. Mehanizam je prikazan slikom 39, prema kojem gradijent koncentracije  $O_2$  uz sloj vodljivog polimera i elektronska vodljivost prevlake vodljivog polimera potiče katodne reakcije na međupovršini II. prije nego na međupovršini I. Ova raspodijela anodnih i katodnih reakcija sprečava povećanje pH na metalnoj površini i tako održava okside  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stabilnim.



**Slika 39.** Mehanizam razdvajanja anodnih i katodnih mjesta reakcija [46]

Povećanje otpora kidanju katodnih veza željeza prekrivenog vodljivim polimerima zasniva se na sličnom mehanizmu. Do kidanja katodnih veza prevlake dolazi uslijed pojave katodne redukcije  $O_2$  na međupovršini polimer/metal, uzrokujući lokalno povećanje pH vrijednosti (jednadžba 20).



Pojavom ove reakcije na rubovima ogrebotine, namjerno unesene u površinu, dolazi do povećanja pH vrijednosti što smanjuje adheziju između polimera i metala, te dolazi do kidanja veza. Električki vodljivi polimeri mogu ublažiti odvijanje ovog procesa poticanjem katodne reakcije na svojoj površini u odnosu na međupovršinu metal/polimer. Vodljivi polimer djeluje kao elektrokatalizator koji se prvo reducira (jednadžba 21).



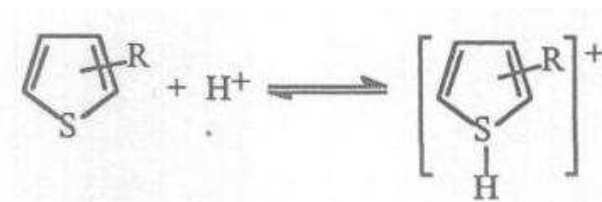
a zatim se reoksidira, čime je sveukupna katodna reakcija dana jednadžbom 21, gdje je  $m = 4$ .

### 5.5 Mehanizam inhibicije tiofena

Među inhibitorima tiofena, zamjena jednog vodikovog atoma na prstenu tiofena bilo kojim supstituendom, bez obzira na elektrofilni ili nukleofilni karakter, povećava se inhibitorska efikasnost i utječe i na katodne i na anodne procese. Uvođenjem, dakle, nukleofilne (doniranje elektrona) zamjene povećava se gustoća  $\pi$  elektrona u tiofenskom prstenu i poboljšava sposobnost inhibitorske zaštite. To znači da je u slučaju tiofenskih derivata s nukleofilnim zamjenama mjerodavni faktor u molekuli gustoća  $\pi$  elektrona koja određuje zaštitnu sposobnost supstance.

Pokazano je da se molekule inhibitora na površini metala adsorbiraju na međupovršini metal/elektrolit posredstvom međudjelovanja  $\pi$  elektrona iz tiofenskog prstena s metalnim atomom površine, a utjecaj inhibitora na anodni dio Tafelove krivulje je izraženiji [46]. To znači da su anodna mjesta privilegirana mjesta za reakciju s tiofenskim inhibitorima.

Nasuprot tomu tiofenski derivati s elektrofilnim zamjenama (oduzimanje elektrona) imaju manju gustoću  $\pi$  elektrona u prstenu, ali veću sposobnost zaštite od samog tiofena. Ovo se može objasniti ravnotežom tiofena sa svojim protoniranim oblikom (slika 40) u jako kiseljoj otopini.



**Slika 40.** Tiofen u protoniranom obliku u jako kiseljoj otopini [46]

Uvođenjem zamjene koja oduzima elektron, R, povećava se pozitivni naboj kationskog oblika čime se poboljšava njegova adsorpcija na metale bogate elektronima zahvaljujući pojačanom Coulombovom međudjelovanju.

Uvođenje jakih polarnih zamjena vodi do povećanja dipolnog momenta molekule. Povećanje dipolnog momenta supstance povezano je i s povećanjem sposobnosti zaštite. Sva istraživanja tiofenskih derivata pokazala su da utječu i na anodne i na katodne procese [46].

## 6 EKSPERIMENTALNE METODE

### 6.1 Mjerenje kontaktnog kuta kvašenja

Prilikom provođenja postupka karakterizacije površine uzoraka na koje su naneseni monoslojevi različite strukture, postupak mjerenja kontaktnog kuta kvašenja pokazao se kao najjednostavnija i najbrža metoda. Ovim postupkom mjerenja određuje se struktura nanesenog samoorganizirajućeg monosloja na način da se promatra autofobično ponašanje površine, kao posljedice hidrofobnih završnih grupa [47]. Pri tome je to i prvi znak da je nanošenje monosloja proteklo uspješno. Dobiveni rezultati mjerenja ovisni su o nekoliko presudnih faktora:

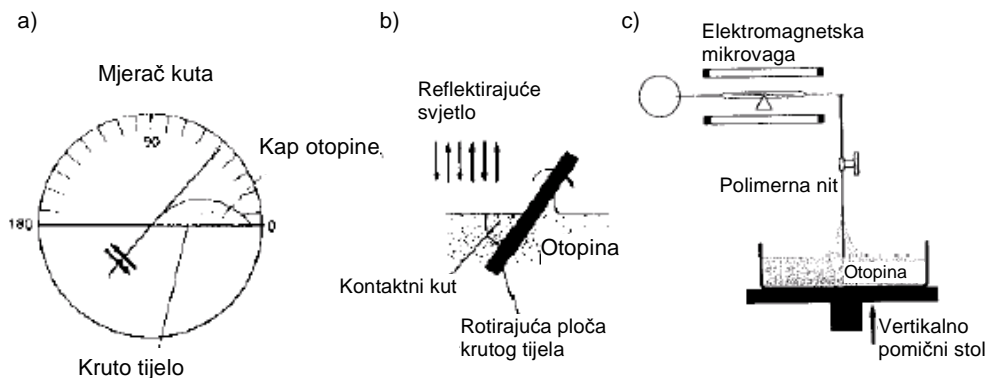
- stanju površine supstrata,
- strukturi primijenjenog monosloja,
- načinu mjerenja.

#### 6.1.1 Metode mjerenja kontaktnog kuta

Postoje tri osnovne metode mjerenja kontaktnog kuta i napetosti površine, koji se primjenjuju ovisno o podlozi i tekućini koja se mjeri. Metoda položene kapljice (slika 41a) određuje stanje površine krutog tijela. Izvodi se jednostavnim nanošenjem kapljice odgovarajuće tekućine na kruto tijelo (supstrat) koje se promatra. Metoda vibrirajuće ploče zasniva se na ploči koja ima sposobnost rotacije i uronjena je u medij. Ploča je konstantno osvijetljena, a svjetlosni snop se reflektira tek kada je linija kvašenja slobodna (slika 41b). Wilhelmy metoda mjeri masu tekućine koja je zaostala na uronjenoj niti, koja se polako izvlači iz promatrane tekućine (slika 41c).

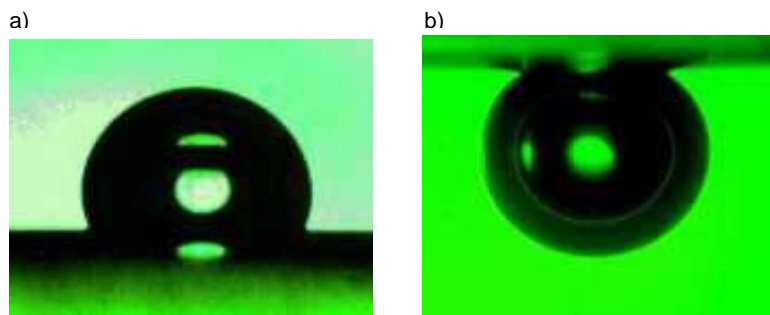
Metoda položene kapljice je najjednostavnija i najšire prihvaćena, te će u nastavku teksta biti detaljnije opisana zajedno sa svojim varijacijama.

Kontaktni kut između tekućine i krutog tijela mjera je energetskog međudjelovanja između tog krutog tijela



**Slika 41.** a) Metoda položene kapljice; b) Metoda vibrirajuće ploče; c) Wilhelmy metoda

i tekućine, a određuje se najčešće metodom položene kapljice (slika 42a). Postoji još i metoda zarobljene kapljice (slika 42b), što je samo jedna od varijacija prethodne metode, a koja je prikladna za materijale koji moraju održavati vlažnu površinu, kao npr. biološki uzorci ili membrane.



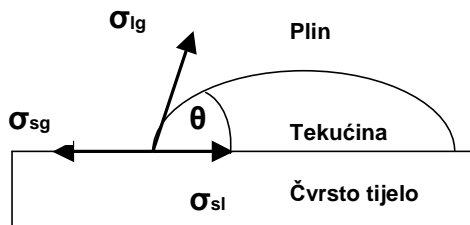
**Slika 42.** a) Metoda položene kapljice (voda na polipropilenu); b) Metoda zarobljene kapljice (zrak pod vodom na polipropilenu)

Mjerenje se provodi na način da se u točku koja dijeli tri faze polaže tangenta, čiji se kut prema čvrstom tijelu definira kao kontaktni kut. Alternativno je moguće kontaktni kut odrediti, na osnovu konture kapljice, različitim računskim postupcima (npr. Young-Laplace-ova jednadžba) (slika 43). Young-ova jednadžba (trokut sila), (jednadžba 22) definira površinske napetosti triju faza:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos\theta \quad (22)$$

A iz jednadžbe (22) proizlazi napetost kvašenja  $\sigma^B$ , koja predstavlja razliku između površinske i granične napetosti (jednadžba 23).

$$\sigma^B = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos\theta \quad (23)$$



**Slika 43.** Način određivanja kontaktnog kuta i komponenti napetosti površine

Za male kapljice (do otprilike 2 mm promjera), može se pretpostaviti kuglasti oblik kapljice, na osnovu kojeg se tada može proračunati kontaktni kut.

Da bi se izbjegli nesporazumi oko dobivenih rezultata, bitno je naglasiti da postoje dva načina izvođenja mjerenja kontaktnog kuta metodom položene kapljice.

U prvom načinu se pri povećanju kapljice vode na površini krutog tijela mjeri kut napredovanja, koji je najčešće veći od kuta povlačenja, koji se dobije mjerenjem prilikom smanjivanja kapljice. Razlika između kuta napredovanja i kuta povlačenja naziva se histerezom kontaktnog kuta. Njena veličina ovisi o hrapavosti, morfologiji i kemijskoj homogenosti površine krutog tijela, kao i o molekularnim procesima reorganizacije na graničnoj površini.

Prilikom napredovanja kapljice promatra se maksimalni tupi kontaktni kut uz ograničenje da kapljica napreduje kvazistatički preko nepokretne površine. Pod ovim uvjetima kapljica nema unutrašnje energije za svladavanje bilo kako male kinetičke barijere koja može spriječiti njezino napredovanje. U praksi, vibracije i konačna brzina kojom kapljica napreduje preko površine rezultiraju očitanim kutem koji je između maksimalnog napredujućeg kontaktnog kuta i kontaktnog kuta u ravnoteži.

Pojam histereze, koji se odnosi na ponovljivost mjerenja predstavlja razliku između najmanjeg šiljastog i najvećeg tupog kuta izmjenjenog na promatranj površini. U formuli (24) sa (r) se označava šiljasti kut, a sa (a) tupi kut:

$$\text{Histereza} = \cos\theta_{r,\min} - \cos\theta_{a,\max} \quad (24)$$

I tupi kut (volumen kapljice se povećava) i šiljasti kut (volumen kapljice se smanjuje) su bitni za ispitivanja, jer katkada histereza kontaktnih kutova ukazuje na stupanj debljine monosloja.

Histereza vrijednosti 0,1 – 0,15 je relativno mala i ne ovisi u velikoj mjeri o polaritetu završne grupe, za razliku od kontaminiranih površina i slučajeva monoslojeva kod kojih je polarna grupa ukopana ispod površine, kada raste i vrijednost histereze.

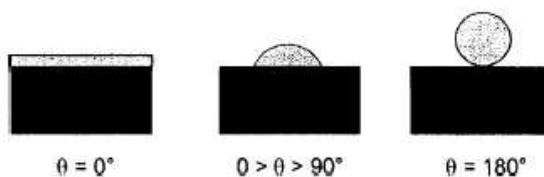
Histereza je općenito najveća za polarne, heterogene ili hrapave površine i za polarne kontaktne tekućine, a najmanja je za glatke, uniformne, nepolarne površine i nepolarne tekućine.

Drugi način koji se češće koristi daje nešto niže vrijednosti očitanih kuteva, ali mu je prednost veća ponovljivost. Ovim načinom formira se kapljica točno određenog volumena, reda veličine mikrolitre, na kraju hidrofobne igle, te se zajedno s njom spusti do površine horizontalno postavljene podloge. Kako se igla odiže od površine, kapljica se sama odvaja od vrha igle i napreduje preko površine. Kinetička energija kapljice omogućuje joj prevladavanje prepreke male energije, što možda ne bi bilo moguće samim vibracionim smetnjama. Za vodu na metilnoj površini ( $-\text{CH}_3$ ) pomoću ove metode postižu se vrijednosti kontaktnog kuta za otprilike  $2^\circ$  niže nego prvom metodom.

Ovakvo razgraničenje metoda mjerenja je bitno da bi se omogućila usporeba rezultata dobivenih na različitim sistemima i u različitim laboratorijima.

### 6.1.2 Ovisnost kontaktnog kuta o karakteru površine

Stanje površine određuje se s obzirom na njenu polarnost, homogenost i hrapavost. Sve te tri veličine imaju odlučujući utjecaj na izmjerene vrijednosti kuta kvašenja, kao i na ponovljivost mjerenja. Na slici 44. prikazana su tri granična slučaja kvašenja površine ovisna o tim veličinama.



**Slika 44.** a) stvaranje filma; b) djelomično kvašenje; c) potpuna hidrofobnost



$\theta < 90^\circ$  ( $\cos \theta > 0$ ) pozitivni napon kvašenja (čvrsto tijelo je skvašeno)

$\theta > 90^\circ$  ( $\cos \theta < 0$ ) negativni napon kvašenja (nepotpuno kvašenje)

$\theta = 180^\circ$  potpuna odsutnost kvašenja

$\theta = 0$  potpuno kvašenje

Prema tome, kontaktni kut je veličina koja je ovisna i o najmanjim promjenama površine, što će pokazati sljedeći primjer:

Površina fluorpolimerne folije (FEP) je u jednom slučaju oksidirana bez da joj je promijenjena topografija, a u drugom slučaju joj je povećana hrapavost bez da joj je promijenjen kemijski sastav.

Na glatkoj FEP površini kapljica vode ima kontaktni kut od  $110^\circ$  i na osnovu toga zaključujemo da se radi o hidrofobnom materijalu (slika 45a).

Oksidiramo li površinu plazma postupkom, kontaktni kut se smanjuje ( $87^\circ$ ), što znači da je kvašenje bolje (slika 45b).

Kada je površini povećana hrapavost, bez da joj je promijenjen kemijski sastav, kontaktni kut je značajno porastao na  $150^\circ$ . Ovo slabo kvašenje hrapavih površina hidrofobnih materijala naziva se još i Lotosovim efektom (slika 45c).



a) Voda na netretiranoj FEP foliji ( $110^\circ$ )

b) Voda na oksidiranoj FEP foliji ( $87^\circ$ )

c) Voda na hrapavoj FEP foliji ( $150^\circ$ )

**Slika 45.** Ovisnost kontaktnog kuta o stanju površine

Kao što je već spomenuto hrapavost površine također može utjecati na usporedbu rezultata izmjerenih kontaktnih kuteva. Na osnovi jednostavnih termodinamičkih zakona za kemijski homogene površine, postoji zavisnost između očitano g kuta  $\theta$  i stvarnog kuta  $\theta_{\text{stvarni}}$  preko faktora hrapavosti  $r$ , na ravnoj površini [48].

$$\cos\theta = r \cos\theta_{\text{stvarni}} \quad (25)$$

Prema tome, u odsutnosti metastabilnog stanja, hrapavost bi povećavala očitane kuteve koji su veći od  $90^\circ$  i smanjivala one koji su manji od  $90^\circ$ . Općenito, glatka površina smanjuje histerezu rezultata mjerenja.

### 6.1.3 Struktura monosloja

Prilikom stvaranja samoorganiziranog monosloja prijanjajuća grupa ima zadatak vezanja na pasiviranu površinu supstrata. Na prijanjajuću grupu veže se alkilni lanac koji može završavati ili metilnom ( $-\text{CH}_3$ ) ili metilenskom ( $=\text{CH}_2$ ) grupom, ili pak funkcionalnom grupom koja sa sobom donosi i određena svojstva.

U slučajevima kada su alkilni lanci gusto složeni i imaju visok stupanj orijentacije, govorimo o homogenom monosloju. Ovakvi monoslojevi stvaraju površinu koja efektivno izlaže samo završne grupe lanca okolini, te na taj način određuju i svojstva površine. Ovakve površine pokazuju izrazito karakteristična svojstva kvašenja.

Najveće vrijednosti kuta kvašenja zabilježene su pri kontaktu vode i alkilnih monoslojeva s  $-\text{CF}_3$  završnim grupama, dok površine sačinjene od metilnih ( $-\text{CH}_3$ ) grupa daju veće kontaktne kuteve od onih koje sadrže metilenske ( $=\text{CH}_2$ ) grupe. Ovako visoke vrijednosti kontaktnih kuteva kvašenja jednim dijelom su dokaz da su lanci monosloja dobro orijentirani tako da je samo završna grupa lanca u kontaktu s okolnom tekućinom. Objašnjenje za to je da gusto složena metilna površina maksimizira bočno Van der Waalsovo međudjelovanje, minimizira područje izložene površine i prema tome minimizira dodatno međudjelovanje između monosloja i kontaktne tekućine. Ako je gustoća slaganja metilne grupe na međupovršini manja, broj izloženih metilenskih grupa raste i bočno međudjelovanje se smanjuje. Kao posljedica raste slobodna energija površine, a kontaktni kut opada. Usprkos teškoćama pri usporedbi kontaktnih kuteva na različitim površinama, stvarne vrijednosti kontaktnih kuteva koje čini voda na površini sačinjenoj od završnih metilnih grupa s ugljikovodičnim lancima nalaze se u području između  $110 - 115^\circ$ , s tim da točna vrijednost zavisi o gustoći slaganja i orijentaciji metilnih grupa na međupovršini.

Monoslojevi sa završnom grupom (OH, COOH) posjeduju izrazito polarna, tj. drugim riječima hidrofилna svojstva i u tim slučajevima dolazi do potpunog kvašenja vodom (kontaktni kut je nula), što znači da se kombiniranjem završnih grupa stvaraju tipovi

hidrofilnih i hidrofobnih samoorganiziranih monoslojeva. Za tupe kontaktne kuteve kvašenja postoje i usporedbene tablice (šiljasti kutevi su teže reproducibilni) kao funkcija završne funkcionalne grupe i kontaktne tekućine (tablica 1).

**Tablica 1.** Kontaktni kutevi kvašenja za različite tipove monoslojeva [49]

Naneseni monosloj	Kontaktni kut izmjeren kapljicom vode
$\text{HS}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	116;118
$\text{SC}_{17}\text{CH}_3$	112;114
$\text{SC}_{17}\text{CH}=\text{CH}_2$	107
$\text{SC}_{11}\text{Br}$	83
$\text{SC}_{11}\text{Cl}$	83
$\text{SC}_{11}\text{OCH}_3$	74;85
$\text{SC}_{10}\text{COOCH}_3$	67;74
$\text{SC}_{11}\text{CN}$	63
$\text{SC}_{10}\text{CONH}_2$	0
$\text{SC}_{15}\text{COOH}$	0
$\text{SC}_{11}\text{OH}$	0
$\text{SC}_{11}\text{NH}_2$	64

Kinetika adsorpcije tiola može se također pratiti uz pomoć kontaktnog kuta kvašenja primjerene osjetljivosti. Inicijalna brza adsorpcija traje nekoliko sekundi kada otopina za nanošenje sadrži milimolarnu koncentraciju tiola. Veoma spore promjene kuta kvašenja primijećene su kao funkcija dužine uranjanja u nekoliko sljedećih sati, što sugerira sporo organiziranje monosloja. Sporo povećanje kontaktnog kuta kvašenja vodom primijećeno je i kod monoslojeva s visokim sadržajem OH završnih grupa, nakon vađenja uzorka iz otopine za nanošenje. Ove promjene sugeriraju reorganizaciju strukture površine, te adsorpciju nečistoća iz zraka.

Dužina alkilnog lanca također ima veliki utjecaj na kontaktni kut kvašenja. Tako npr. dužina lanca n-alkiltiola za  $n > 10$ , tupi kontaktni kut  $\theta_a$  mjereno s  $\text{H}_2\text{O}$  iznosi 111 – 114°, dok je za kraće lance kontaktni kut bio znatno manji. Ove zakonitosti temelje se na pretpostavci da mjerna tekućina kod kraćih lanaca “osjeća” podlogu uslijed veće blizine ili uslijed povećanog nereda monosloja kratkih lanaca u izlaganju

metilenskih grupa površini. Treba naglasiti da kako se dužina ugljikovodičnih lanaca smanjuje, neredi unutar strukture monosloja rastu uslijed interakcija između završnih grupa. Razlog za ovakva objašnjenja nalazimo u malim kontaktnim kutevima izmjerenim na djelomično formiranim monoslojevima, te na monoslojevima gdje je namjerno unešena greška u površinu.

Modificiranje završnih funkcionalnih grupa omogućuje veliku slobodu u mijenjanju svojstava kvašenja monosloja, a usporedba dva ili više adsorbata uvelike je olakšana jednostavnim testiranjem sposobnosti kvašenja površine. Prilikom modificiranja površine na funkcionalne grupe postavljaju se tri ograničenja:

- da nisu velika konkurencija prianjajućoj grupi kao glavnoj grupi za vezanje na površinu supstrata,
- da ne ulaze u reakcije s prianjajućom grupom,
- da nisu preveliki čime bi ugrozili gusto slaganje ugljikovodičnih lanaca.

### 6.2. Elektrokemijska mjerenja

#### 6.2.1 Mjerenje potencijala

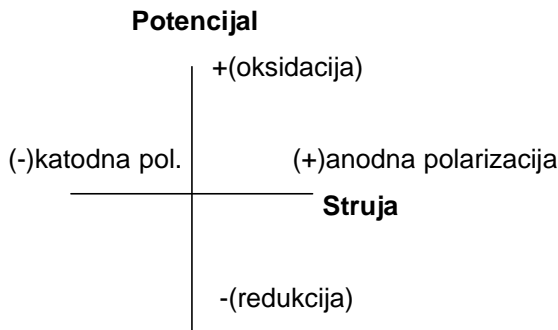
Mjerenja potencijala elektrode u vodenim otopinama pri „otvorenom strujnom krugu“ se često koriste prilikom istraživanja korozije. Ta mjerenja sastoje se od mjerenja potencijala korodiranog metala u odnosu na referentnu elektrodu, za koju se najčešće koristi zasićena kalomelova ili srebro - srebrokloridna elektroda.

Postoje i određeni problemi koji se odnose na upotrebu oznaka i nomenklaturu potencijala elektrode. "Europska konvencija" prihvaćena od Elektrokemijskog društva dodjeljuje metalima plemenitijim od standardne vodikove elektrode (SVE) pozitivni (+) potencijal i oni se priključuju na pozitivni priključak ćelije. Isto tako manje plemeniti metali od (SVE) imaju predznak (-) (slika 46).

Oznaka potencijala elektrode u odnosu na (SVE) odgovara polaritetu određenom istosmjernim potenciometrom. Metal "A" ima pozitivniji potencijal, tj. više je katodan nego metal "B". Sparimo li metale "A" i "B", od kojih je metal "A" plemenitiji od metala "B", metal "A" se u tom slučaju koristi kao katoda (nekorodirajuća elektroda), a metal "B" je u tom slučaju anoda (korodirajuća elektroda).

Kada je metal uronjen u otopinu na površini metala uspostavlja se stacionarno stanje elektrokemijskih reakcija karakterističnih za tu međupovršinu metal/otopina uzrokujući potencijal, poznat kao korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) ili potencijal otvorenog kruga (mjeri se voltima). Ovaj potencijal oscilira vremenom, ali nakon određenog vremena poprima više-manje stabilnu vrijednost. Ova vrijednost tada predstavlja srednju vrijednost svih lokalnih anoda i katoda na površini metala i upućuje na ravnomjerni korozijski proces. Sustav se tada nalazi u stacionarnom stanju tj. reakcije oksidacije i redukcije odvijaju se jednakom brzinom. Kako je korozijski potencijal određen specifičnim kemijskim sastavom otopine, tako on postaje i karakteristikom tog sustava.

Potencijali pozitivniji od  $E_{kor}$  ubrzavaju oksidaciju, a nastala struja naziva se anodnom i prikazana je pozitivnim polaritetom. Potencijali koji su pak negativniji od  $E_{kor}$  ubrzavaju redukciju, a nastala struja naziva se katodnom i prikazana je negativnim polaritetom (slika 46). Na slici 47. prikazan je mjerni uređaj za snimanje struja-potencijal karakteristike (polarizacijskih krivulja).



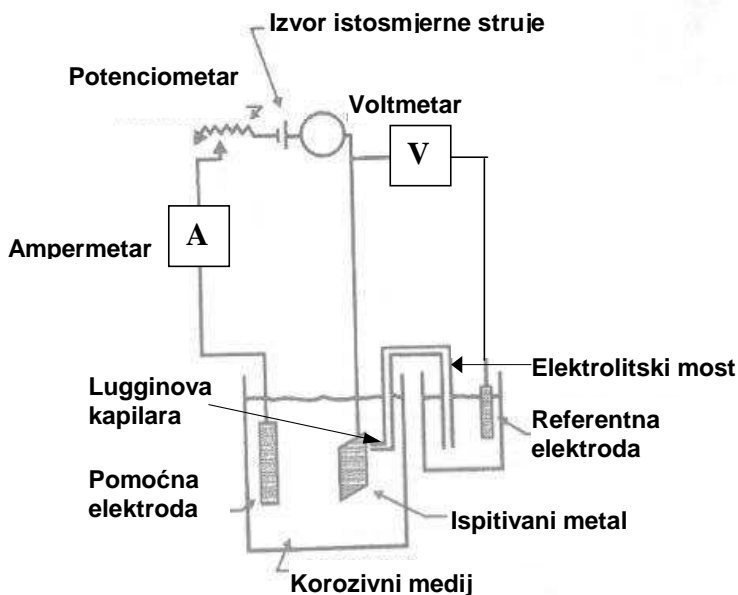
**Slika 46.** Prikaz dijagrama struja-napon prema Europskoj konvenciji [50]

### 6.2.2 Polarizacijska mjerenja

Potencijal elektrode korodirajućeg metala ( $E_{kor}$ ) predstavlja miješani potencijal lokalnih ćelija (lokalnih anoda i lokalnih katoda) i upućuje na polarizacijsko ponašanje anoda nezavisno od polarizacijskog ponašanja katoda, i obrnuto, ali samo kvalitativno. Zbog ovoga, a i zbog činjenice da je direktno mjerenje polarizacije anoda

i katoda praktički nemoguće, anodno i katodno ponašanje korodirajućeg metala proučava se na način da se metal učini katodnim ili anodnim u odnosu na pomoćnu elektrodu uz primjenu vanjskog izvora struje. Korozijski potencijal ( $E_{kor}$ ) se ne može direktno mjeriti, jer svi uređaji za mjerenje napona mjere razliku potencijala, tj.  $E_{kor}$  se može usporediti s potencijalom poznatog referentnog sustava i tako se može indirektno izmjeriti. Najčešće upotrebljavani referentni sustav je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), koja je na +254 mV u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SVE) koja predstavlja referentni potencijal.

Na ovaj način cijela površina metala može postati anodom ili katodom elektrolitske ćelije. Korozijska gustoća struje metala obično se kreće u rasponu od 10 do 100 mA/cm<sup>2</sup>. Potencijal metala, uz korištenje vanjskog izvora struje, mjeri se u odnosu na referentnu elektrodu. Dijagram potencijal – gustoća struje prikazuje polarizacijsku krivulju metala. Slika 47 shematski prikazuje tipičan mjerni uređaj potreban za istraživanje polarizacije [51].



**Slika 47.** Mjerni uređaj za elektrodni sustav za mjerenje struja-potencijal karakteristike

Potencijal i struja su dvije osnovne veličine bilo kojeg elektrokemijskog mjerenja kada se one ili mjere ili kontroliraju. Potencijal može biti rezultat prirodnih, elektrokemijskih

reakcija u sustavu i tada govorimo o  $E_{kor}$ , ili može biti narinut odgovarajućim elektrokemijskim uređajima i tada govorimo o polarizaciji. Polarizacija simulira, ali isto tako i potiče reakcije oksidacije i redukcije na površini uzorka. Sustavnom polarizacijom i mjerenjem nastale struje moguće je odrediti vrijednosti  $I_{oks}$  ili  $I_{red}$  pri  $E_{kor}$ , a na ovaj način dobivaju se krivulje polarizacije struja - napon. Ova se struja naziva korozijskom strujom ili  $I_{kor}$  i direktno je povezana s brzinom korozije. Na ovaj način moguće je ubrzati pasivaciju (anodno), piting i druge procese do kojih dolazi u ovim sistemima.

Korozijska ćelija koja se koristi za tipična elektrokemijska mjerenja korozije sastoji se od metalnog uzorka (uobičajeni naziv je radna elektroda), te otopine u kojoj se uzorak ispituje. Referentna elektroda je u kontaktu s otopinom preko Lugginove kapilare, tj cjevčice ispunjene s otopinom, koja osigurava optimalno pozicioniranje referentne elektrode. I na kraju protuelektroda ili pomoćna elektroda (platina, grafit) osigurava protok struje kroz radnu elektrodu za vrijeme ispitivanja.

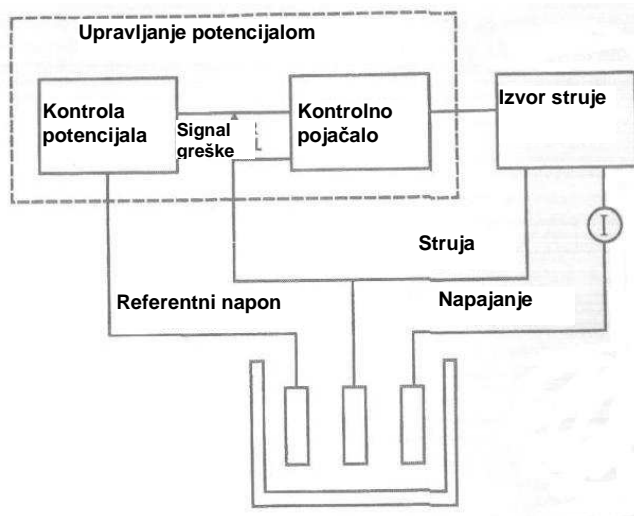
### 6.2.3 Potenciostat

Polarizacijske krivulje dobivaju se potenciostatski ili galvanostatski. Potenciostat je električni uređaj koji održava potencijal elektrode konstantnim na bilo kojoj željenoj vrijednosti. Tri osnovna dijela od kojih se sastoji potencioostat su: kontrola potencijala, kontrolno pojačalo i izvor struje. Tri električna izvoda spajaju se na tri elektrode u elektrolitskoj otopini. Izmjerena greška između referentne i ispitivane elektrode u obliku signala šalje se kontrolnom pojačalu.

U dijelu za kontrolu potencijala nalazi se senzor pogreške napona koji je spojen na izvor struje. Ustanovi li se razlika između trenutnog potencijala elektrode i zadanog potencijala, senzor šalje signal izvoru energije za povećavanje ili smanjivanje narinute struje kako bi se greška ispravila. Slika 48 prikazuje blok dijagram potencioostata.

Potenciostat ima dvije važne funkcije:

- (1) kontrolira razliku potencijala između referentne elektrode i radne elektrode, tj. pomoću njega ostvarujemo željeni narinuti napon;
- (2) mjeri struju između radne elektrode i protuelektrode, tj. ukupnu struju elektrokemijske reakcije.



**Slika 48.** Blok dijagram potenciostata

Pomoću potenciostata te se vrijednosti bilježe na računalo i ostaju pohranjene za daljnju analizu. Potenciostatom je moguće narinuti konstantno promjenjivi potencijal na radnu elektrodu i to u rasponu od inicijalnog do željenog potencijala. Brzina kojom se potencijal mijenja naziva se brzina promjene potencijala, koja se obično kreće unutar vrijednosti 0,1 mV/s do 10 mV/s. Većina korozijskih mjerenja uključuje promjenu potencijala radne elektrode, te mjerenje dobivene struje i tada govorimo o potenciodinamičkoj promjeni potencijala. Katkada je međutim korisno održavati konstantni potencijal da bi se dobio dijagram dobivene struje kao funkcije vremena. U tom slučaju radi se o potenciostatskom mjerenju. Isto je tako ponekad potrebno kontrolirati struju radne elektrode, te mjeriti dobiveni potencijal. Ako se struja mijenja mjerenje se naziva galvanodinamičkom promjenom potencijala, a ako se vrijednost narinute struje održava konstantnom i ako dobijemo dijagram potencijala u ovisnosti o vremenu tada mjerenje nazivamo galvanostatskim. Iz ovoga zaključujemo da potenciostati isto tako mogu raditi kao galvanostati kada je to potrebno.

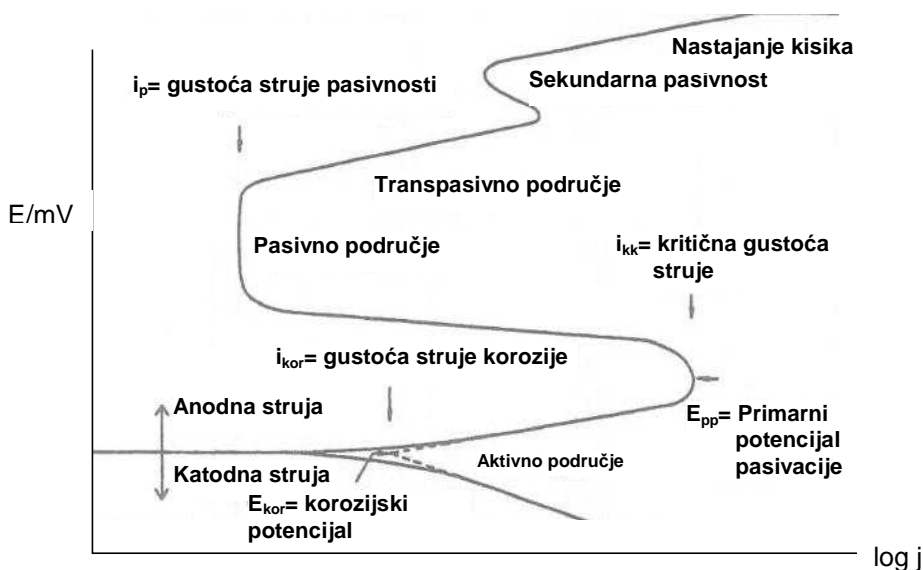
#### 6.2.4 Potenciodinamička anodna polarizacija

Potenciodinamička tehnika koristi se za određivanje pasivacijskog ponašanja metala ili legure u različitim kemijskim sustavima. Za vrijeme potenciodinamičkog mjerenja



na površini metala može doći do nekoliko kemijskih reakcija, pri čemu se anodne struje mogu mjenjati i za nekoliko redova veličina. Općenitom analizom potenciodinamičke anodne krivulje polarizacije razlikuju se potencijali pasivnog, transpasivnog područja, te zone repasivacije. Odnos između korozijske struje i korozijskog potencijala služi za određivanje stabilnosti pasivacije. Iz ove krivulje moguće je utvrditi i da li pasiviranje nastaje spontano ili je potrebna polarizacija kako bi se aktivirali procesi pasivacije, te da li elektrodni sustav može inducirati spontani prijelaz iz pasivnog u aktivno stanje.

Stupanj pasivacije, te stabilnost pasivnog filma moguće je procijeniti mjerenjem struje u pasivnom području i potencijala transpasivnog područja. Potenciodinamičku promjenu potencijala potrebno je provoditi dovoljno sporo kako bi se osiguralo stacionarno stanje površine. Detaljan opis eksperimenta i zakonitosti koje ga prate opisan je u ASTM Normi G3, 1995. 1, 03.02. Slika 49 prikazuje hipotetičke krivulje katodne i anodne polarizacije za materijal koji pokazuje izrazita pasivna svojstva. Dobiveni dijagram predstavlja narinuti potencijal u zavisnosti od logaritma izmjerene struje.



**Slika 49.** Potenciodinamički dijagram anodne polarizacije [51]

Potenciodinamička anodna promjena potencijala počinje obično od ( $E_{kor}$ ), a promjena potencijala je u pozitivnom smjeru i to najčešće do potencijala koji je sposoban oksidirati metal. Kao konačni potencijal obično se određuje +4 V prema ( $E_{kor}$ ), dok se

brzina promjene potencijala kreće od 0,1 mV/s pa do 5 mV/s, međutim pouzdaniji se rezultati dobivaju manjim brzinama.

### 6.2.5 Ciklička polarizacija

Osnove cikličke polarizacije slične su onima cikličke voltamperetrije (CV). Tehnika cikličke polarizacije koristi se za kvalitativno mjerenje sklonosti rupičastoj koroziji (pittingu) metalnih uzoraka (npr. nehrđajućeg željeza) u korozivnoj okolini, ali i za postizanje polimerizacije monomera nanešenih na odgovarajući supstrat uz više ponovljenih ciklusa (CV). ASTM standard G61, 1995. 1, 03.02, opisuje ekperimentalnu proceduru koja se koristi za provođenje ovog postupka.

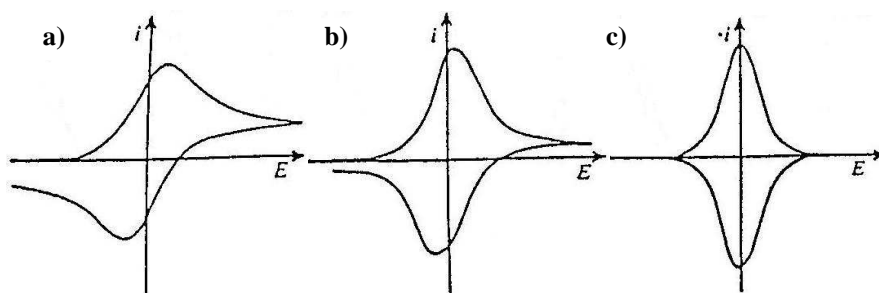
Promjena potencijala kreće od potencijala u blizini ( $E_{kor}$ ) u smjeru anode. Kada dođe do naglog povećanja mjerene struje ili kada struja dostigne određenu vrijednost, smjer promjene potencijala se mijenja u smjeru katode.

Ciklička voltametrija široko se primjenjuje za kvalitativna ispitivanja redoks ponašanja elektrovodljivih polimera nanesenih na površinu. Ova metoda osigurava kompletan pregled elektrokemijskih svojstava filma elektrovodljivih polimera u zavisnosti o specifičnim uvjetima eksperimenta (brzina promjene potencijala, sastav otopine, pH, temperature, debljine sloja, itd.). Tehnika je jednostavna, elektroda se opterećuje potencijalom s trokutastim oblikom vala, a promatra se rezultirajuća struja, kao odgovor na te promjene. Strujna reakcija ima karakterističan oblik s vrhovima koji su smješteni ovisno o termodinamici procesa koji ih uzrokuju.

Vjerovatno najvažniji faktor koji se mora uzeti u obzir prilikom analize voltametrijskih krivulja je vremenski okvir eksperimenta. Integrirani voltametrijski naboj između krivulja može se iskoristiti za procjenu aktivne površine, tj. količine elektroaktivnih tvari u polimernom filmu. Ovaj postupak je ispravan samo ako cijeli film podliježe procesima oksidacije ili redukcije za vrijeme voltametrijskog ciklusa. Ovaj tip mjerenja mora se izvesti uz male brzine promjene potencijala, što se često označava i kao ograničenje površine. Ako cijeli film ne sudjeluje u redoks procesima za vrijeme eksperimenta, zbog nepotpunog prolaska naboja kroz film, tada i snimljeni naboj neće dati pravi prikaz aktivne površine. U ovakvim slučajevima, voltametrijski naboj se mijenja s brzinom promjene potencijala. Što je brzina promjene potencijala manja,

potrebno je više vremena za redoks procese, ali je veći i udio filma koji sudjeluje u reakcijama.

Oblik voltametrijske krivulje vrlo je koristan za određivanje udjela koncentracije polimerizacije u polimernom filmu. Promjena vrha struje s brzinom promjene potencijala također daje bitne informacije. Kada je difuzijski transport unutar filma faktor koji ograničava brzinu (kada se sloj nastao iscrpljivanjem uslijed redoks reakcija unutar filma ne širi na sučelje sloj/elektrolit), tada voltametrijska krivulja poprima karakteristični difuzijski završetak kod struje, pri potencijalima koji slijede vrh krivulje ili drugim riječima voltametrijski vrh postaje asimetričan (slika 50). Ovi slučajevi mogući su kod debelih filmova ili pri velikim brzinama promjene potencijala. Nadalje, vrh struje mijenja se s kvadratnim korijenom brzine promjene potencijala, ako difuzijski transport ograničava brzinu promjene potencijala. U slučaju kada ne postoji difuzijskog ograničenja unutar filma (sloj nastao iscrpljivanjem širi se do površine filma za vrijeme mjerenja), strujni vrh mijenja se linearno s brzinom promjene potencijala, a oblik vrha poprima karakterističan simetričan oblik zvona. Na slici 50 prikazani su tipovi voltametrijskih ponašanja dobivenih mjerenjima elektroaktivnih polimernih filmova.



**Slika 50.** Shematski prikaz voltametrijskog ponašanja kod elektroaktivnih polimernih filmova: (a) debeli filmovi / velika brzina promjene potencijala, otežani protok naboja uzrokuje kvazi difuzijsku prirodu (b) srednja situacija s obzirom na debljinu sloja i brzinu promjene potencijala, prisutni efekti koncentracijske polarizacije; (c) debeli film / mala brzina promjene potencijala, nema koncentracijske polarizacije redoks mjesta u filmu [35].



## 7. EKSPERIMENTALNI RAD I RASPRAVA

### 7.1 Stvaranje SOM-a na željezu sa supstituiranom heksan fosfonskom kiselinom

Zadnjih godina se učestalo opisivalo u literaturi stvaranje stabilnog SOM-a fosfonske kiseline na predobrađenom željezu [12-15, 44]. Postupak prevlačenja, shematski prikazan na slikama 1 - 4 sastoji se od jednostavnog uranjanja supstrata u otopinu u kojoj se nalaze monomeri tiofenske i bitiofenske fosfonske kiseline (slike 62 i 63), koji se adsorpcijom i adhezijom prijanjajućih grupa nanose na predobrađeni željezni supstrat. Pri tome se polazi od pretpostavke da se prijanjajuća grupa fosfonske kiseline ne veže direktno na metalno željezo, nego na tanki i stabilni pasivni sloj (željezni oksid tj. hidroksid), [14,44] .

Kako je dobivanje ovakvih monoslojeva uvelike ovisno o eksperimentalnim uvjetima, bilo je potrebno pažljivo odabrati načine predobradbe supstrata, te elemente koji će sudjelovati u njihovom stvaranju.

Odabir načina predobradbe željeznih supstrata u cilju stvaranja potrebnih oksidnih pasivnih slojeva na željezu, bitan je dio cijeloga postupka, jer na tom mjestu dolazi do spajanja vodljivih polimera sa podlogom, a o kvaliteti te veze ovisi u prvom redu uspješnost procesa elektropolimerizacije, a zatim i stabilnost cijele prevlake.

Nakon cijelog niza polarizacijskih mjerenja u cilju ispitivanja različitih načina pasivacije željeznih elektroda izbor je sveden na dva postupka predobrade, kojim su dobiveni najstabilniji oksidi, i to:

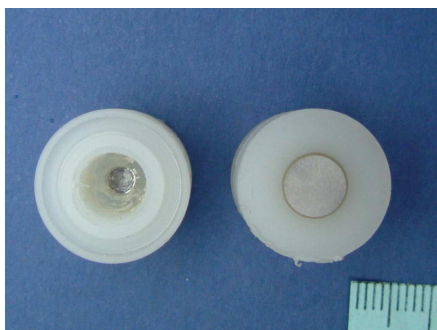
- razrijeđenom sumpornom kiselinom i vodikovim peroksidom, [ 44 ] i
- tretiranjem pomoću 10 % -tne dušične kiseline, [ 6 ].

Daljnjom optimalizacijom postupka pasiviranja, te zbog velikog broja mjerenja i jednostavnije usporedbe dobivenih rezultata odabrana je varijanta predobradbe pomoću dušične kiseline, koja je korištena za obradu svih željeznih elektroda upotrijebljenih tijekom eksperimentalnog rada.

### 7.1.1. Predobrada željezne elektrode

Predobradba željezne elektrode na koju se nanosi samoorganizirajući monosloj provodi se u četiri koraka :

1. Ispitivano željezo (Fe) je čistoće 99,8%, tvrdoće dobivene vučenjem (tvrтка «Goodfellow»), a elektrode su izrezane u odgovarajuće oblike (promjera 6,5 mm i debljine 2,5 mm s površinom od otprilike  $0,35 \text{ cm}^2$ ) iz šipki dužine 200 mm i promjera 25 mm. Tako dobivene pločice lijepe se dvokomponentnim ljepilom na teflonski držač odgovarajućeg oblika, koji se za vrijeme ispitivanja pričvršćuje na uređaj za rotiranje elektrode.
2. Nakon stvrdnjavanja ljepila (8-12 sati, ovisno o temperaturi), željezna elektroda (Armco – željezo) se brusi uz pomoć stroja za poliranje i brusnog papira finoće 800 u cilju postizanja ujednačene kvalitete površine. Zatim je potrebno pod mikroskopom provjeriti rub elektrode, kako bi se provjerilo da li je elektroda dobro zalijepljena po cijelom opsegu, jer je nepropusnost sustava za vrijeme mjerenja od izuzetnog značaja. Tako dobivena površina se uz pomoć zagrijane vodene otopine (40 – 50°C), koja sadrži etanol i tenzidno sredstvo, odmašćuje i čisti (slika 51).



**Slika 51.** Pripremljene željezne elektrode u teflonskim držačima

3. Tako obrađene i očišćene željezne elektrode uranjaju se na 5 minuta u 10% dušičnu kiselinu zagrijanu na 30°C. Radi boljeg kvašenja površine supstrata, čime se potiče ravnomjerno stvaranje oksida, dodaje se nekoliko mg tetrabutilamonij – perklorata, a nakon što je supstrat uronjen, posuda

se lagano naginje, kako bi se omogućilo odvajanje mjehurića koji se stvaraju na njegovoj površini.

4. Nakon ovog postupka predobradbe željezna elektroda se pri sobnoj temperaturi uranja 15h u vodenu otopinu u svrhu stvaranja samoorganizirajućeg monosloja. Vodena otopina sastoji se od  $10^{-3}$  M soli fosfonske kiseline. Prilikom uranjanja ponovno se pazi na dobro kvašenje površine supstrata.

### 7.1.2. Dobivanje otopine soli fosfonske kiseline

Dobivanje prije navedene otopine soli fosfonske kiseline, potrebne za formiranje samoorganizirajućih monoslojeva (SOM-a) na predobrađenom željezu, slijedi prema sljedećem općem postupku:

Izvagana količina potrebna za dobivanje  $10^{-3}$ M otopine fosfonske kiseline pomiješa se s 1,5 – strukom količinom NaOH (p.a. / tvrtke Merck), na kraju se dopuni s vodom na predviđeni volumen (npr. 100 ml) uz stalno miješanje i, ako je potrebno, lagano zagrijavanje. Miješanje se nastavlja sve dok se ne dobije prozirna i homogena otopina.

Kontrola pH – vrijednosti dobivene otopine uz pomoć staklene elektrode pokazala je pH – vrijednosti u području između 7,8 – 8,0. Na kraju se ovako dobivena otopina, prije same upotrebe, dodatno oslobađa otopljenog kisika propuhivanjem argonom u ultrazvučnoj kupci.

### 7.1.3. Karakterizacija SOM-a

Za karakterizaciju stvorenih monoslojeva na željeznoj elektrodi kao posebno prikladne i jednostavne za primjenu, pokazale su se dvije metode:

#### 7.1.3.1 Snimanje polarizacijskih krivulja

Snimanje kvazistacionarnih krivulja struja–napon provodilo se u vodenoj otopini 0,1M  $\text{NaClO}_4$  pri sobnoj temperaturi. Dobiveni potencijali izmjereni su u odnosu na srebro /

srebro klorid (Ag / AgCl) referentnu elektrodu (stacionarni potencijal od 0,22 V izmjeren je prema SVE elektrodi). Mjerenja su se provodila uz pomoć rotirajuće elektrode, čija je površina iznosila  $A = 0,35 \text{ cm}^2$ , a brzina rotacije 1000 o/min. Brzina mjerenja iznosila je  $v = 50 \text{ mV min}^{-1}$ . Kao protuelektroda korištena je platinska pločica površine  $2 \times 1,5 \text{ cm}$ .

Prilikom izvođenja eksperimenta korištena je, kao što je već navedeno, rotirajuća elektroda, jer je bilo jako bitno kontrolirati maseni transport (konvekciju) tvari, prema i od elektrode, na pouzdan način. Konvekcija je definirana kao transport tvari uslijed vanjskih mehaničkih sila. U elektrokemijskim sustavima tu silu predstavlja rotacija elektrode, koja uzrokuje konstantno protjecanje otopine uz površinu elektrode. Prisilna konvekcija je korisna u slučajevima kada dolazi do gradijenta koncentracije, a tada je promjena koncentracije bilo koje tvari zavisna o konvekciji. U elektrokemiji se gradijenti koncentracije obično stvaraju uz samu površinu elektrode i to zbog difuzije. Treba znati da su uz pomoć konvekcije maseni transport, te gustoća struje 3 – 100 puta veće od uobičajenih vrijednosti stacionarnog sistema.

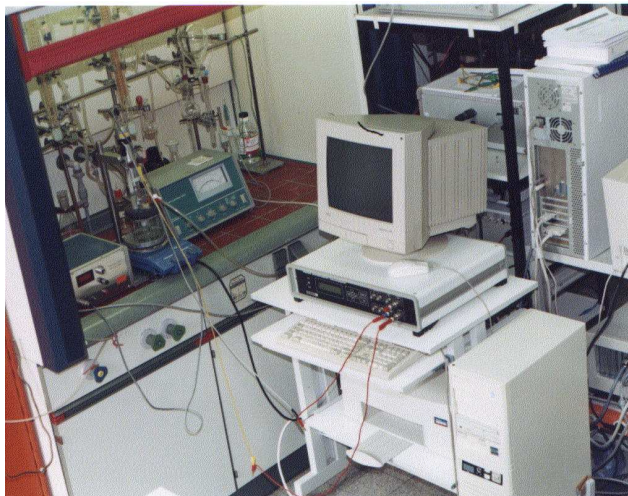
Rotirajuća elektroda omogućava dobro definiran i ponovljiv maseni transport, tj. prisilnu konvekciju uz površinu uzorka, te dobivanje pouzdanih polarizacijskih krivulja pogodnih za kvantitativnu analizu. Za njen rad postoje formule koje ga opisuju tako da je moguće i računski doći do vrijednosti masenog transporta. Mogućnost promjene brzine rotacije također je koristan način ispitivanja mehanizma promatranog sustava.

Mjerenje struje na elektrodi uz slobodnu konvekciju zavisno je od vanjskih utjecaja koji se ne mogu kontrolirati. S druge strane korozija je proces koji se odvija u stacionarnim uvjetima, dakle kontroliranom konvekcijom neće se postići realni uvjeti, ali se dobivaju pouzdani rezultati za određene uvjete konvekcije, koji su ponovljivi.

Još jedan od razloga zbog kojega je u ovim ispitivanjima upotrijebljena rotirajuća elektroda jest stvaranje vodika koji ostaje vezan uz njezinu površinu. Velika prekrivenost površine mjehurićima vodika dovodi vrlo brzo do blokiranja površine i nepouzdanosti rezultata mjerenja. Zbog toga je prilikom svih mjerenja korištena konstantna brzina rotacije od 1000 okretaja u minuti.



Ispitivanja su provedena potencioatom/galvanostatom oznake PGP 201 tvrtke «Radiometer Analytical SA Copenhagen», a rezultati su obrađivani programom «VoltaMaster 1» verzije 3.01 (slika 52).

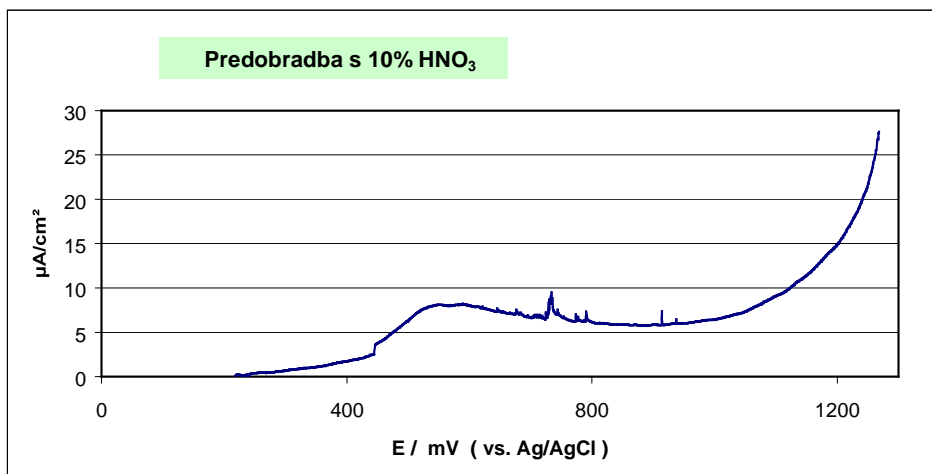


**Slika 52.** Oprema za potenciodinamička mjerenja, Karl Winnacker Institut, Frankfurt

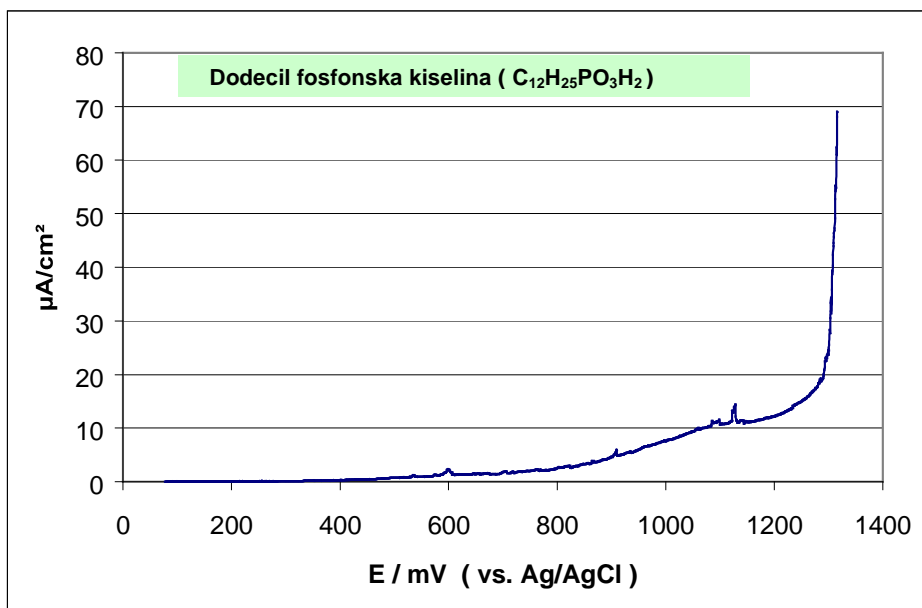
Na slici 53 prikazana je polarizacijska krivulja željezne elektrode predobrađene u 10% HNO<sub>3</sub> kiselini, bez nanesenog SOM-a. Kao što je i za pretpostaviti, pasivni sloj dobiven predobrađom u 10% HNO<sub>3</sub> kiselini održava nisku gustoću korozivne struje do određenog potencijala, u ovome slučaju gustoća struje pri 1000 mV još uvijek se nalazi ispod 10 μA/cm<sup>2</sup>, a tada počinje ubrzano otapanje oksidnog sloja, te samog supstrata, uz porast gustoće struje čime započinje transpasivno područje.

Na slikama 54 - 55 prikazano je inhibitorско djelovanje nanesenih monoslojeva fosfonske kiseline na gustoću korozivne struje na površini željeznog supstrata.

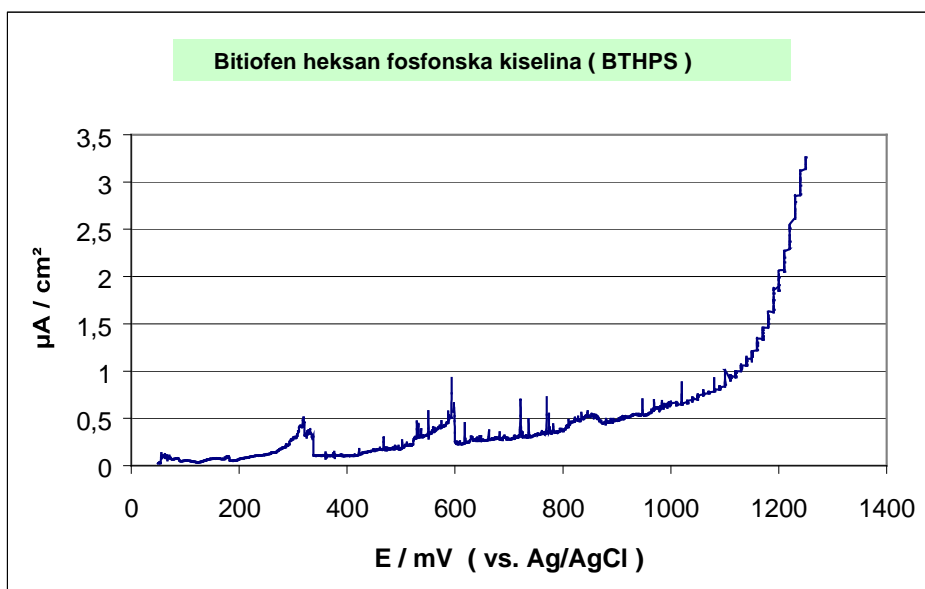
Na slici 54 prikazana je krivulja struja – napon nakon što je nanesen SOM s dodecylfosfonskom kiselinom kao prijanjajućom grupom [DPS] (**6**) (strukturnu formulu vidi na slici 64). Inhibitorski utjecaj vidljiv je do potencijala 800 mV, gdje gustoća korozivne struje još uvijek iznosi tek par μA/cm<sup>2</sup>, a nakon toga počinje naglo rasti označavajući početak otapanja oksidnog sloja. I na kraju slika 55 pokazuje odgovarajuću krivulju dobivenu nakon nanošenja monosloja bitiofen – heksanfosfonske kiseline [ BTHPS ] (**4**) (strukturnu formulu vidi na slici 62).



**Slika 53.** Krivulja gustoće struje i potencijala željezne elektrode (predobrada u dušičnoj kiselini) dobivena u 0,1 M NaClO<sub>4</sub> s prethodno odstranjenim kisikom uz 50 mV min<sup>-1</sup>



**Slika 54.** Krivulja gustoće struje i potencijala željezne elektrode (predobrada u dušičnoj kiselini) dobivena u 0,1 M NaClO<sub>4</sub> s prethodno odstranjenim kisikom uz 50 mV min<sup>-1</sup> nakon nanosenog SOM-a s dodecil fosfonskom kiselinom.



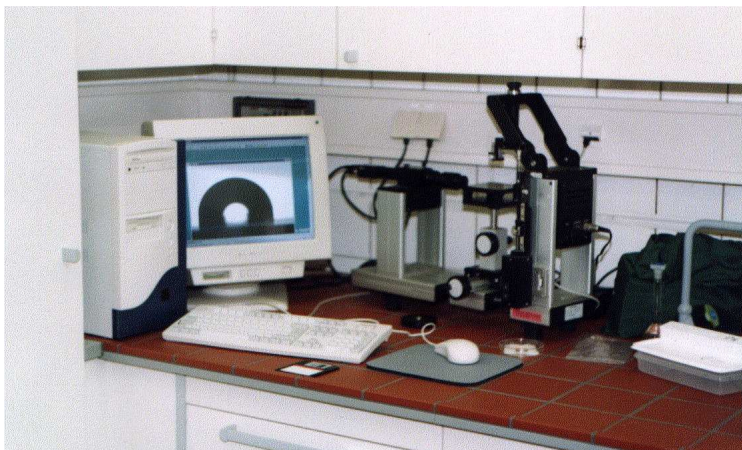
**Slika 55.** Krivulja gustoće struje i potencijala željezne elektrode (predobrada u dušičnoj kiselini) dobivena u 0,1 M NaClO<sub>4</sub> s prethodno odstranjenim kisikom uz 50 mV min<sup>-1</sup> nakon nanosenog monosloja s BTHPS kiselinom.

Na slici 55. jasno se vidi da je inhibitorsko djelovanje bitiofen – heksanfosfonske kiseline puno izraženije, nego što je to slučaj sa dodecilsfosfonskom kiselinom [DPS], pa tako gustoća struje pri 1100 mV iznosi tek 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , nakon čega počinje naglo rasti čime započinje područje transpasivnih sekundarnih reakcija.

Sva tri mjerenja, niskim vrijednostima gustoće struje do visokih vrijednosti potencijala, pokazuju ujednačenu stabilnost oksidnog filma na površini elektrode, a time i ujednačenost postupka predobradbe željeznih elektroda, što je bitan preduvjet za mogućnost usporedbe korištenih fosfonskih kiselina.

### 7.1.3.2 Mjerenja kontaktnog kuta

Za mjerenja kontaktnog kuta između kapljice vode i podloge, korišten je uređaj za mjerenje kontaktnog kuta tvrtke „Dataphysics Instruments GmbH“ (model OCA 15 plus), (slika 56).



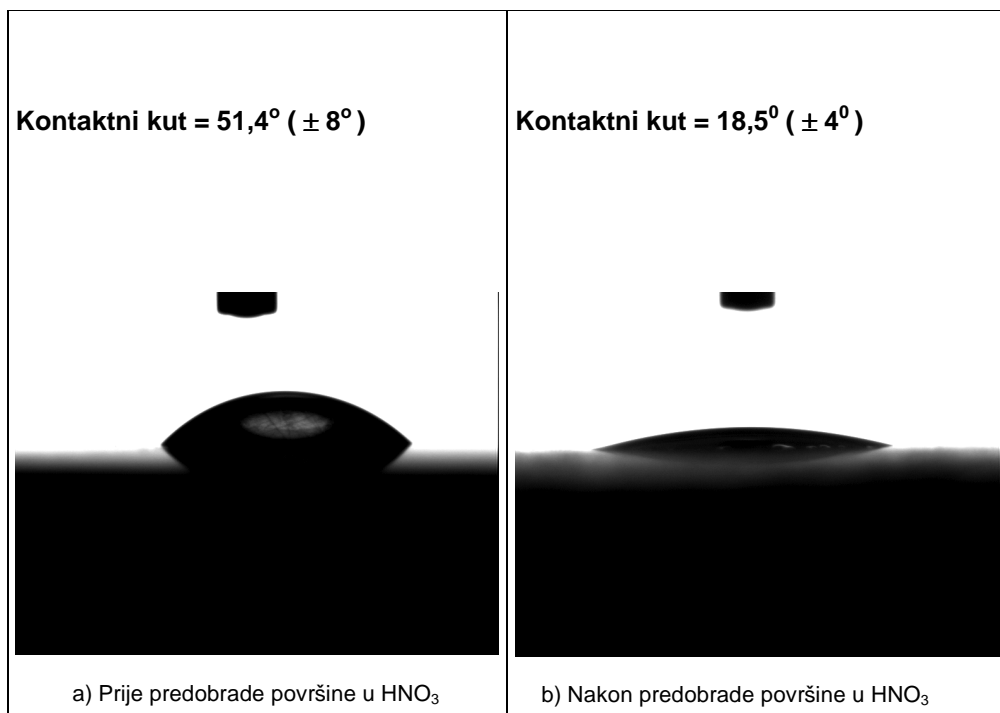
**Slika 56.** Oprema za mjerenje kontaktnog kuta, Karl Winnacker Institut, Frankfurt

Postupak mjerenja je jednostavan. Prvo se definira volumen kapljice, koja će se nanijeti na supstrat, a za što se koristi program koji upravlja mikrošpicom. Mikrošprica na osnovu unesene vrijednosti automatski nanosi traženi volumen kapljice na već pripremljeni supstrat, pri čemu je bitno da kapljica bude uvijek istog volumena, zbog mogućnosti usporedbe pojedinih mjerenja. U slučaju da se kontaktni kut dobiva nekom od proračunskih metoda neophodno je da volumen kapljice iznosi 1-3  $\mu\text{l}$ , jer se za kapljice tog volumena može pretpostaviti pravilan oblik kugle.

Nakon nanošenja kapljice na supstrat, kapljica se snima digitalnom kamerom i na tako dobivenoj snimci, uz pomoć programa, određuje se točka tri faze i tangenta na kapljicu. Time je dobiven i kontaktni kut.

Prateći postupak predobradbe željeznih elektroda, prvo su izvršena mjerenja na elektrodama, koje su očišćene, polirane i odmašćene prema postupku opisanom u poglavlju 7.1.1. Mjerenja su očekivano pokazala male vrijednosti kontaktnog kuta, koji se kretao oko  $50^\circ$ , što je uobičajena vrijednosti za sustav voda/željezo (slika 57a).

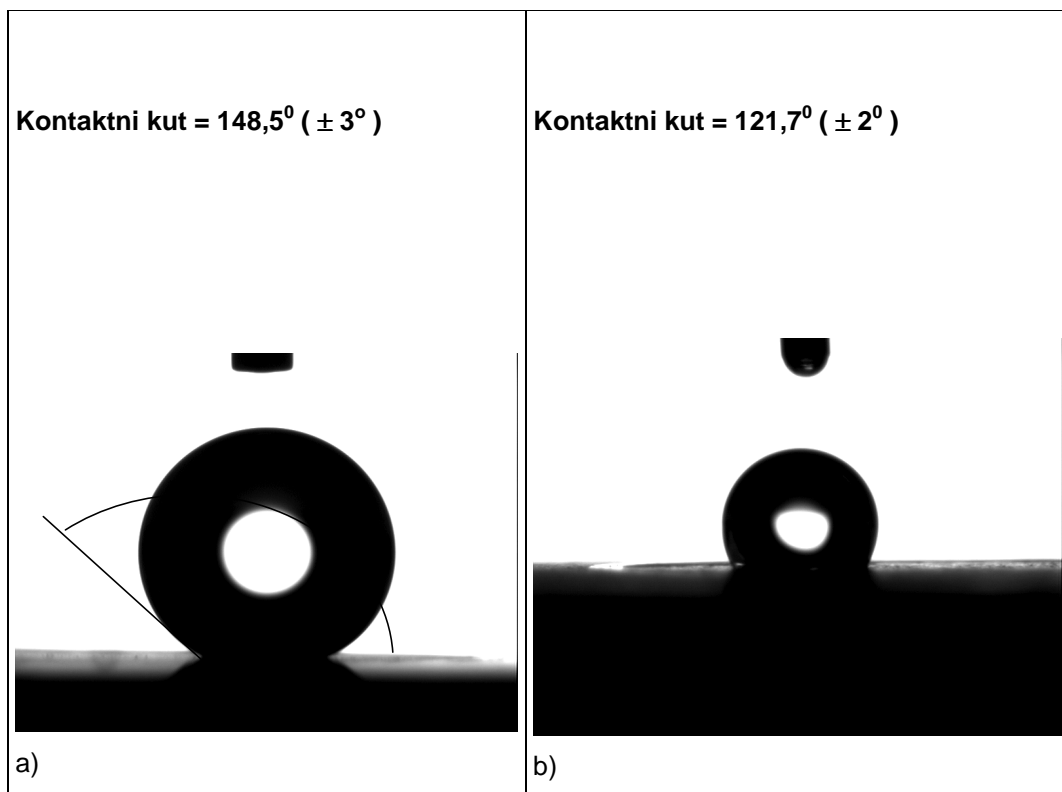
Nakon toga su ispitivane elektrode predobrađene u dušičnoj kiselini. Ovim postupkom površina elektrode se stvaranjem tankih slojeva željeznih oksida i hidrooksida pasivirala. Njihovo postojanje na površini dovelo je s druge strane do povećanja hidrofilnosti površine što je i preduvjet za nanošenje samoorganizirajućih monoslojeva. To se naravno odrazilo i na vrijednosti kontaktnog kuta, koje su iznosile oko  $20^\circ$  (slika 57b).



**Slika 57.** Kontaktni kut površine željezne elektrode prije (lijevo) i nakon (desno) predobrade u  $\text{HNO}_3$ . Navedene vrijednosti kontaktnog kuta su srednje vrijednosti dobivene iz 4 – 8 mjerenja.

Na tako dobivenu površinu nanosi se samoorganizirajući monosloj prema postupku opisanom u poglavlju 7.1.1. Hidrofilnost površine pripomaže pravilnoj orijentaciji snažnih polarnih grupa fosfonske kiseline ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) prema površini željeza. Mjerenja željeznih elektroda na koje je nanosena dodecilsfosfonska kiselina (slika 58a) pokazala su drastične promjene kontaktnog kuta, koji iznosi čak  $148^{\circ}$ . Hidrofobizacija površine je bila toliko izražena, da se kapljica vode, koja je imala oblik kugle, jako teško nanosila na samu površinu, jer je površinska napetost između kapljice i elektrode bila tolika da su sile koje su držale kapljicu za štrcaljku bile jače !

Pošto se ovdje radi o monosloju bez funkcionalnih grupa, dakle bez tiofenskih monomera, alkilni lanci završavaju sa metilnom  $-\text{CH}_3$  grupom, koja je izuzetno hidrofobna i koja u slučaju pravilne orijentacije nanesenog monosloja treba predstavljati novu površinu elektrode, čija se hidrofobnost značajno odražava na vrijednosti kontaktnog kuta.



**Slika 58.** Kontaktни kut površine željezne elektrode (predobrađene u dušičnoj kiselini) nakon nanošenja sloja SOM-a iz dodecilsfosfonske kiseline [ DPS ] (lijevo), te iz bitiofenheksanfosfonske kiseline [ BTHPS ] (desno) .

Mjerenja željeznih elektroda na koje je nanosena bitiofenheksanfosfonska kiselina (slika 58b), također pokazuju hidrofobnost površine, ali u nešto manjoj mjeri, jer alkilni lanci u ovom slučaju završavaju tiofenskim prstenovima čija je hidrofobnost u usporedbi s metilnim grupama manja. Vrijednosti kontaktnog kuta kretale su se oko  $120^{\circ}$ , što isto tako dokazuje pravilnu orijentiranost polarnih grupa fosfonske kiseline. Ista mjerenja provedena su i na analogno obrađenim željeznim elektrodama na koje je nanosen jedan monosloj tiofenheksan fosfonske kiseline (THPS) **6** (slika 63). Dobivene vrijednosti kontaktnog kuta od  $101,1^{\circ} (\pm 3^{\circ})$  također pokazuju značajnu hidrofobnost površine. Sve dobivene vrijednosti kontaktnih kuteva između kapljice i površine supstrata na željeznoj i zlatnoj površini prikazane su radi preglednosti tabelarno (tablica 2, str.124).

Izrazito velika površinska napetost, postignuta između kapljice vode i površine željeznih elektroda na koje su nanoseni SOM fosfonske kiseline, a iskazanu visokim vrijednostima kontaktnog kuta, potpomognuta je i izrazitim povećanjem površine željezne elektrode predobrađene u 10% HNO<sub>3</sub>, što je dovelo do grubo zrnate strukture uz istovremeno gusto slaganje molekula fosfonske kiseline.

### 7.2 Sinteze derivatiziranih tiofena

Nakon što je opisan postupak stvaranja monoslojeva uz pomoć fosfonske kiseline na predobrađenoj željeznoj elektrodi i nakon što je postojanje tih monoslojeva na površini elektrode dokazano mjerenjima kontaktnog kuta, a polarizacijskim mjerenjima stabilnost pasivnog sloja, ostvareni su uvjeti za nanošenje derivatiziranih tiofenskih monomera, koji uz prijanjajuću grupu i alkilni lanac raspolažu i funkcionalnom tiofenskom grupom.

Specifičnost postizanja procesa polimerizacije je ta, što se potrebne supstance trebaju sintetizirati i oblikovati na način da u što većem broju i što jednostavnije uđu u proces elektropolimerizacije s jedne strane, a da prijanjajuća grupa i dužina alkilnog lanca omoguće što bolju orijentiranost, što gušće slaganje i što bolje prijanjanje prevlake na supstratu s druge strane.

U ovom poglavlju ukratko će se prikazati slijed sintetiziranja supstanci korištenih u eksperimentima s kratkim opisima načina dobivanja u cilju boljeg uvida u način rada i postupke, koji su pri tome korišteni.

Za sinteze su se koristili, osim samostalno proizvedenih spojeva (zasebno su numerirani brojevima od **1 - 8**), uobičajene kemikalije i sredstva za otapanje, koja se mogu naručiti od proizvođača (npr. Aldrich, Fluka GmbH i Merck Eurolab GmbH). Za kromatografska ispitivanja tankih slojeva upotrebljeni su DC – gotovi listovi (0,2 mm silikagela s fluorescentnim indikatorom; 8 x 4 cm) firme Macherey-Nagel s oznakom POLYGRAM<sup>R</sup> SIL G/UV<sub>254</sub>.

Mjerenja <sup>1</sup>H-NMR-spektara, te masenih spektara različitih sintetiziranih spojeva provedena su na Institutu za analitiku i sintezu A&S Chemie (uz pomoć Dr. Bernd Görlach-a, Universität Tübingen).

### 7.2.1 Sinteza fosfonskih kiselina korištenih u eksperimentima za nanošenje na Fe podlogu

#### 7.2.1.1 p-metoksifenoksiheksilbromid 1

Sinteza navedenog spoja provedena je kako je opisano u literaturi 52 – 54, a služi kao osnova za dobivanje 6 – (3-bitienil) heksilbromida 3.



**Slika 59.** Shema reakcije 1; dobivanje p-metoksifenoksiheksilbromida 1

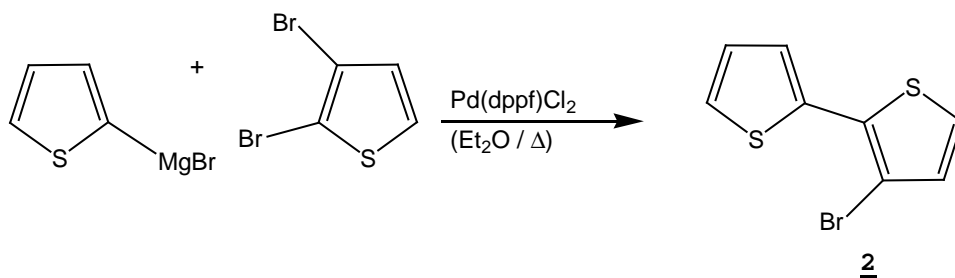
Uz pomoć KOH, p-metoksifenola i dibromheksana dobiven je p-metoksifenoksiheksilbromid 1 u obliku bezbojnih kristala s talištem od 52-53°C.

#### 7.2.1.2 3-brom-2,2'-bitiofen 2

Sinteza navedenog spoja provedena je kako je opisano u literaturi 55 – 56, a služi uz p – metoksifenoksiheksilbromid 1 kao osnova za dobivanje 6 – (3-bitienil) heksilbromida 3.

Uz pomoć otopine 2 – bromtiofena (Merck) i Mg špene dobije se magnezijbromtiofen. Zatim se polako ukapava Grignard otopina 1 h na temperaturi 0 –5°C u suspenziju koja se sastoji od 2,3 – dibromtiofena (tvrтка Lancaster), magnezijbromtiofen i Pd (dppf)Cl<sub>2</sub> (dppf – 1,1-bis-difenilfosfino-ferocan), čime se dobiva 3-brom-2,2'-bitiofen 2 u obliku svijetloželenog ulja.

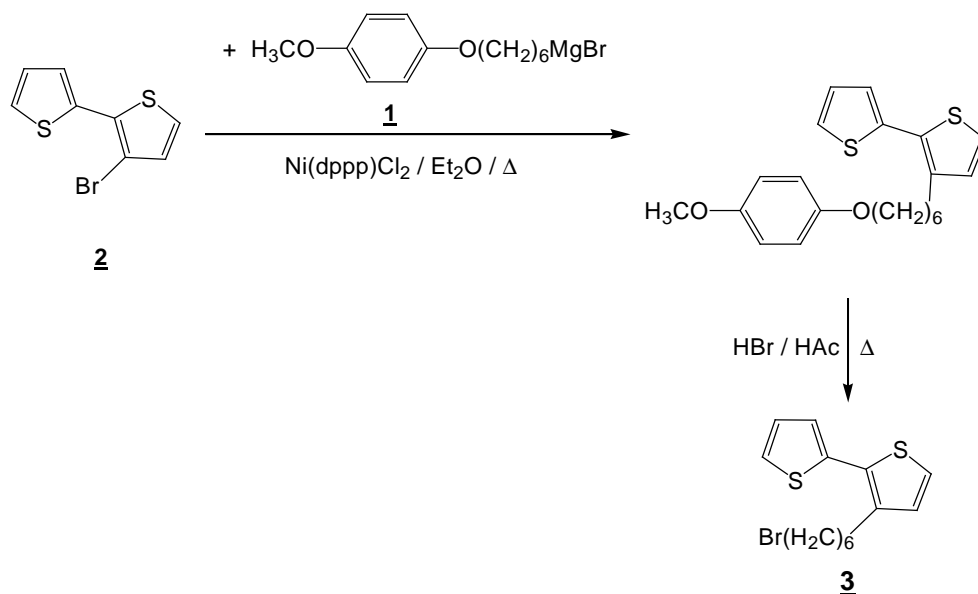




**Slika 60.** Shema reakcije 2; dobivanje 3-brom-2,2'-bitiofena 2

### 7.2.1.3 6 – (3-bitienil) heksilbromid 3

Sinteza 6 – (3-bitienil) heksilbromida 3 izvedena je metodom, koju su opisali Bäuerle et al. u literaturi 52.



**Slika 61.** Redoslijed sinteze 6 – (3-bitienil) heksilbromida 3

Otopina od 4,30 g [0,015 mol] metoksifenoksiheksilbromida 1 u 40 ml suhog dietil etera dodavana je polako u trajanju duže od jednog sata pod strujom  $N_2$  uz miješanje u 0,52 g [0,021 mol] Mg (nagrizenog jodom) pri  $40^{\circ}C$ . Smjesa je refluksirana u trajanju od 5 h prije nego je ohlađena na sobnu temperaturu. Grignard otopina je polako transferirana (duže od 1 h) uz pomoć dvostruke igle u otopinu hlađenu ledom, koja se sastojala od 2,50 g [0,010 mol] 3-bromtiofena (Merck) i 50 mg [0,092 mmol]

$\text{Ni(dppp)Cl}_2$  (dppp = 1,3-bis(difenilfosfino)propana) (Aldrich). Nakon polaganog hlađenja na sobnu temperaturu, mješavina dobivena reakcijom je refluksirana u trajanju od 20 h pod  $\text{N}_2$ . Uz dodatak leda, 200 ml 1M HCl i 50 ml dietil etera, mješavina je izlučena, a organska faza je isprana s 1 % NaCl otopinom te naknadno s  $\text{NaHCO}_3$  otopinom. Sušenjem nad  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriranjem kroz 2 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / dvostrukog sloja silika gela, te hladnom evaporacijom otopine, dobiven je djelomično kristalični, bezbojni produkt 3-metoksifenoksiheksil-bitiofena. Činilo se da je ovaj međuproizvod gotovo potpuno čist primjenom tanke kromatografije na silika gelu uz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kao otapalo ( $R_f = 0.64$ ).

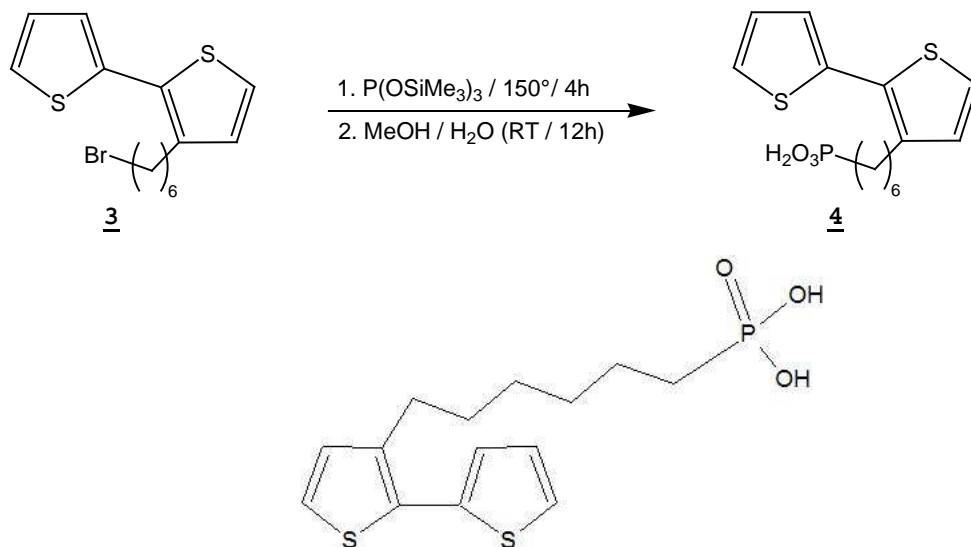
Bez daljnjeg pročišćavanja dodana je otopina, koja je dobivena polaganim miješanjem 13,6 ml [0,12 mol] 47 % HBr i 18,7 ml [0,20 mol] octenog anhidrida (hlađenje je neophodno!). Mješavina dobivena reakcijom miješana je pri  $100^\circ\text{C}$  u trajanju od 20 h uz prisustvo  $\text{N}_2$ . Zatim je dodano 100 ml hladne vode, 200 ml 5% NaCl otopine i nakon dvostrukog izluživanja s 100 ml dietiletera, dobivene organske faze isprane su dva puta u 1 % NaCl otopini, a nakon toga i u 1%  $\text{NaHCO}_3$  otopini. Usporedo uz sušenje pomoću  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dodavan je heksan sve dok nije došlo do precipitacije hidrokinona. Ova suspenzija filtrirana je kroz 2 cm  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / dvostruki sloj silikagela, a dietileter je hladno rotacijski isparen. Ostatak je odmah nakon dobivanja pročišćen silikagel kromatografijom uz korištenje cikloheksana da bi se dobilo 1,80 g [5,47 mmol] (83 %) bitienilheksil bromida **3** u obliku blijedožutog ulja.

Tankoslojna kromatografija na silikagelu s cikloheksanom ukazala je na čistoću produkta sa  $R_f = 0,18$ .

7.2.1.4 6-(3-bitienil)heksanfosfonska kiselina ( BTHPS ) 4

Sinteza navedenog spoja provedena je kako je opisano u literaturi [12, 57, 59].

Shema reakcije 4 :



**Slika 62.** Struktura 6-(3-bitienil)heksanfosfonska kiselina ( BTHPS ) 4

6-(3-tienil)heksanfosfonska kiselina ( THPS ) 5 i 6-(3-bitienil)heksanfosfonska kiselina (BTHPS) 4 pripremljene su od odgovarajućih heksilbromida 3 specijalnom varijantom Arbuzove reakcije [5,18]. Umjesto trietilfosfita ova metoda koristi tris-trimetilsilil fosfit kao katalizator, što osigurava umjerenije uvjete odvijanja reakcije.

Smjesa 2,01 g [6,11 mmol] 6-(3-bitienil) heksilbromida 3 i 2,09 g [7,00 mmol] tris-trimetilsililfosfita (Aldrich) zagrijana je u atmosferi argona (nakon uklanjanja kisika upotrebom ultrazvučne kupelji) pri 150° C u trajanju od 4 h. Zatim je 10 ml 80 % metanola dodano pri sobnoj temperaturi, a mješavina je mješana idućih 15 h.

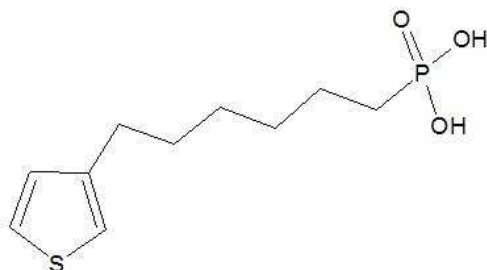
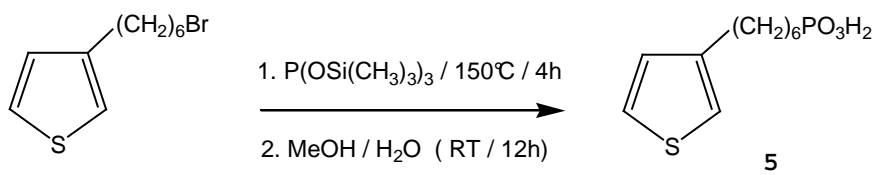
Dodavanjem 100 ml 1 M NaOH smjesa se dva puta izlučivala pomoću 50 ml tert. butilmetil etera, a zatim je vodenasti sloj zakiseljen dodavanjem 200 ml 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nakon dvostrukog izlučivanja ove vodene otopine uz pomoć mješavine od 50 ml tert. butilmetil etera / pentan (3 : 1) dobivena organska faza osušena je preko Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a tako dobivena otopina filtrirana je kroz 2 cm debeli sloj Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rotaci-

jskim isparavanjem otapala dobiveno je 1,82 g [90,2 %] BTHPS 4 u obliku bezbojnoga jako viskoznog ulja.

### 7.2.1.5 6-(3-tienil)heksanfosfonska kiselina (THPS) 5

Sinteza navedenog spoja provedena je kako je opisano u literaturi 12, 57, 59.

Shema reakcije 5 :



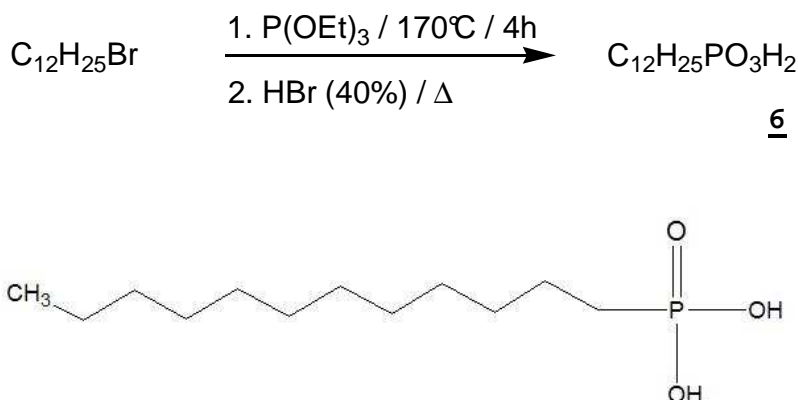
**Slika 63.** Struktura 6-(3-tienil)heksanfosfonska kiselina (THPS) 5

Prikaz 6-(3-tienil)heksanfosfonska kiselina (THPS) 5 izvodi se analogno prikazu 6-(3-bitienil)heksanfosfonske kiseline (BTHPS) 4, polazeći od 2,40 g [9,72 mmol] bromheksiltiofena i 4,0 ml [11,9 mmol] tris - trimetil - sililfosfita (Fluka), pri čemu se na kraju kristalizacije iz pentana / tert.-butilmetiletera 0,88 g [3,53 mmol] (36,5 %) dobio THPS u obliku bezbojnih kristala s talištem od  $71 - 73^\circ\text{C}$ .

### 7.2.1.6 Dodecylfosfonska kiselina (DPS) 6

Sinteza navedenog spoja provedena je kako je opisano u literaturi 57, 58.

Dodecylfosfonska kiselina (DPS) 6 sintetizirana je pomoću 1-bromdodekana i trietilfosfita standardnom procedurom (Arbuzovom reakcijom) [57].



**Slika 64.** Struktura dodecylfosfonske kiseline (DPS)

Mješavina 23,9 ml [0,10 mol] 1- bromdodekana (Merck) i 18,9 ml [0,11 mol] trietil fosfita (Aldrich) zagrijano je (nakon uklanjanja kisika upotrebom ultrazvučne kupelji) uz prisustvo argona u trajanju od 4 h pri temperaturi od 160 - 190<sup>0</sup> C, te uz kontinuirano uklanjanje etilbromida, koji se u toku reakcije stvara.

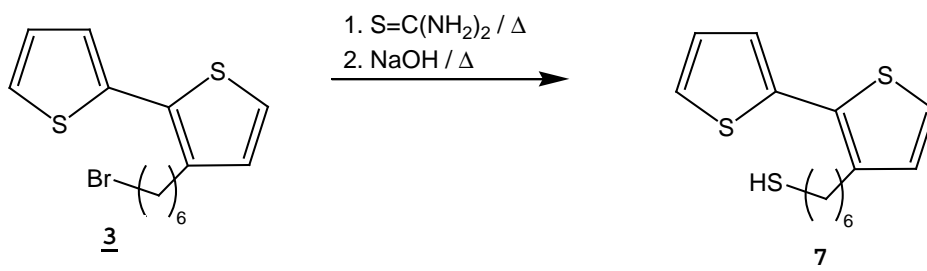
Sada se dodaje 100 ml 40 % HBr pri sobnoj temperaturi, a mješavina se refluksira uz konstantno mješanje u trajanju od 3h (temperatura uljne kupelji iznosi otprilike 140<sup>0</sup> C). Na kraju se isparava hidrobromična kiselina. Nakon dostizanja sobne temperature dobivena je bezbojna kruta tvar, koja se ispire s pentanom, rekristalizirana od heksana i 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sada se dodalo 300 ml 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 250 ml dietiletera, a nakon izlučivanja organska faza je osušena preko Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Rotacijskim isparavanjem otapala i postizanjem nove rekristalizacije iz heksana se dobilo 14,45 g [57,7 %] dodecylfosfonske kiseline 6 u obliku bezbojnih pločica s talištem od 98 - 99<sup>0</sup> C.

## 7.2.2 Sinteza tiola korištenih u eksperimentima za nanošenje na zlatnu podlogu

### 7.2.2.1 3-(2,2'-bitienil -)heksantioi 7

Sinteza navedenog spoja provedena je kako je opisano u literaturi 60.



**Slika 65.** Struktura 3-(2,2'-bitienil -)heksantiola **7**

U tikvici od 10 ml otopljeno je 1,80 g [5,5 mmol] 6 – (3-bitienil) heksilbromida **3** i 0,50 g [6,6 mmol] tiouree u 3 ml izopropanola. Dodavanjem 3 kapljice vode i otplinjavanja upotrebom  $\text{N}_2$  u ultrazvučnoj kupci, sljedećih 7 h smjesa je miješana u uljnoj kupelji zagrijanoj na  $100^\circ\text{C}$ .

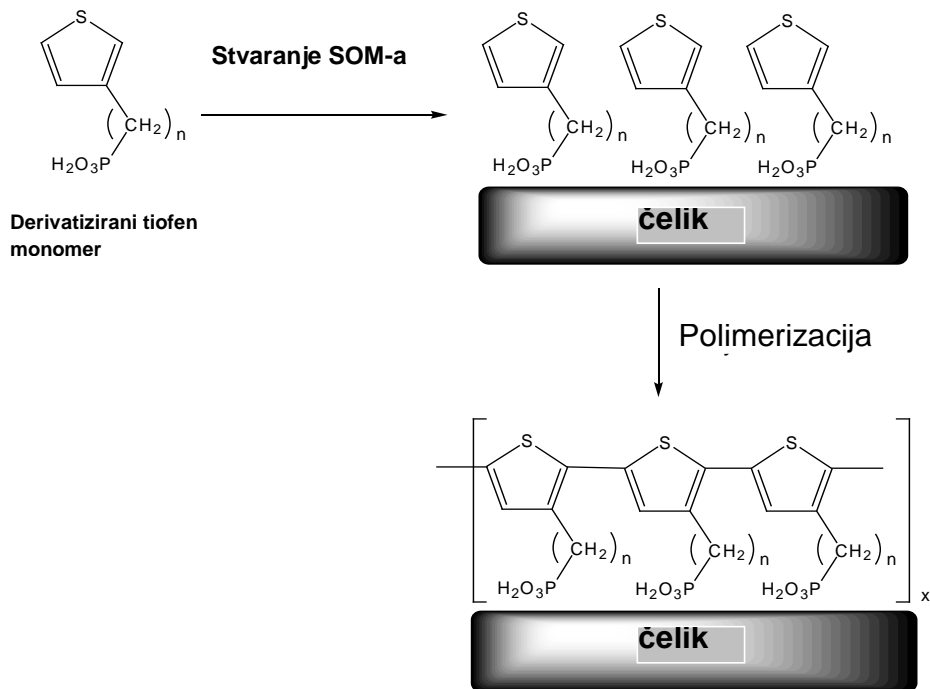
Nakon hlađenja na sobnu temperaturu smjesi je dodan eter i NaCl – otopina i sve se zajedno dobro promućkalo (naknadna ekstrakcija vodene faze s malo etera). Poslije ispiranja spojenih organskih faza s hladnom 1N solnom kiselinom, s otopinom NaCl-a, te s otopinom  $\text{NaHCO}_3$ , preostala organska faza osušena je preko  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Destilacijom otapala u vakuumu dobiven je blijedožuti sirovi produkt, koji je u svrhu čišćenja kromatografski očišćen kolonom silikagela [cikloheksan / terct.butilmetileter (99 : 1)]. Pri tome se dobilo 1,10 g (71 %) **7** blijedo zelenog ulja neugodna mirisa, tipičnog za tiole.

### 7.2.2.2 3-(tienil -)heksantiol **8**

Sinteza 3-(tienil -) heksantiola **8** provedena je analogno sintezi 3-(2,2'-bitienil -) heksantiola **7**, koristeći 2,90 g [11,74 mmol] 6 – (3-bitienil) heksilbromida **3** i 1,06 g [14,0 mmol]. Nakon kromatografskog čišćenja kolonom silikagela (cikloheksan kao sredstvo čišćenja) dobilo se 1,40 g [7,0 mmol] (59,6 %) 3-(tienil -) heksantiola **8** u obliku bezbojnog ulja jako intenzivnog, neugodnog mirisa, tipičnog za tiole.

### 7.3 Elektropolimerizacija tiofenskih odnosno bitiofenskih funkcionalnih grupa heksanfosfonskih kiselina nakon stvaranja SOM-a na površini željeza



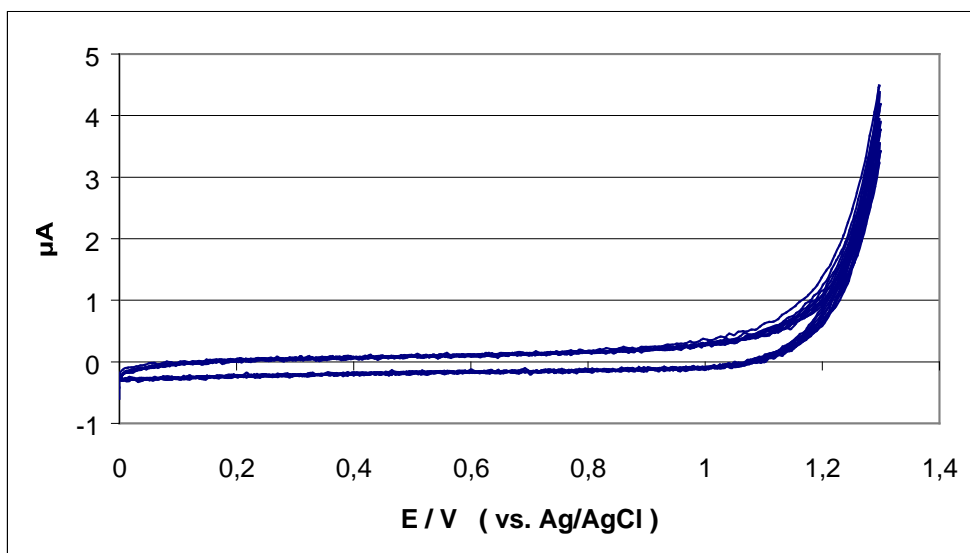
**Slika 66.** Shematski prikaz elektropolimerizacije tiofenskih funkcionalnih grupa s heksan fosfonskom kiselinom, nakon uspješno provedenog stvaranja SOM-a na površini željeza [66].

Na slici 66 shematski je prikazano stvaranje samoorganizirajućeg monosloja na željeznom supstratu uz pomoć heksanfosfonske kiseline kao prijanajuće grupe, te tiofenskih odnosno bitiofenskih funkcionalnih grupa, koje procesom elektropolimerizacije prelaze u vodljive polimere. Nakon uspješno izvedenog nanošenja SOM-a potrebno je monosloj i polimerizirati elektrokemijskom oksidacijom. Pri tome se stvaraju radikalkationi koji sudjeluju u stvaranju dugačkih lanaca (oligomera). Poznato je da su redoks procesi koji mijenjaju elektroaktivne polimerne filmove kompleksni. Zajedno s transferom elektrona moraju se uzeti u obzir i transporti iona, soli ili ostalih neutralnih molekula kao i strukturne promjene polimera, koji mogu utjecati na brzinu procesa. Elektrokemijske metode daju informaciju samo

o transportu tvari s nabojem, te se tako tokom struje preko sučelja elektroda / polimer mjeri brzina transporta elektrona.

Elektropolimerizacija na željeznom supstratu predobrađenom u 10%  $\text{HNO}_3$  provedena je postupkom cikličke voltametrije (CV), uz brzinu skeniranja 50 mV/s, brzinu rotirajuće elektrode 1000 o/min, te uz potencijal promjene smjera 1,4 V. Upotrebljena je otopina odzračenog propilen karbonata (bezvodni elektrolit) s 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (tetrabutilamonijperklorat) koji se koristio kao vodljiva sol (vs. Ag/AgCl referentne elektrode s potencijalom 0,22 V prema SVE). U vodenim otopinama elektropolimerizacija je nemoguća, jer voda reagira s relativno reaktivnim radikalkationima.

Na željezne elektrode nanescena je 6-(3-bitienil)heksanfosfonska kiselina ( BTHPS ) 4 postupkom opisanim u poglavlju 7.1.1. Mjerenja cikličke voltametrije rađena su iz točke miješanog (korozijskog) potencijala. Nakon toga elektroda je opterećena s nekoliko referentnih ciklusa s potencijalom promjene 1,2 odnosno 1,3 V, kako bi se provjerila stabilnost pasivnog sloja i gustoća anodne struje kod potencijala promjene.

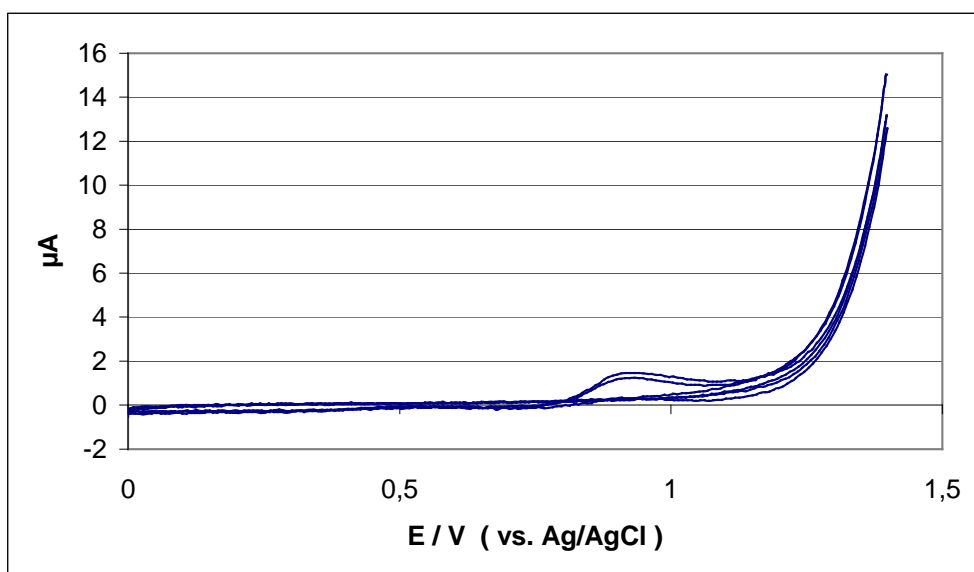


**Slika 67.** Željezna elektroda (predobrađena u dušičnoj kiselini) s nanesenim BTHPS –SOM –om u propilenkarbonatu s 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (odzračen); CV s 50  $\text{mVs}^{-1}$  s rotacijom od 1000 o/min ( $A= 0.35\text{ cm}^2$ ); prvo mjerenje s 5 ciklusa do 1,3 V (bez polimerizacije) [66].



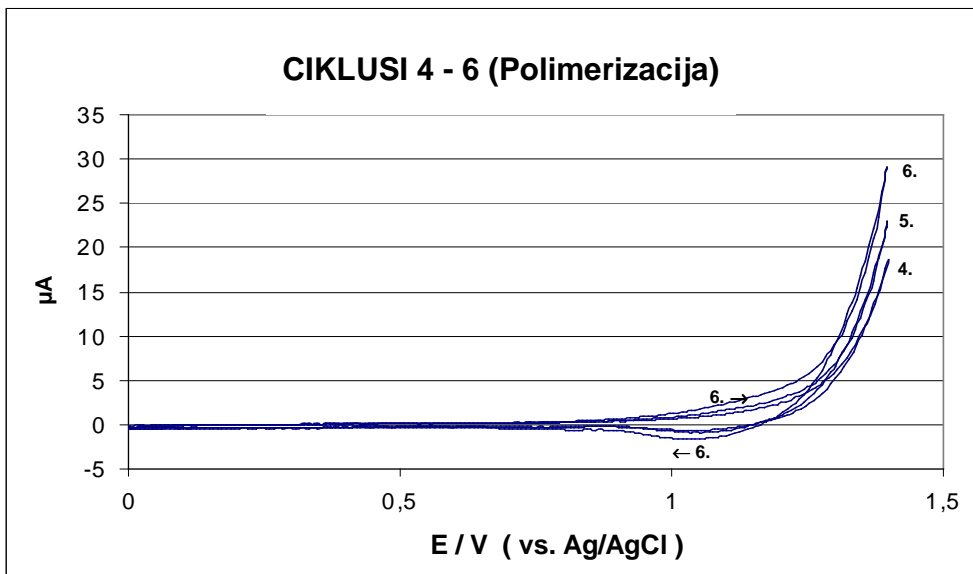
Pošto su ovi potencijali pre niski za odvijanje redoks procesa vodljivog polimera, nikakve promjene na krivuljama nisu zamijećene ni nakon više ponovljenih ciklusa (slika 67).

Ciklusi cikličke voltametrije su nastavljeni, ali s povećanim potencijalima promjene od 1,4 V odnosno kod nekih elektroda i do 1,5 V ili 1,6 V. Pri tome se na ciklovoltamogramu već nakon prvog ciklusa mogla zamijetiti oksidacijska struja (+0,9 V), koja upućuje na početak procesa polimerizacije oksidacijom monomera bitiofenskih funkcionalnih grupa u politiofenske lance (slika 68). Pri tome izostaju redukcijske reakcije na povratnim krivuljama.

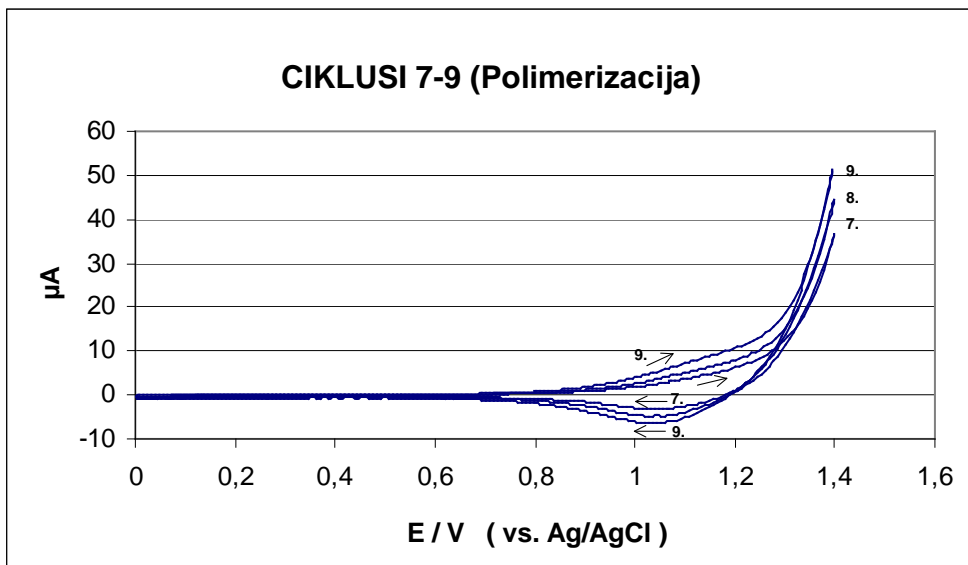


**Slika 68.** Željezna elektroda s nanosenim BTHPS – SOM-om u propilenkarbonatu (kao i prije); CV s  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  s rotacijom od 1000 o/min.; Ciklusi 1 - 3 do 1,4 V (početak polimerizacije).

Sa daljnjim ciklusima napreduje i polimerizacija (slike 69 – 70), sve veći broj tiofenskih prstenova sudjeluje u procesu i umrežava se, a karakteristični oblik krivulja oksidacije i redukcije postaje sve izraženiji. Reverzibilni «šiljci» ukazuju na stvaranje struje uzrokovane izmjenom naboja karakterističnog za politiofenske lance. Gustoće struje kod potencijala izmjene sa svakim ciklusom rastu što je još jedan dokaz da sve veći dio površine elektrode postaje aktivan.

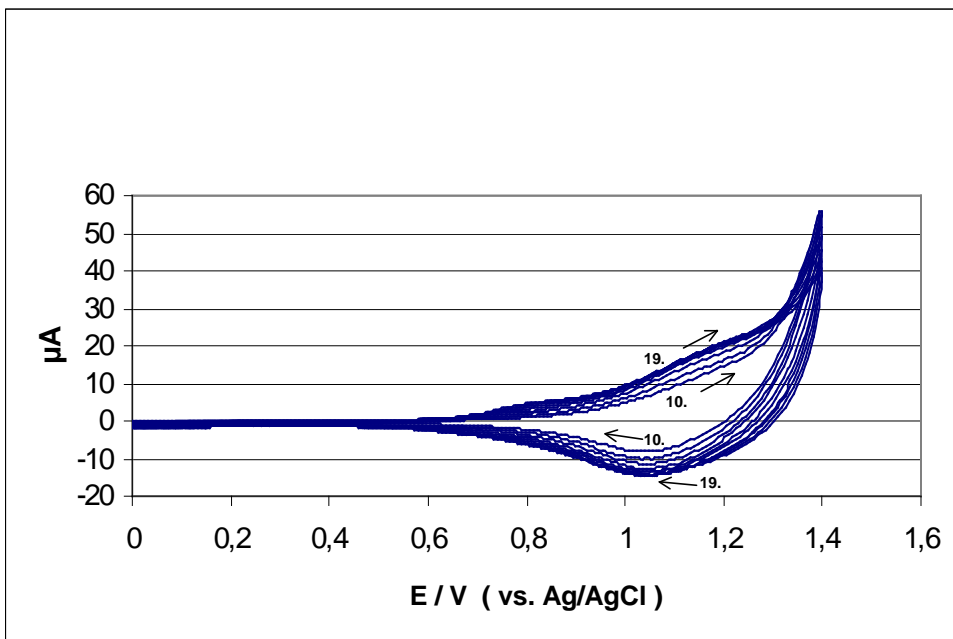


**Slika 69.** Željezna elektroda (predobrađena u dušičnoj kiselini) s nanesenim BTHPS – SOM –om u propilenkarbonatu s 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (odzračen); CV s  $50 \text{ mVs}^{-1}$  s rotacijom od 1000 o/min ( $A= 0,35 \text{ cm}^2$ ); ciklusi 4 – 6 do 1,4 V (nastavak polimerizacije).



**Slika 70.** Željezna elektroda s nanesenim BTHPS– SOM–om u propilenkarbonatu s 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (odzračen); CV s  $50 \text{ mVs}^{-1}$  s rotacijom od 1000 o/min ( $A= 0,35 \text{ cm}^2$ ); ciklusi 7 – 9 do 1,4 V (nastavak polimerizacije).

Promatrane krivulje reverzibilne oksidacije i redukcije, uzrokovane izmjenom naboja, tipične su po svom obliku za politiofen. Moguće ih je usporediti s ciklovoltamogramima iz publikacija koje su se također bavile istraživanjem politiofenskih filmova u organskim otapalima s organskim vodljivim solima [ 61-65 ].



**Slika 71.** Željezna elektroda (predobrađena u dušičnoj kiselini) s nanesenim BTHPS –SOM–om u propilenkarbonatu s 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (odzračen); CV s  $50 \text{ mVs}^{-1}$  s rotacijom od 1000 o/min ( $A= 0,35 \text{ cm}^2$ ); ciklusi 10 – 19 do 1,4 V (završetak polimerizacije) [66].

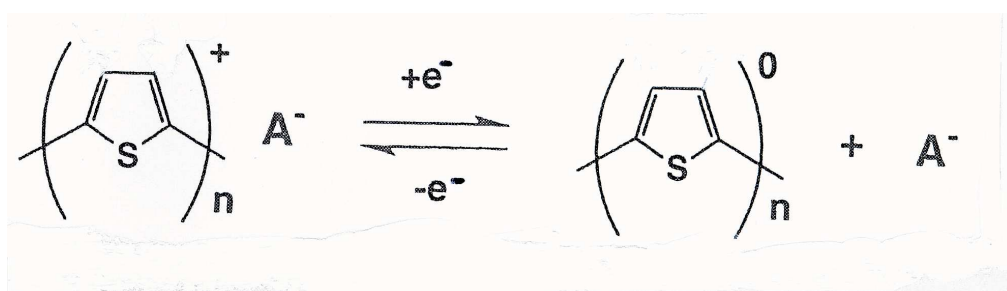
Slika 71 prikazuje zadnjih 10 ciklusa na kojima se može uočiti jasan kraj postupka polimerizacije. To je posebno dobro vidljivo u području reverzibilnih oksidacijskih [1,1 V] i redukcijskih [1 V] šiljaka vodljivog polimera koji su se ustalili, što je znak da je proces umrežavanja završen, količina naboja koji se izmjenjuje s površinom se ne mijenja, a za anodnu i katodnu izmjenu naboja su odgovorni procesi oksidacije i redukcije dvodimenzionalnog polimernog sloja.

Transport redoks procesa odvijao se u rasponu potencijala 700-1400 mV (prema Ag/AgCl). Stupanj protonacije polimera te narinuti potencijal elektrode određuju stupanj vodljivosti polimera. Dok je potencijal elektrode koji se postiže u ovim procesima ovisan o kemijskom sastavu funkcionalne grupe. Uvjet elektroneutralnosti

također određuje tok protuiona za kompenziranje naboja kroz strukturu polimera kako bi kompenzirao promjene u polimeru u oksidirajućem stanju. Prema tome transport protona, ali i aniona u filmu je važan u određivanju brzine redoks promjene. Osnovno pitanje je da li su protoni izbačeni ili su anioni ubačeni u polimer prilikom promjene iz izolirajućeg u vodljivo stanje.

Iz mjerenja s EQCM jasno je da se za vrijeme procesa oksidacije dolazi do izbacivanja protona i ubacivanja aniona, s tim da otpuštanje protona prethodi uzimanju aniona za vrijeme anodnog skeniranja, dok se kod katodnog skeniranja anioni izbacuju, a protoni ubacuju.

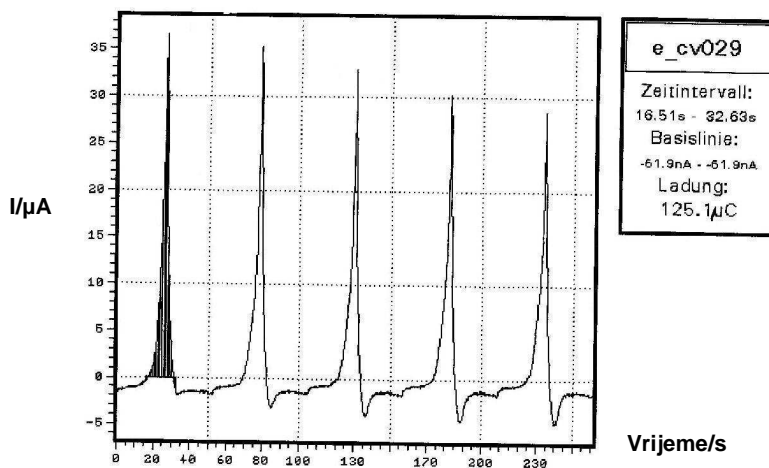
Slika 72 shematski prikazuje postupak izmjene naboja kod jednog politiofenskog lanca, dakle reverzibilnu redukciju kationa oligotiofena u neutralni oblik i povratnu reakciju, odnosno oksidaciju u kation oligotiofena. Točno uzevši kation oligotiofena postoji kao radikal, što u ovoj pojednostavljenoj shemi nije uzeto u obzir.



**Slika 72.** Shematski prikaz redukcije kationa oligotiofena (lijevo) u neutralni oblik i povratna reakcija oksidacije u kation oligotiofena

Pokušaji elektropolimerizacije s dodecilsfosfonskom kiselinom (DPS) **6** i 6-(3-tienil)heksanfosfonskom kiselinom (THPS) **5** ostali su i nakon višestrukih pokušaja uz izmjene uvijeta bezuspješni. S druge strane postizanje karakterističnih krivulja redoks reverzibilnih reakcija za vodljive polimere, stabilnost površine i nakon mnogobrojnih ciklusa, te izmjena naboja između površine i elektrolita, jasno pokazuju da je elektropolimerizacija 6-(3-bitienil)heksanfosfonske kiseline (BTHPS) **4** uspješno izvedena. Razlozi za uspjeh najvjerojatnije leže u činjenici da je sama građa bitiofena s dva tiofenska prstena bila presudna u procesu površinskog umrežavanja radikalkationa bitiofenskih monomera u dvodimenzionalni polimerni sloj.

Nakon završene polimerizacije provedena je integracija površine između anodnih i katodnih vršaka, čime se dobila količina izmjenjenog naboja. Zbrajanjem površina ispod krivulja dobivene su približno jednake količine naboja za procese oksidacije (iz točke mješovitog potencijala do područja preko 0,80 V) i redukcije (povratna krivulja u području od 1,3 V do 0,80 V). Dobivene vrijednosti iznosile su otprilike  $10^{-4}$  C po jednoj polovini ciklusa (povratna krivulja).



**Slika 73.** Mjerenje naboja oksidacije i redukcije nakon završetka elektropolimerizacije

Pri površini elektrode od  $0,35 \text{ cm}^2$  ( $= 0,35 \times 10^{14} \text{ nm}^2$ ) i uračunavanjem elementarnog naboja ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) dobiva se broj od 17,9 elementarnih naboja po  $\text{nm}^2$  površine elektrode, koji se u pola ciklusa izmijeni između oksidacije i redukcije. Pođe li se od pretpostavke da se izmjena naboja dogodi maksimalno za 1 elektron na 4 tiofenska prstena (2 molekule) dolazi se do broja od otprilike **36 molekula /  $\text{nm}^2$** , koje su potrebne za ovakvu izmjenu naboja.

Procjenom za ravnu površinu s molekulama bitiofenskog sistema dolazi se do maksimalne površinske gustoće od **2 - 3 molekule /  $\text{nm}^2$** .

Ova razlika prilikom promatranja monosloja može se objasniti samo onda, ako se pretpostavi veliko povećanje (10 - 20 puta !) efektivne površine elektrode. Ova pretpostavka je sigurno realna pošto se, promatrajući željezne elektrode nakon predobradbe u dušičnoj kiselini, zamjećuje izražena zrnata struktura površine (vidi slike 74 - 87).

Dobiveni naboj je reda veličine izmjene naboja monosloja. Ako se polazi od činjenice da tek svaki 3. do 4. tiofenski prsten nosi pozitivan naboj, to predstavlja stupanj oksidacije 30%.

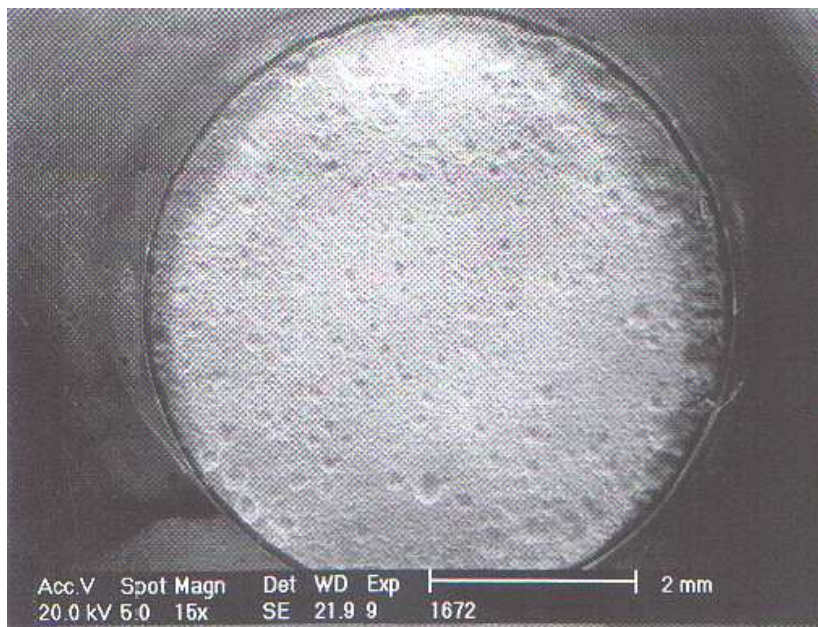
Nakon provedene polimerizacije, elektroda je ciklirana različitim brzinama skeniranja (25 mV/s; 50 mV/s; 100 mV/s i 200 mV/s), pri čemu su vršne gustoće struje redoks reakcija rasle linearno s rastom brzine skeniranja. Ovakva reakcija na promjenu brzine skeniranja je očekivana za tanke slojeve adsorbata, jer je za istu količinu naboja koji se izmjenjuje reakcijama oksidacije i redukcije sada na raspolaganju puno manje vremena. Kod provođenja elektrokemijske polimerizacije bez upotrebe rotirajuće elektrode, dobivene ciklovoltametrijske krivulje nisu znatno odstupale oblikom, te vrijednostima vršnih gustoća struja od odgovarajućih mjerenja izvedenih sa rotacijom. Razlog tomu je činjenica da se radi o reverzibilnom procesu koji ne zahtijeva veliku izmjenu tvari između površine i otopine.

Na slikama 74 – 87 prikazana je površina željezne elektrode slikana pomoću AFM mikroskopa sa uvećanjima 15x, 100x, 500x, 2000x i 3000x, u raznim fazama procesa elektropolimerizacije.

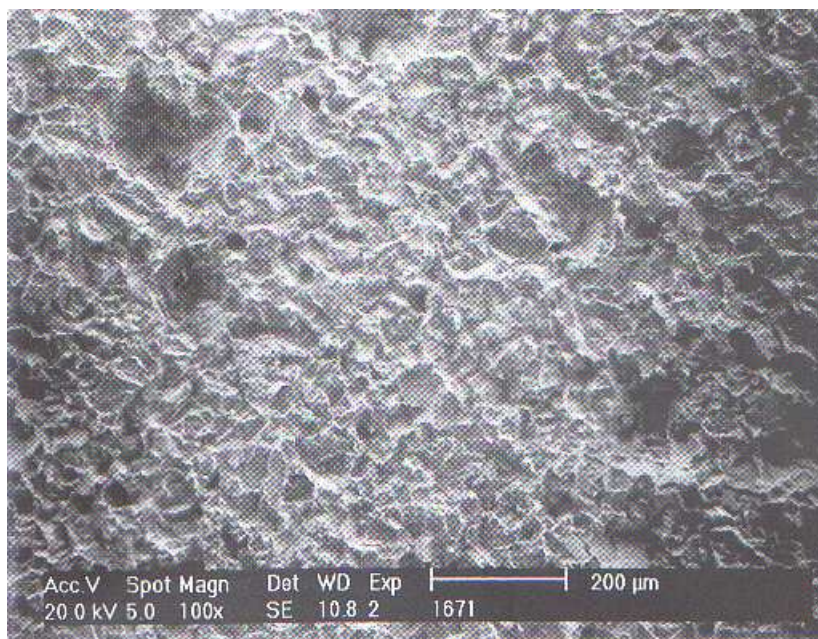
Na slikama 74 – 77 prikazan je željezni supstrat nakon postupka pasivacije predobradom u 10% HNO<sub>3</sub> i nanošenja BTHPS monosloja. Na slici 74 vidljiva je cijela elektroda, dok je sa većim povećanjima uočljiva fina siva i porozna površina elektrode sa vidljivom zrnatom strukturom kao posljedicom nagrizanja kiseline.

Slike 78 – 87 predstavljaju usporedbu kratke i duge polimerizacije za uvećanja 15x, 100x, 500x, 2000x i 3000x. Kratka polimerizacija predstavlja površinu elektrode odmah nakon završetka polimerizacije (20 – 30 ciklusa), dok duga polimerizacija predstavlja elektrodu koja se nakon završetka polimerizacije nastavila ciklirati (70 – 100 ciklusa).

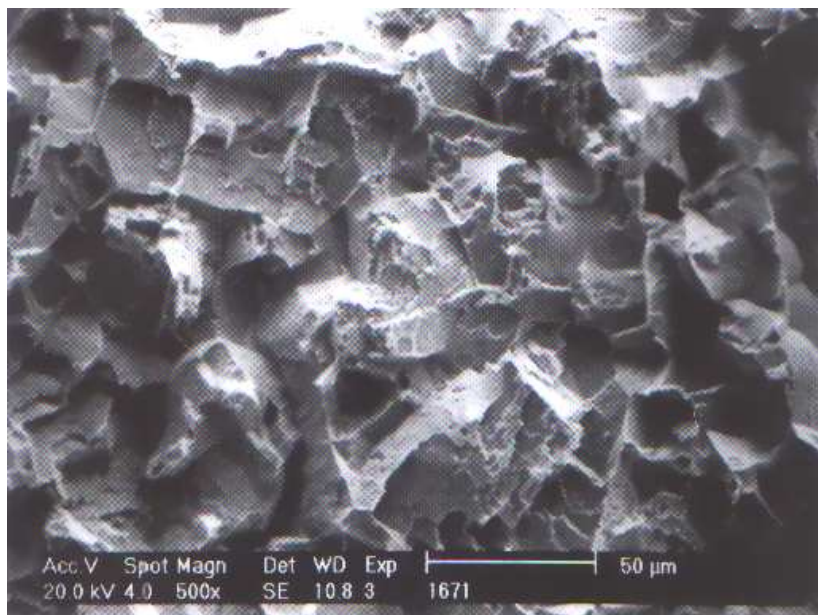
Usporedbom kratke i duge polimerizacije uočljivo je kako je struktura površine dugom polimerizacijom finije popunjena, a zrnata struktura bolje prekrivena, što navodi na zaključak kako se sam proces elektropolimerizacije djelomično nastavlja i dalje, uz male promjene izmjenjenog naboja između polimerne površine i otopine, što na ciklovoltametrijskim krivuljama ostaje prikriiveno.



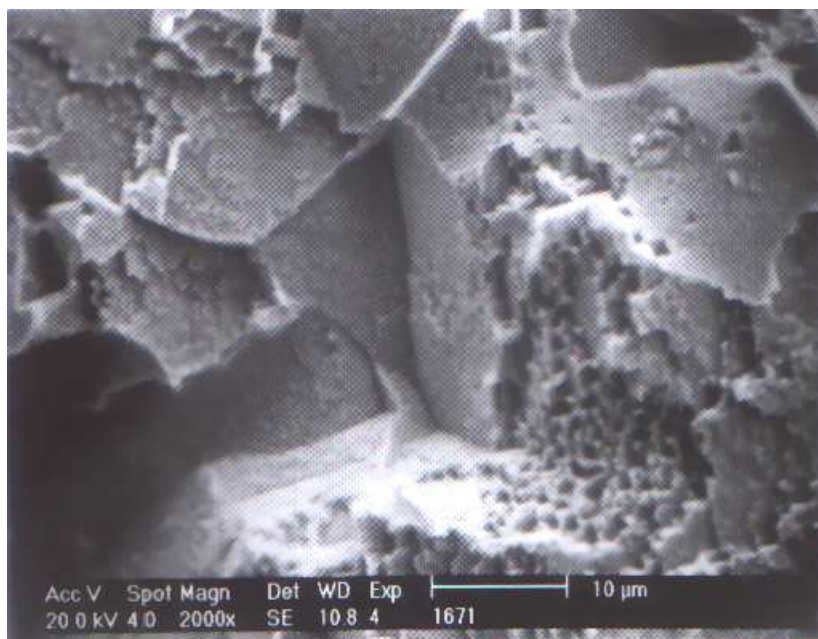
**Slika 74.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTHPS monosloja (15x)



**Slika 75.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTHPS monosloja (100x)

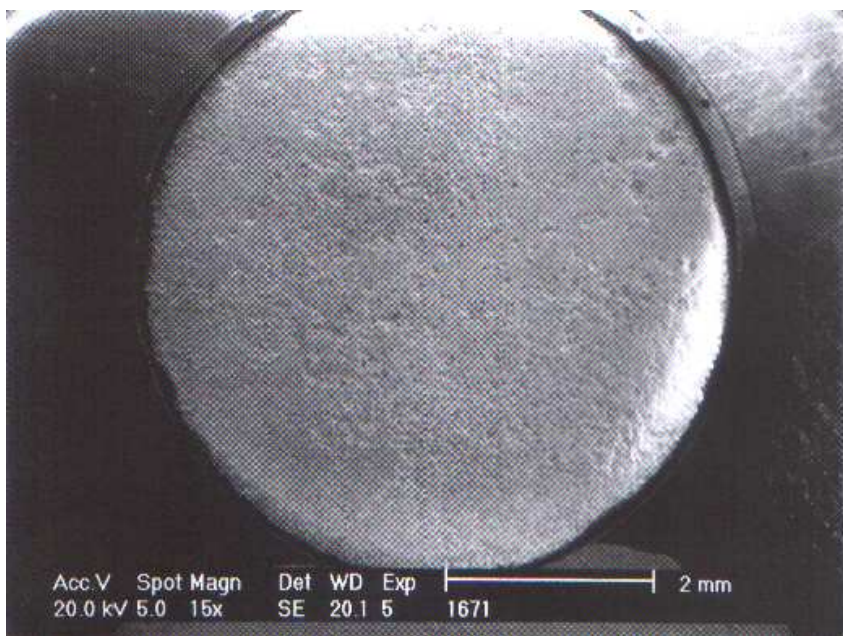


**Slika 76.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTSPS monosloja (500x); vidljivi tragovi nagrizanja kiseline



**Slika 77.** Željezna elektroda nakon obrade u  $\text{HNO}_3$  i nanošenja BTSPS monosloja (2000x); vidljivi tragovi nagrizanja kiseline

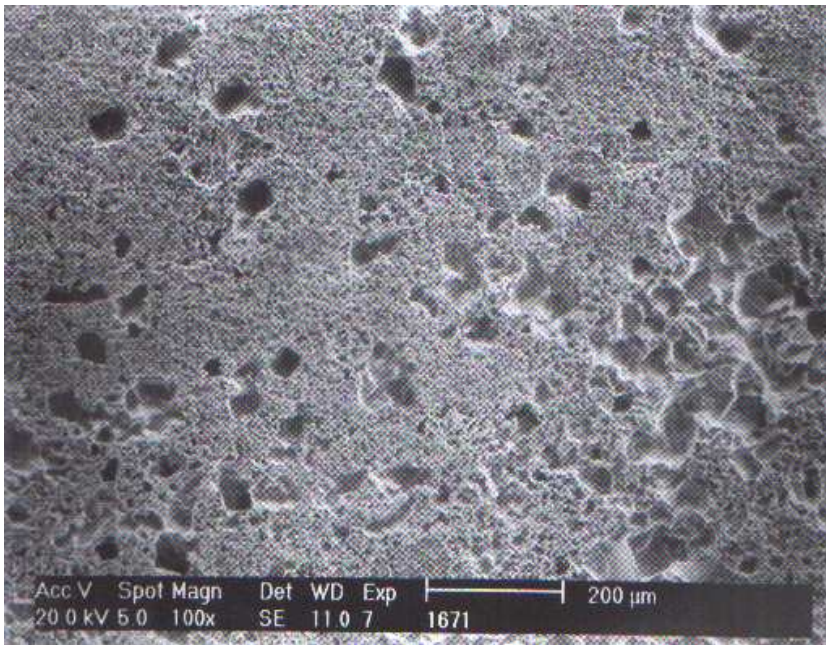




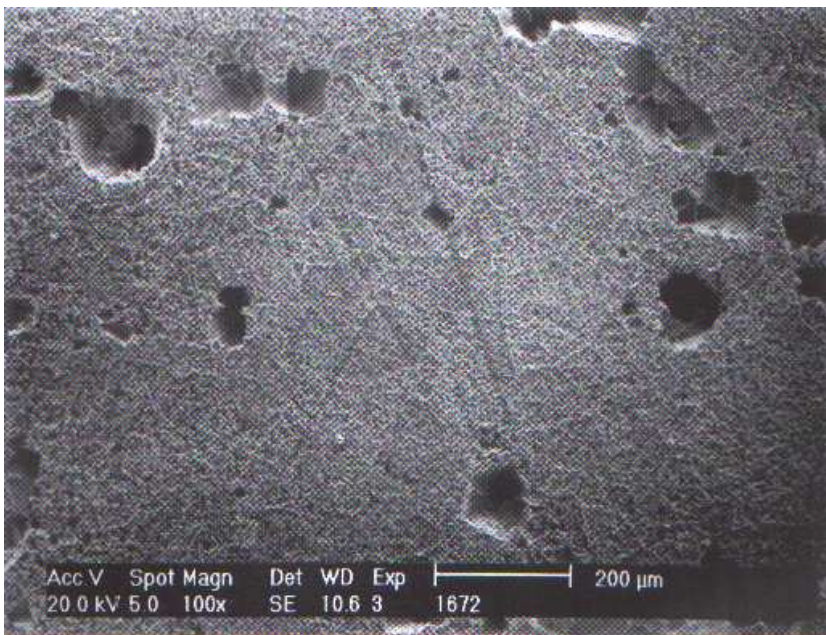
**Slika 78.** Kratko polimerizirana površina elektrode (15x)



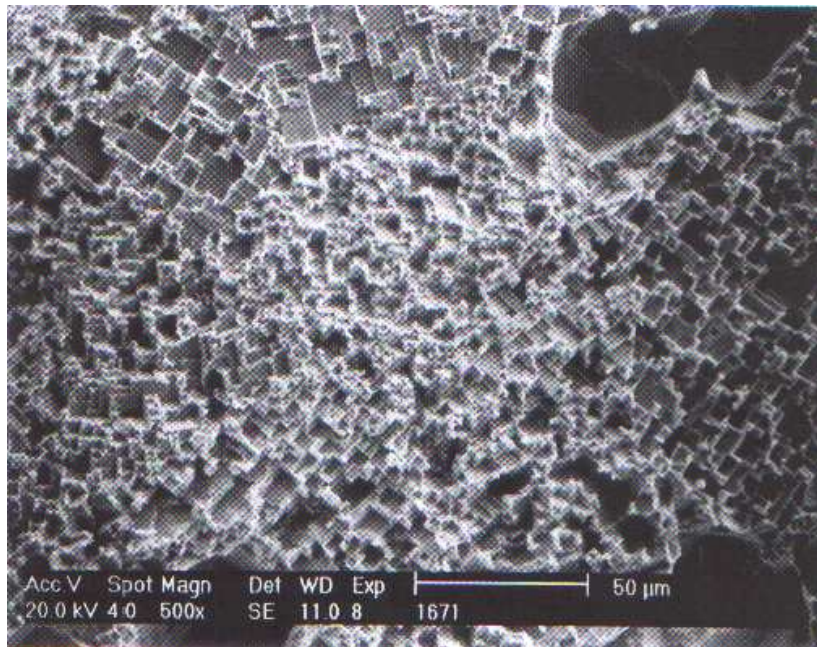
**Slika 79.** Dugo polimerizirana površina elektrode (15x)



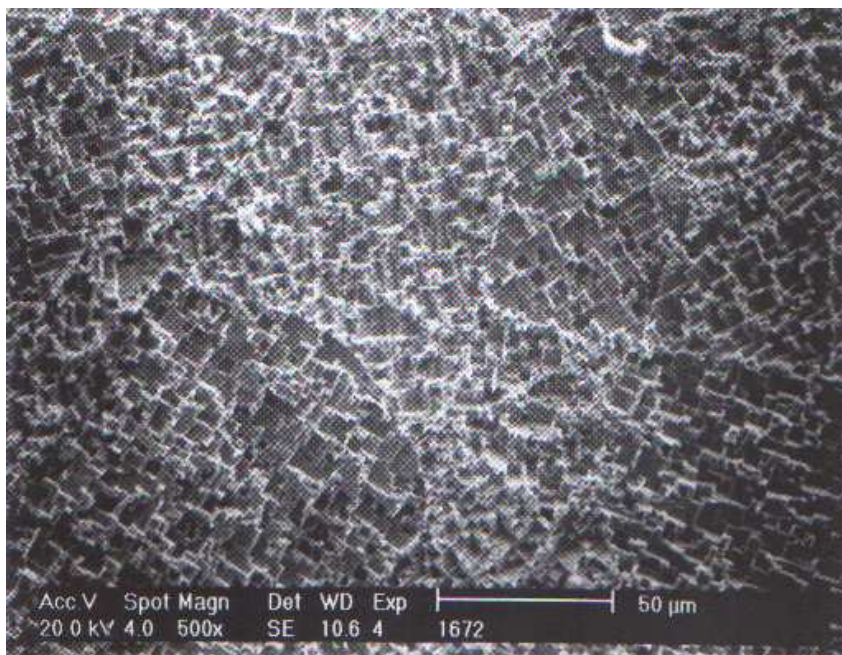
**Slika 80.** Kratko polimerizirana površina elektrode (100x)



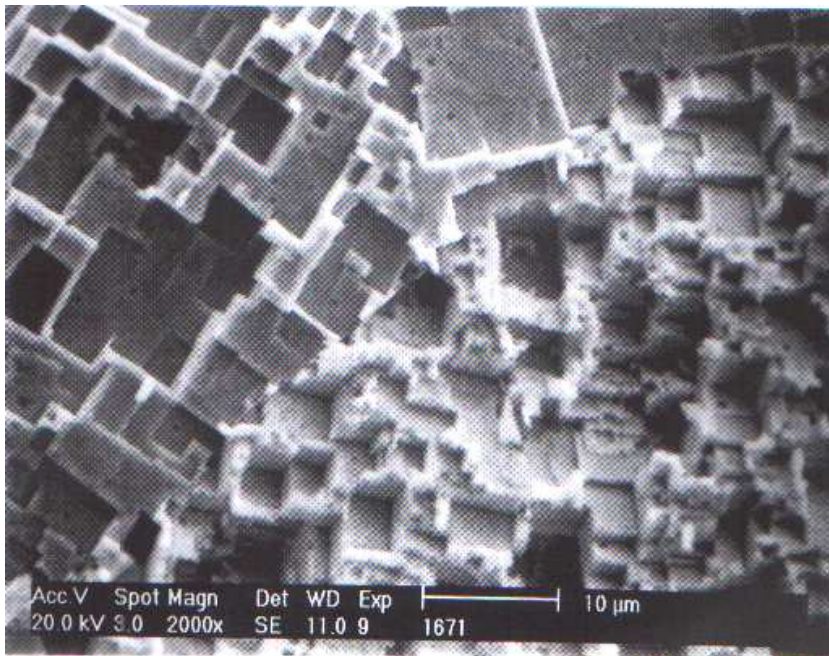
**Slika 81.** Dugo polimerizirana površina elektrode (100x)



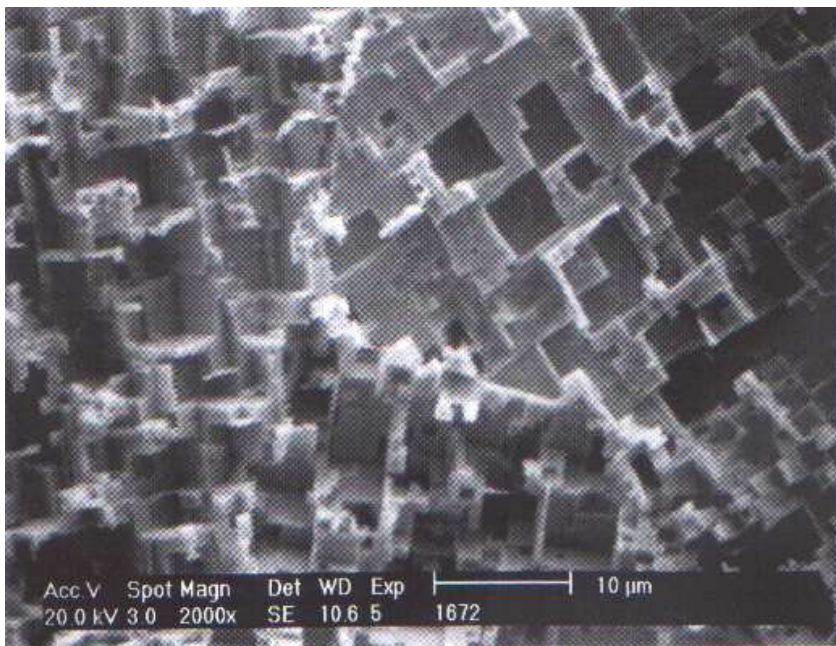
**Slika 82.** Kratko polimerizirana površina elektrode (500x)



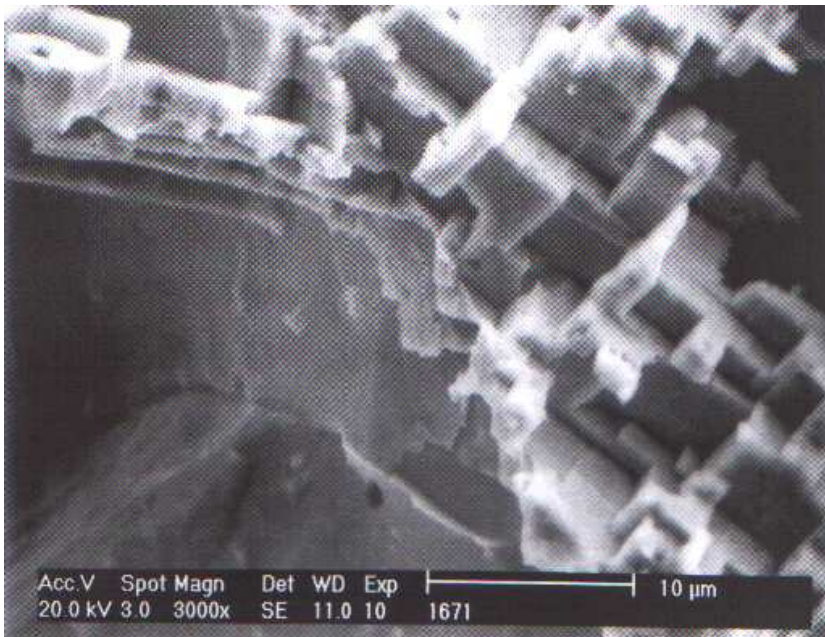
**Slika 83.** Dugo polimerizirana površina elektrode (500x)



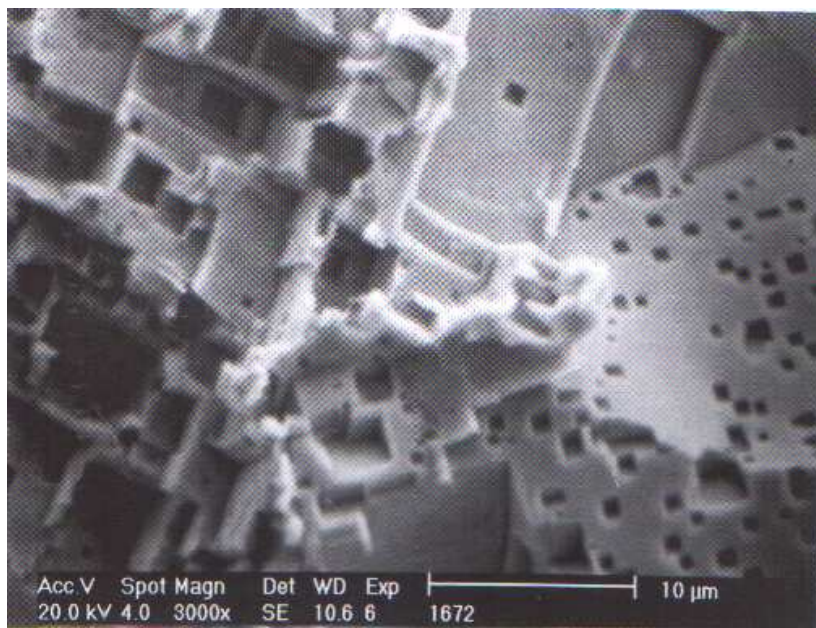
**Slika 84.** Kratko polimerizirana površina elektrode (2000x)



**Slika 85.** Dugo polimerizirana površina elektrode (2000x)



**Slika 86.** Kratko polimerizirana površina elektrode (3000x)



**Slika 87.** Dugo polimerizirana površina elektrode (3000x)

### 7.4 Stvaranje SOM – a s tioenilheksantiolima na zlatu

Kako na početku istraživanja opisanih u ovoj disertaciji nije bilo moguće pretpostaviti, da li je elektropolimerizacija samoorganizirajućeg monosloja na željeznoj elektrodi primjenom tiofenskih derivata kao funkcionalnih grupa izvediva, usporedo se planiralo sintetiziranje odgovarajućih tiola s tiofenskim odnosno bitiofenskim funkcionalnim grupama. Nakon njihova nanošenja u obliku SOM-a na površinu zlata provela se također njihova polimerizacija.

Cilj ovog postupka je na definiranoj površini, kakva je zasigurno površina zlata zbog svoje stabilnosti, demonstrirati proces samoorganiziranja, te postupak polimerizacije. Tako je izvršeno sintetiziranje 3-(tienil -) heksantiola **8** i 3-(2,2'- bitienil -) heksantiola **7** (poglavlje 7.2.2), a postupak njihovog nanošenja u obliku SOM-a na zlato vrlo je sličan postupku nanošenja derivatiziranog tiofenskog monomera na željezo.

#### 7.4.1. Čišćenje

Najprije su dvije zlatne pločice dimenzija : 2,5 x 2,5 cm , ispiranjem u destiliranoj vodi i etanolu p.a., očišćene i odmašćene. Nakon što su se pločice osušile u struji dušika ( $N_2$ ), uronjene su u svježe pripremljenu, još uvijek usljed reakcije vruću, «Piranja» otopinu sljedećih 15 minuta. Priprema «Piranja» otopine izvodi se na sljedeći način: pomoću klipne pipete najprije se u posudu ulije 5 ml 35 % -tnog vodik peroksida ( $H_2O_2$ ), a nakon toga se doda 10 ml koncentrirane sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ) također s klipnom pipetom. Prilikom miješanja ova dva sastojka dolazi do stvaranja velike količine topline. Ovako zagrijana otopina direktno se koristi za čišćenje površina zlatnih pločica.

Pločice samo krajevima naliježu na staklo posude, kako bi površina izložena burnim reakcijama i stvaranju mjehurića plina, bila što ravnomjernije tretirana.

Nakon vađenja pločica iz «Piranja» otopine, pločice se ispiru u vodi i etanolu p.a., te slijedi njihovo sušenje u struji  $N_2$ . Nakon toga više dana ostaju pokrivene u staklenoj posudi zaštićene od prašine na zraku.

### 7.4.2 Postupak nanošenja SOM-a na zlato

Prethodno očišćene zlatne pločice urone se na dva dana pri sobnoj temperaturi u otopinu tiola koncentracije  $10^{-3}$  M. Nakon vađenja pločice se temeljito ispiru s etanolom p.a. i suše se u struji dušika ( $N_2$ ). Na kraju se još najmanje jedan dan čuvaju na zraku zaštićene od prašine.

Karakteriziranje nanesenog SOM-a na zlatu provodi se najprije mjerenjem kontaktnog kuta, a kasnije se koristeći dodekantiol kao referentnu supstancu provode struja – napon mjerenja u vodenoj otopini 0,1 M  $NaClO_4$  s redoks sustavima  $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$  [ od svake 0,005 mola ].

Osim toga, provedena su i mjerenja s Fourierovim transformacijskim infracrvenim (FT-IR) spektrometrom uz pomoć refleksne jedinice za čisto zlato, dodekantiol i sintetizirane tirole **7** i **8**. Na osnovi slabog intenziteta dobivenih krivulja adsorpcije, usprkos velikom broju skenova, čemu je naravno razlog neznatna debljina monosloja, bilo je moguće samo mjestimično slabim signalnim grupama u području između  $2900$  i  $3000\text{ cm}^{-1}$  smisljeno odrediti karakter (alkilni signali heksilnog lanca u tiolima **7** i **8**).

Kod krivulja struja/napon ( $I/E$ ) s dodekantiolom (zlatne pločice s nanesenim SOM-om) pokazalo se, da u usporedbi s očišćenim zlatnim pločicama, uslijed nanesenog monosloja dodekantiola, nastaje jako mali ili neznatni efekt zaštite. Drugim riječima, prilikom struja/napon mjerenja na uzorcima sa nanesenim SOM-om, s maksimalnim naponom od 1,0 V, uz iste uvjete mjerenja, vrijednosti jakosti struje su bile niže za 10% u odnosu na očišćene pločice. Na osnovu toga se zaključilo da ova metoda karakterizacije nije dovoljno plauzibilna i da se u nastavku ispitivanja neće koristiti. Time su se mjerenja kontaktnog kuta pokazala kao najjednostavniji i najsigurniji pokazatelj za karakterizaciju SOM-a na zlatu.

Mjerenja kontaktnog kuta na zlatu provedena su na isti način kao i već opisana mjerenja na željeznim elektrodama uz pomoć uređaja firme „Dataphysics Instruments GmbH“ (model OCA 15 plus). Prvo je na predobrađenu površinu supstrata nanescena kapljica destilirane vode volumena  $1 - 3\ \mu\text{l}$ , koja se uz pomoć digitalne kamere snima i obrađuje na računalu. U tablici 2. su prikazane dobivene vrijednosti kontaktnih kuteva na zlatu, a usporedno su prikazani i rezultati kontaktnih kuteva dobivenih na željezu za strukturno analogne fosfonske kiseline.

Zlato	očišćena površina zlata :  <b><i>KW = 61.0<sup>o</sup></i></b>	dodekantiol :  <b><i>KW = 103.3<sup>o</sup></i></b>	tienilheksan tiol <b><u>8</u></b> :  <b><i>KW = 80.2<sup>o</sup></i></b>	bitienilheksan tiol <b><u>7</u></b> :  <b><i>KW = 85.5<sup>o</sup></i></b>
Armco- željezo	čisto / polirano : <b><i>KW = 51.4<sup>o</sup></i></b>  predobrađeno s HNO <sub>3</sub> : <b><i>KW = 18.5<sup>o</sup></i></b>	dodecilsfosfon- ska kiselina <b><u>6</u></b> :  <b><i>KW = 148.5<sup>o</sup></i></b>	tienilheksan fosfonska kiselina <b><u>5</u></b> :  <b><i>KW = 101.1<sup>o</sup></i></b>	bitienilheksan fosfonska kiselina <b><u>4</u></b> :  <b><i>KW = 121.7<sup>o</sup></i></b>

**Tablica 2.** Usporedba kontaktnih kuteva nakon nanošenja SOM-a na zlatu i željezu (sve navedene vrijednosti kontaktnih kuteva su srednje vrijednosti 4 - 8 mjerenja)

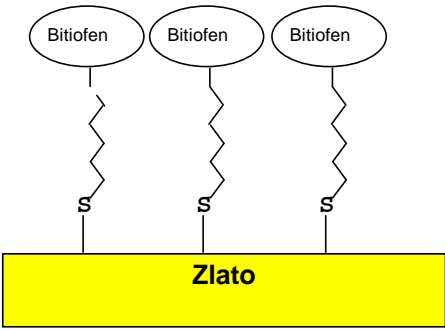
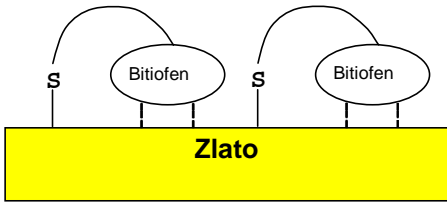
## 7.5 Pokušaji elektropolimerizacije na zlatu

Nakon provedenih ispitivanja u svrhu mogućnosti nanošenja samoorganizirajućih monoslojeva (SOM-a) na zlatu koristeći sintetizirane tiole **7** i **8**, pokušala se izvesti i elektropolimerizacija zlatnih elektroda na koje je nanesen bitienilheksantiol **7**. U ovu svrhu su korištene rotirajuće zlatne elektrode površine 0,35 cm<sup>2</sup>. Pri tome su se, kao i kod elektropolimerizacije na željeznim rotirajućim elektrodama, provodila CV - mjerenja u propilenkarbonatu s 0,1 M NBu<sub>4</sub>CIO<sub>4</sub> kao vodljivom soli. Potencijali su mjereni u odnosu prema Ag/AgCl [0,22 V prema SVE], dok je potencijal promjene iznosio 1,1 V odnosno 1,2 V. I pored višestrukih pokušaja elektropolimerizacije uz pomoć CV -ciklusa nisu se postigli rezultati, koji bi pružili jednoznačne dokaze o uspješnoj polimerizaciji.

### 7.5.1 Povoljni i nepovoljni položaj SOM molekule bitienilheksantiola **7** na zlatu

Jedan od mogućih razloga neuspješne elektropolimerizacije bitienilheksantiola **7** na zlatu je i pojava strukturnih problema. Nanesene molekule monosloja za ovu



<p>Monosloj sa željenom vezom samo na tiolu kao adhezijskoj grupi.</p>	<p>Bifunkcionalna veza na oba kraja molekule, pri kojoj je naknadna polimerizacija teško moguća.</p>
 <p style="text-align: center;"><b>Povoljan položaj</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>Nepovoljan položaj</b></p>

**Slika 88.** Povoljni-lijevano i nepovoljni–desno položaj SOM molekule bitienilheksantiola **7** na zlatu

primjenu ne zauzimaju povoljan geometrijski raspored, neophodan za uspješnu polimerizaciju. Budući da tiofen i bitiofen imaju sposobnost stvaranja veza sa zlatom i preko atoma sumpora iz tiofenskog prstena [9], postoji velika mogućnost za tiole **7** i **8** prilikom stvaranja monoslojeva, da se oba kraja molekule vežu za površinu zlata kao prijanjajuća grupa. To naravno može dovesti do problema prilikom planirane polimerizacije (slika 88). Zbog ovoga problema potrebna su dodatna ispitivanja, u kojima bi se stvaranje SOM -a pomoću bitienilheksantiola **7** (u otopini etanola i kasnije prilikom postupka orijentacije na zraku) provodila ne pri sobnoj temperaturi kao dosada, već pri 50 – 60°C. Uz ovu promjenu uvjeta ostvarilo bi se povoljno vezivanje tiola na zlatnu površinu, budući da je veza zlata i tiolske grupe jača od veza zlata s tiofenom i bitiofenom. Ovim postupkom temperiranja mogao bi se omogućiti uspješan postupak polimerizacije čime bi se otišlo korak dalje u proučavanju mehanizma elektropolimerizacije na zlatu.



## 8. ZAKLJUČAK

Rezultati provedenih istraživanja pokazuju da je uspješno izvedeno, kako stvaranje samoorganizirajućih monoslojeva (SOM-a) različitih fosfonskih kiselina na pasiviranom željezu (predobradba dušičnom kiselinom, 10% HNO<sub>3</sub>), tako i elektropolimerizacija SOM funkcionalnih grupa (bitienil heksanfosfonske kiseline (BTHPS) 4.

Time je pokazano da bi provedeni postupak prevlačenja primjenom bitiofenskih funkcionalnih grupa tehnički mogao biti izvediv. Naravno da postupak mora biti dodatno odgovarajuće optimiran, što je i preduvjet za dobivanje sigurnog i brzog postupka! Tako je dobiven način prevlačenja koji ima sljedeća svojstva:

- jednostavnim se postupkom uranjanja može nanositi na hrapave, nepravilne plohe, te na površine koje se teško prevlače konvencionalnim postupcima prevlačenja;
- uz pomoć alkilirane prijanjajuće grupe (fosfonska kiselina) stvara jaku kemijsku vezu s metalom (kemisorpcija) i dodatno inhibitorski djeluje na metalnu površinu. Ovom vezom ne ostvaruje se samo povezivanje monosloja i podloge, već ujedno sprječava anodno otapanje čelika za vrijeme elektropolimerizacije;
- elektropolimerizacijom tiofenskog monosloja vodi do umrežavanja samoorganizirajućeg monosloja, čime se poboljšava korozijska zaštita, te mehaničko stabiliziranje sloja;
- ima sposobnost pozitivne polarizacije površine dotiranjem vodljivih polimera, tako da se na samoorganizirajući monosloj kasnije lako nanosi čvrsto prijanjajući sloj pokrivnog vodenog laka;
- ima sposobnost redukcije električki vodljivih polimera, čime se stvara električki neutralni i hidrofobni polimer, što čini barijerni sloj na metalnoj površini i time inhibira redukciju kisika, koja dovodi do korozije i delaminacije prevlake;
- pod radnim uvjetima nije štetan za okoliš, a ujedno može istisnuti fosfatiranje i kromatiranje.

Za razliku od njih, samoorganizirani monoslojevi s jednostavnim tienilheksan fosfonskim kiselinama **5** (jednostavne tiofenske funkcionalne grupe za razliku od bitiofenskih) dosada se nisu uspješno polimerizirali u analognim CV eksperimentima, pri anodnim promjenama kod potencijala 1,4 V odnosno kod drugih elektroda pri potencijalu 1,7 V (vs. Ag/AgCl), što govori u prilog primjeni razgranatih funkcionalnih grupa, u cilju što jednostavnijeg i uspješnijeg umrežavanja prilikom polimerizacije vodljivih polimera.

Elektropolimerizacija bitienilheksantiola **7** na zlatu, kao još jednom modelu sustava također nije bila uspješna prilikom prvih CV – eksperimenata analognim prethodnima. Uzroci tomu mogu biti različiti. Za daljnji razvoj postupka prevlačenja čelika, pokušaji nanošenja tiola na zlatu nisu više od direktnog značenja. Međutim, ovi eksperimenti mogu pridonijeti shvaćanju osnova procesa samoorganiziranja i polimerizacije, te iz toga razloga imaju svoj značaj i u daljnjem radu svakako treba planirati daljnja ispitivanja na zlatnim supstratima.

Da bi se mogli donijeti konkretniji zaključci o postupcima polimerizacije na zlatu, u planu su daljnja ispitivanja na čistom zlatu (čišćenje s «Piranja» otopinom), uz korištenje različitih tiola (dodekantiol, tioli **7** i **8**) u visoko čistom propilen karbonatu.

U eksperimentalnom dijelu rada korišteno je Armco željezo sa 99,99% Fe, dobiveno elektrolitički, monofazne feritne strukture i površinskog oksida, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - željezo (III) oksid, koji se na površini elektrode stvara uporabom jakog oksidansa HNO<sub>3</sub>.

Feritna struktura elektrode egzistira sve do udjela ugljika od 0,025%, dok se pri višim udjelima ugljika pojavljuju feritna i perlitna struktura u različitim omjerima.

Kod nelegiranih i niskolegiranih čelika, kojima je i namijenjen ovaj sustav prevlačenja, ugljik predstavlja glavni element, koji ima odlučujući utjecaj na svojstva čelika. Drugih elemenata ima samo u udjelima koji nemaju bitnog utjecaja (Mn <0,8%, Si <0,6%, S i P kao nečistoće) na osnovnu mikrostrukturu.

Povećani sadržaj uključaka i nečistoća na površini čelika, zbog različitog elektrodnog potencijala doveo bi do stvaranja galvanskih članaka, što bi dovelo do pojave korozije. Primjer za to su čelici sa sadržajem sumpora (0,1 – 0,3%) i mangana (0,6 – 1,5%), koji sadrže veće količine čestica manganovog sulfida (MnS).

Ovaj povećani udio ugljika lokalno utječe na mikrostrukturu materijala, te na promjenu razmaka Fe atoma u BCC rešetki, ali ne mijenja sastav površinskog filma. Ovo istraživanje upravo se i temelji na površinskim svojstvima materijala na koja odlučujući utjecaj ima sastav površinskog filma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gdje dominantnu ulogu ima Fe, a ne mikrostrukturna svojstva materijala.

Drugi bitan razlog korištenja čistog željeza je mogućnost usporedbe postignutih rezultata sa rezultatima ostalih istraživanja koja se bave istom tematikom [12, 40, 65].

Zaključak je da je čisto Fe korišteno u svrhu istraživanja zbog svoje čistoće, ali nikakvih bitnijih razlika u rezultatima vjerojatno ne bi bilo niti prilikom uporabe nelegiranih i niskolegiranih čelika.

U slučajevima kada se želi ispitati utjecaj legiranih elemenata na površinska svojstva koriste se nehrđajući visokolegirani čelici [Chuan-Min Ruan, Thomas Bayer, Creation and characterization of n-alkylthiol and n-alkylamin self-assembled monolayer on 316L stainless steel, *Thin Solid Films*, 419, (2002) 95-104.].

Rezultati ovih istraživanja potvrđuju mogućnost stvaranja samoorganiziranih monoslojeva alkiltiola i alkilamina iz otopine na nehrđajućim čelicima, čija površina prije nanošenja mora biti elektrokemijski reducirana. Alkiltioli se nisu mogli adsorbirati na površinu nehrđajućeg čelika sve dok je na površini egzistirao pasivirajući oksidni film. Nastali filmovi slični su filmovima koji nastaju nanošenjem alkiltiola na plemenite metale s kojima se podudaraju i u načinu brze početne adsorpcije na površini kao nesređenog monosloja za čime slijedi spori proces slaganja i samoorganiziranja.

### 8.1 Pogled unaprijed

Za daljnji razvoj ovog postupka prevlačenja potreban je cijeli niz dodatnih ispitivanja i optimalizacije postignutih postupaka, kako bi bili prikladni za tehničku uporabu.

Kao prvo potrebno je još detaljnije istražiti tehničku primjenu  $\text{HNO}_3$  –predobradbe željeza u svrhu stvaranja stabilnog pasivnog sloja u smislu izdržljivosti posebno prilikom visokih potencijala CV-a. Alternativno se trebaju istražiti i druge mogućnosti, npr. uranjanje željeza u razrijeđenu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , te naknadno uranjanje u 30 % vodikov peroksid.

Nanošenje monosloja fosfonske kiseline uranjanjem željeznih pripravaka u odgovarajuću vodenu otopinu fosfonske kiseline također treba optimirati s obzirom na trenutnih 15 sati uranjanja pri sobnoj temperaturi i to:

- uranjanjem u već predgrijanu otopinu na otprilike  $50 - 60^\circ \text{C}$
- povećanjem koncentracije fosfonske kiseline s  $10^{-3} \text{ M}$  na  $10^{-2} \text{ M}$
- promjenom pH vrijednosti otopine fosfonske kiseline u odnosu na korištene otopine s pH 8.

Nakon izvršene elektropolimerizacije postupak prevlačenja elektroda, kao završnog sloja, također je bitno optimizirati. Prevlačenje se vrši uobičajenim pokrivnim lakom (npr. akrilnim). Na tako pripremljenim elektrodama tada slijedi provođenje različitih elektrokemijskih mjerenja (I/E-krivulje, CV-mjerenja, EIS-mjerenja), korozijskih testova (test u slanoj komori, mjerenja rasterskom Kelvinovom sondom) i testova prijanjanja laka.

Interesantno bi bilo ispitati da li se isti postupak može primijeniti i kod pocinčanog čelika, aluminijske ili titana, jer je poznato da je prijanjanje laka na površini pocinčanog čelika loše zbog specifičnih svojstava takve površine. Tako se nameće pitanje da li će ovaj novi postupak prevlačenja, zbog očekivanog, znatno boljeg prijanjanja laka, pored svojih inhibirajućih svojstava, pokazati odlučujuću prednost za ove materijale.

Sličan postupak prevlačenja na aluminiju ili titanu bi bio interesantan s obzirom na stvaranje funkcionalnih slojeva na ovim materijalima. Na osnovi prirodno stabilnih pasivnih slojeva na ovim metalima, odmašćivanje / čišćenje prije samog nanošenja sloja fosfonske kiseline bi bilo sasvim dovoljno, a lak kao dodatna zaštita za većinu primjena ne bi bio potreban.

Dvodimenzionalna vodljiva struktura na pasivnom sloju omogućava potpuno nova električna svojstva površine, tako da je lako zamisliti neke od mogućih primjena:

- površinski modificirane titanove elektrode za elektrokemiju;
- aktivirajući elektrokromatski efekti povezani sa specijalnim materijalima u boji (izmjenom politiofenskog lanca iz neutralnog oblika u pozitivno nabijene poliradikal katione);
- proizvodnja kemijskih ili biokemijskih senzora;
- električki aktivirani polaritet površine (politiofenski lanac u neutralnoj formi je hidrofoban, a anodnom polarizacijom nastali radikal kationi stvaraju hidrofilnu površinu).

Najnoviji rezultati dobiveni u nastavku istraživanja idu u smjeru optimalizacije postupka polimerizacije, pa su tako sintetizirani novi monomeri (TTHPS i NPHPS) i potvrđeni novi načini dobivanja stabilnih pasivnih slojeva na željezu pomoću razrijeđene fosforne kiseline 10%  $H_3PO_4$  (željezo (III) fosfat) i anodnom polarizacijom u 0,1 M  $Na_2HPO_4$ . Mjerenja kontaktnog kuta s novim supstancama i novim načinima pasiviranja daju optimistične rezultate, kao i krivulje polimerizacije koja se sada izvodi sa većom sigurnošću i manjim brojem ciklusa.





## 9. LITERATURA

- [1] Dennis E. Tallman, Geoff Spinks, Anton Dominis, Electroactive conducting polymers for corrosion control, Part 1, *J. Solid State Electrochemistry*, **2002**, 6, 73-84
- [2] S.P. Sitaram, J. O. Stoffer, T. J. O'Keefe, *J. Coatings Technology*, **1997**, 69, 65.
- [3] B. Wessling, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 226.
- [4] W.-K. Lu, R.L. Elsenbaumer, B. Wessling, *Synth. Met.*, **1995**, 71, 2163.
- [5] J.L. Camalet, J.C. Lacroix, S. Aeiych, K. Chane-Ching, P.C. Lacaze, *Synth. Met.*, **1998**, 93, 133.
- [6] C.A. Ferreira, S. Aeiych, J.J. Aaron, P.C. Lacaze, *Elektrochim. Acta*, **1996**, 41, 1801.
- [7] K. M. Jüttner, Forschungsantrag, DECHEMA e.V., **1999**
- [8] V. Chechik, R. M. Crooks, C. J. M. Stirling, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1161.
- [9] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1315.
- [10] L. Duan, S. J. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 9812.
- [11] K. V. Gothelf, *J. Elektroanal. Chem.*, **2000**, 494, 147.
- [12] H.-J. Adler, E. Jähne, F. Simon (Institut für Polymerforschung Dresden e.V.), Ergebnisbericht zum Sonderforschungsbereich 287 / Teilprojekt B1 . Izvještaj o rezultatima se nalazi na internetu na stranicama <http://www.chm.tu-dresden.de/sfb/b/b1/b1.htm> u obliku PDF – datoteke.
- [13] I. Mäge, E. Jähne, A. Henke, H.-J. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, *Macromol. Symp.*, **1997**, 126, 7.
- [14] E. Kalman, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 3607.
- [15] I. Felhösi, Z. Keresztes, E. Kalman, Proc. 2001 Joint International Meeting, San Francisco, 2-7 September, **2001** ( Abstract Nr. 499 ).
- [16] Yunxia Chen, Weimin Liu, Chengfeng Ye, Preparation and characterisation of self-assembled alkanephosphate monolayers on glass substrate coated with nano-TiO<sub>2</sub> thin film, *Materials Research Bulletin*, **2001**, 36, 2605 – 2612

## 9. LITERATURA

---

- [17] Hun-Gi Hong, Wonchoul Park, Euykyung Yu, J. *Elektroanal. Chem.*, **1999**, 476, 177.
- [18] G. Kalyuzhny, A. Vaskevich, G. Ashkenasy, A. Shanzner, I. Rubinstein, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8238.
- [19] O. Dannenberger, K. Weiss, C. Wöll, M. Buck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 1509.
- [20] Die Passivität der Metalle, nalazi se na internetu na stranicama <http://docserver.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/2000> u obliku PDF – datoteke.
- [21] Stimming, U. & Shultze, W. *Electrochem. Acta*, **1979**, 24, 859-869
- [22] Chen, C.-T. & Cahan, B.D. *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 17-26.
- [23] Verwey, E.J.W. *Physica*, **1935**, 2, 1059
- [24] Dechema Wekstoff Tabelle, E30, Februar **1992**
- [25] R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, **1970**.
- [26] Mott. N.F. *Trans. Faraday Soc.*, **1947**, 43, 429.
- [27] Kirchheim, R. *Electrochem. Acta*, **1987**, 32, 1619-1629.
- [28] Chao, C.Y., Lin, L.F. & Macdonald, D.D. *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, 128, 1187-1194.
- [29] Petri Kinnunen, *Electrochemical characterisation and modelling of passive films on Ni- and Fe- based alloys*, Dissertation, Finnland **2002**.
- [30] Scrosati, B., *Progress Solid State Chem.*, **1988**, 18, 1.
- [31] Kanatzidis, M.G., *Chem. & Eng. News*, **1990**, 68 (49), 36.
- [32] Lugli, G., Pedretti, U. and Perego, G., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1985**, 23, 129.
- [33] Naoi, K., Lien, M. and Smyrl, W. H., *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 440.
- [34] Munstedt. H., Kohler, G., Mohwald, H., Neagle, D., Bittin, R., Ely, G. and Meissner, E., *Synth. Metals*, **1987**, 18, 259.
- [35] Michael E.G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Press, New York, **1994.**, Part 1, 148
- [36] Y. Chen, W. Liu, C. Ye, L. Yu, S. Qi, *Materials Research Bull.*, **2001**, 36, 2605.
- [37] E. Kalman, *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 3607-3609
- [38] H.-J. Himmel, C. Wöll, *Herstellung organischer Dünnschichten*, *Chemie in unserer Zeit*, **1998**, 32, 6, 294-301.

- [39] H. O. Finklea, Elektrochemistry of Organized Monolayers of Thiols and Related Molecules on Electrodes, *Electroanalytical Chemistry*, 1996, Vol. 19, 109-335.
- [40] I. Felhosi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman, Kinetics of Self-Assembled layer formation on iron, *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 2335-2340.
- [41] F. Kovačiček, Đ. Španiček, *Materijali - osnove znanosti o materijalima*, FSB, Zagreb, **2000**, 69-72.
- [42] K. Menke, S. Roth, *Metallisch leitfähige Polymere I, II*, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, 20, 33-43.
- [43] R. Bürgler, Magistarski rad „Inhibitorsko djelovanje organskih monoslojeva na zaštitu čelika od korozije“, Zagreb, **2002**.
- [44] W. Plieth, U. Rammelt, W.-J. Fischer, (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Polymerforschung Dresden e.V.) , Ergebnisbericht zum Sonderforschungsbereich 287 / Teilprojekt C2/ C10 . Izvještaj o rezultatima nalazi se na internetu na stranicama [http://www.chm.tu-dresden.de/sfb/c/c2\\_10.html](http://www.chm.tu-dresden.de/sfb/c/c2_10.html) u obliku PDF – datoteke.
- [45] Dennis E. Tallman, Geoff Spinks, Anton Dominis, Electroactive conducting polymers for corrosion control, Part 2, *J.Solid State Electrochemistry*, **2002**, 6, 73-84
- [46] Terje A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, New York, , Wei-Kang Lu, S. Basak, R.L. Elsenbaumer, *Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers*, **1998**, 31, 881-918
- [47] R. G. Nuzzo, L. H. Dubbis, D. L. Allara, Fundamental Studies of Microscopic Wetting on Organic Surfaces, *Journal of American Chemical Society*, **1990**, 112, 558-569.
- [48] K. Slowinski, R. W. Chamberlain, C. J. Miller, M. Majda, Through-Bond and Chain to Chain Coupling, *Journal of American Chemical Society*, **1997**, 119, 1910-1919.
- [49] Colin D. Bain et al, Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold, *Journal of American Chemical Society*, **1989**, 111, 331-335.
- [50] EG&G Princeton Applied Research, *Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques*, Application note Corr-4, USA, **1983**
- [51] V.S. Sastri, *Corrosion Inhibitors*, John Wiley & Sons, New York, **2000**.
- [52] P.Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, *Angew. Chem.* **1990**, 102, Nr. 4, 414.

- [53] J. N. Ashley et al. , *J. Chem. Soc.* **1958** , 3298.
- [54] W. Nincham, *J. Chem. Soc.* **1953** , 2601.
- [55] Carpita, R. Rossi, *Gazz. Chim. Ital.* , **1985** , 115 (11-12), 575.
- [56] N. Jayasuriya, J. Kagan, *Heterocycles* , **1986** , 24 , 2901.
- [57] Disertacija Michaela Wedela : „Synthese von Porphyrin- und Chlorinderivaten zur Immobilisierung auf Elektrodenoberflächen und Darstellung von Porphyrin-Fulleren-Dyaden“ ( Bremen **2000** ) , Str. 76 .
- [58] A. Giumanini et al. , *J. Org. Chem* , **1976** , 41 , 2187 .
- [59] K.Sasse, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, , Georg Thieme Verlag Stuttgart **1963**. 4. Aufl. Band 12/1 (Teil 1), S. 433 – 439.
- [60] Organikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**, S.206 (Allg. Vorschrift zur Darstellung v. Thiolen über S-Alkyl-Thiouraniumsalze).
- [61] P. Bäuerle, E. Emge, *Adv. Mater.* ,**1998**, 3 (No. 4), 324 .
- [62] R. H. J. Schmitz, K. Jüttner, *Synth. Met.* , **1999**, 101, 102 .
- [63] R. H. J. Schmitz, K. Jüttner, *Synth. Met.* , **1999**, 101, 579 .
- [64] R. H. J. Schmitz, K. Jüttner, *Elektrochim. Acta*, **1999**, 44, 1627.
- [65] U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, Korrosionsschutzeigenschaften dünner Polymethylthiophenfilme auf Eisen, GDCh-Monographie, **2000**, Bd. 21, 275-283 ; ( ISBN : 3-924763-90-9 ) . TU Dresden ( Institut für Physikalische und Elektrochemie ).
- [66] U. Harm, R. Bürgler, W. Furbeth, K.-M. Mangold. K. Jüttner, “Novel protective coatings for steel based on a combination of self-assembled monolayers and conducting polymers”, Macromolecular Symposia '02, (2002), Wiley-VCH, 187, 65-75.

## 10. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Ronald Bürgler  
Datum rođenja: 07.09.1972.  
Mjesto rođenja: Slavonski Brod, Hrvatska

### Izobrazba i praksa

- 10.1991. – 05.1996. Studirao na Fakultetu strojarstva i brodogradnje i diplomirao s vrlo dobrom završnom ocjenom
- 07.1996. – 09.1996. Praksa u okviru IAESTE programa za razmjenu studenata u firmi za reparaciju lokomotiva u Luksemburgu
- 11.1996. – 09.1997. Služenje vojske
- 09.1997. – 09.1998. Odradio pripravnički staž u firmi KONČAR – električne lokomotive u projektnom uredu, na poslovima konstruiranja pomoću AUTO-CAD-a
- 09.1998. – 01.2003. Zaposlio se u svojstvu znanstvenog novaka na Zavodu za zavarene konstrukcije, Katedri za zaštitu materijala i započeo poslijediplomski studij
- 10.2000. – 05.2001. Boravio na Karl-Winnacker-Institutu, Frankfurt na Majni, kao gost znanstvenik, sudjelovao na projektu za razvoj samoorganiziranih monoslojeva na zlatnim i Fe podlogama
- 10.2001. – 07.2002. Boravak na Karl-Winnacker-Institutu, Frankfurt na Majni, kao stipendist DAAD-a, nastavak rada na projektu za razvoj samoorganiziranih monoslojeva na zlatnim i Fe podlogama
- 05.06.2002 Obrana Magistarskog rada pod naslovom " Inhibitorsko djelovanje organskih monoslojeva na zaštitu čelika od korozije"
- 01.01.2003. Zaposlio se kao trener za tehniku u firmi P.Z. Auto – generalnom uvozniku vozila VW, Audi, Seat, Škoda i Porsche, na poslovima tehničke obuke produktivnih djelatnika kod ovlaštenih trgovaca

### Objavljeni radovi

- 08.1999. I. Esih, I. Juraga, R. Bürgler, „Testiranje sklonosti prema rupičastoj koroziji uzoraka od nehrđajućeg čelika zavarenih u različitim pozicijama i različitim stanja površine“, Proceedings EUROCORR '99, Aachen (1999), 7.10, 7 p.p.
- 09.2000. I. Esih, I. Juraga, R. Bürgler, „Testiranje i procjena sklonosti zavarenog nehrđajućeg čelika prema rupičastoj koroziji“ Proceedings EUROCORR '00, London, (2000), Topic 8, 8 p.p.
- 11.2000. I. Juraga, R. Bürgler, "Napetosna korozija austenitnih Cr-Ni čelika", 14. Savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, Zagreb '00, (2000), 37-47.
- 09.2001. R. Bürgler, "Detektiranje samoorganizirajućih monoslojeva spektrometrom 5PC FT – IR“, Savjetovanje MATEST '01, Dubrovnik, (2001), Knjiga sažetaka 31-32.
- 05.06.2002. Magistarski rad " Inhibitorsko djelovanje organskih monoslojeva na zaštitu čelika od korozije", (2002).
- 11.2002. U. Harm, R. Bürgler, W. Fűrbeth, K.-M. Mangold. K. Jűttner, "Novel protective coatings for steel based on a combination of self-assembled monolayers and conducting polymers", Macromolecular Symposia '02, (2002), Wiley-VCH, 187, 65-75.

### Strani jezici

Engleski i njemački

### Oženjen i otac dvoje djece

## 10.1 SHORT BIOGRAPHY

Name and surname: Ronald Bürgler  
Date of birth: 07.09.1972.  
Place of birth: Slavonski Brod, Croatia

### Education and praxis

- 10.1991. – 05.1996. Studied on Faculty for Mechanical Engineering and Shipbuilding and promoted with the very good note
- 07.1996. – 09.1996. Practice in IAESTE program for student exchange in one Luxembourg company for locomotive reparation
- 11.1996. – 09.1997. Serving Army
- 09.1997. – 09.1998. Work in the Company „KONČAR – electrical locomotives “ in the project office, using AUTO-CAD as a tool
- 09.1998. – 01.2003. Started working as a junior scientist on Department for welded structures, Chair for materials protection, and started Master of Science study
- 10.2000. – 05.2001. Stayed on Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt on Main, as a guest scientist, participated on project for developing of self assembled monolayer on gold and iron substrates
- 10.2001. – 07.2002. Stayed on Karl-Winnacker-Institut, Frankfurt on Main, as a DAAD scholar, prolongation of work on project for developing of self assembled monolayer on gold and iron substrates
- 05.06.2002. Promotion in the Master of Science with the work "Inhibitory action of organic monolayer on the corrosion protection of steel"
- 01.01.2003. Started working as a technical trainer in the company P.Z. Auto, which is the general importer for the brands VW, Audi, Seat, Škoda and Porsche, with assignment to train a productive co-workers, working in licensed dealerships.

### Published articles

- 08.1999. I. Esih, I. Juraga, R. Bürgler, „Pitting Liability Testing of Welded Stainless Steel Specimens in Various Positions and Surface States“, Proceedings EUROCORR '99, Aachen (1999), 7.10, 7 p.p.
- 09.2000. I. Esih, I. Juraga, R. Bürgler, „Testing and Evaluation of Pitting Corrosion Susceptibility of Welded Stainless Steels“ Proceedings EUROCORR '00, London, (2000), Topic 8, 8 p.p.
- 11.2000. I. Juraga, R. Bürgler, " Stress Corrosion of Austenitic Cr-Ni Steels", 14. Meeting of Materials Protection and Industrial Finish, Zagreb '00, (2000), 37-47.
- 09.2001. R. Bürgler, " Detection of self-assembled monolayer with 5PC FT – IR Spectrometer", Proceedings MATEST '01, Dubrovnik, (2001), Book of abstracts 31-32.
- 05.06.2003. Magister work " Inhibitory influence of organic monolayers on the corrosion protection of steel", (2002).
- 11.2002. U. Harm, R. Bürgler, W. Fűrbeth, K.-M. Mangold. K. Jüttner, "Novel protective coatings for steel based on a combination of self-assembled monolayers and conducting polymers", Macromolecular Symposia '02, (2002), Wiley-VCH, 187, 65-75.

### Foreign languages

English and German

### Married and has two children