

# Intuitivno interpretiranje promjene kinetičko-difuzijskih fenomena u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita: oksidacija galne kiselina na elektrodi od staklastog ugljika

---

Sinković, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:687392>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**  
**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**INTUITIVNO INTERPRETIRANJE PROMJENE KINETIČKO-  
DIFUZIJSKIH FENOMENA U OVISNOSTI O KONCENTRACIJI  
OSNOVNOG ELEKTROLITA: OKSIDACIJA GALNE KISELINE  
NA ELEKTRODI OD STAKLASTOG UGLJIKA**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA SINKOVIĆ**

**Matični broj: 141**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO- TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**  
**ORGANSKA KEMIJA I BIOKEMIJA**

**INTUITIVNO INTERPRETIRANJE PROMJENE KINETIČKO-  
DIFUZIJSKIH FENOMENA U OVISNOSTI O KONCENTRACIJI  
OSNOVNOG ELEKTROLITA: OKSIDACIJA GALNE KISELINE  
NA ELEKTRODI OD STAKLASTOG UGLJIKA**

**DIPLOMSKI RAD**

**LUCIJA SINKOVIĆ**

**Matični broj: 141**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMISTRY**  
**ORGANIC CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY**

**INTUITIVE INTERPRETATION OF THE CHANGE OF KINETIC-  
DIFFUSION PHENOMENA DEPENDING ON THE  
CONCENTRATION OF THE BASIC ELECTROLYTE:  
OXIDATION OF GALLIC ACID ON A GLASSY CARBON  
ELECTRODE**

**DIPLOMA THESIS**

**LUCIJA SINKOVIĆ**

**Parent number: 141**

**Split, October 2022**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemije, smjer: Organska kemija i biokemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko- tehnološkog fakulteta.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

### INTUITIVNO INTERPRETIRANJE PROMJENE KINETIČKO-DIFUZIJSKIH FENOMENA U OVISNOSTI O KONCENTRACIJI OSNOVNOG ELEKTROLITA: OKSIDACIJA GALNE KISELINE NA ELEKTRODI OD STAKLASTOG UGLJIKA

Lucija Sinković, 141

#### Sažetak:

Na pad membranskog potencijala kroz električni dvosloj uglavnom utječe koncentracija iona u difuznom sloju. Ovaj pad potencijala vlada se prema Poissonovoj jednadžbi (Gaussovom zakonu). Kako je ovaj parametar ključan za razumijevanje elektrokemijskih pojava i fenomena prijenosa mase, ovaj diplomski rad donosi detaljan osvrt na utjecaj koncentracije osnovnog elektrolita (kao izvora iona) na pad membranskog potencijala. U svjetlu ovih pojava, predloženo je objašnjenje fenomena vezanih za prijenos mase difuzijom u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Nadalje, razjašnjen je različit utjecaj brzine posmika, kod cikličke voltametrije, na elektrokemijski signal u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Kao mjerni sustav odabrana je ireverzibilna elektrokemijska oksidacija galne kiseline na elektrodi od staklastog ugljika velike površine. Elektrokemijska oksidacija provedena je u Britton-Robinsonim puferima različitih koncentracija, ali iste pH vrijednosti. Eksperimentalni rezultati dobiveni cikličkom voltametrijom pri različitim koncentracije galne kiseline i različitoj koncentraciji pufera pokazali su da je ključni faktor koji određuje položaj i vrijednost strujnog vrha debljina difuznog sloja, kao i debljina difuzijskog sloja, a koji su ovisni o kinetici heterogenog prijelaza elektrona. Ovim se pristupom sugerira da ova dva procesa nisu neovisna jedan od drugog. Predstavljena je modificirana Butler-Volmerova jednadžba koja opisuje fenomene koji se događaju u mješovitoj (kinetičko-difuzijskoj) kontroli elektrokemijske oksidacije. Intuitivni pristup je dao objašnjenje i dodatni smisao anodnog prijenosnog koeficijenta. Kronoamperometrijska mjerenja te njihova podrobna analiza potvrdila su rezultate i objašnjenja temeljena na voltametrijskim rezultatima. Predočeno je kako se jednostavnim elektroanalitičkim metodama, detaljnom analizom i teorijskom analizom može intuitivno objasniti razlika u elektrokemijskom ponašanju oksidacije elektroaktivnih tvari u otopinama osnovnog elektrolita različite koncentracije u kontekstu utjecaja promjene parametara koji definiraju faktor  $\lambda$ .

**Ključne riječi:** kinetičko-difuzijski fenomeni, galna kiselina, staklasti ugljik, ciklička voltametrija, kronoamperometrija

**Rad sadrži:** 60 strana, 40 slika, 4 tablice i 23 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

#### Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Maša Buljac
2. prof. dr. sc. Zoran Grubač
3. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

Predsjednik  
Član  
Mentor

**Datum obrane:** 28. listopad 2022.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.



## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Graduate Study of Chemistry, Organic Chemistry and Biochemistry

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25

**Mentor:** Associate Professor Marijo Buzuk, PhD

### INTUITIVE INTERPRETATION OF THE CHANGE OF KINETIC-DIFFUSION PHENOMENA DEPENDING ON THE CONCENTRATION OF THE BASIC ELECTROLYTE: OXIDATION OF GALLIC ACID ON A GLASSY CARBON ELECTRODE

Lucija Sinković, 141

#### Abstract:

The drop of the membrane potential through the electric double layer is mainly influenced by the concentration of ions in the diffuse layer. This potential drop is governed by Poisson's equation (Gauss's law). As this parameter is crucial for the understanding of electrochemical phenomena and mass transfer phenomena, this thesis provides a detailed review of the influence of concentration of the basic electrolyte (as a source of ions) to the drop in the membrane potential. In the light of these phenomena, an explanation of the phenomena related to mass transfer by diffusion in different concentrations basic electrolyte. Furthermore, the different influence of the potential scan, in cyclic voltammetry, on the electrochemical signal in different concentrations. of the basic electrolyte was elucidated. The irreversible electrochemical oxidation of gallic acid on a glassy carbon electrode with a large surface area was chosen as the measuring system. Electrochemical oxidation was carried out in Britton-Robinson buffers of different concentrations, but the same pH value. Experimental results obtained by cyclic voltammetry at different concentrations gallic acid and different concentrations buffers found that the key factor that determines the position and value of the current peak is the thickness of the diffuse layer, as well as the thickness of the diffusion layer, which depend on the kinetics of heterogeneous electron transition. This approach suggests that these two processes are not independent of each other. A modified Butler-Volmer equation is presented that describes the phenomena occurring in the mixed (kinetic-diffusion) control of electrochemical oxidation. An intuitive approach provided an explanation and additional meaning for the anode transfer coefficient. Chronoamperometric measurements and their detailed analysis confirmed the results and explanations based on the voltammetric results. It is presented how simple electroanalytical methods, detailed analysis and theoretical analysis can intuitively explain the difference in the electrochemical behavior of the oxidation of electroactive substances in basic electrolyte solutions of different concentrations in the context of the influence of changes in the parameters that define the  $\lambda$  factor.

**Key words:** kinetic-diffusion phenomena, gallic acid, glassy carbon, cyclic voltammetry, chronoamperometry

**Thesis contains:** 60 pages, 40 figures, 4 tables i 23 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

1. Assistant Professor- Maša Buljac, PhD
2. Full Professor. Zoran- Grubač, PhD
3. Associate Professor- Marijo Buzuk, PhD

Chair person  
Member  
Supervisor

**Defence date:** 28th October 2022

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35



*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marija Buzuka, u razdoblju od ožujka do listopada 2022. godine.*

*Ovim putem zahvaljujem svima koji su bili uz mene svih pet godina studija. To su moji prijatelji i cimeri, koji su sa mnom provodili lijepu i one manje lijepu studentske dane.*

*Najveća zahvala obitelji, a najviše bratu, mami i tati koji su najviše zaslužni za moj uspjeh.*

*Posebna zahvala strpljivom i entuzijastičnom mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na trudu i pomoći kao i svim profesorima koje sam susrela tijekom školovanja.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Razjasniti fenomene različitih cikličkih voltamograma oksidacije galne kiseline u otopinama Britton- Robinsonovog pufera različitih koncentracija.
2. Razjasniti fenomene različitih cikličkih voltamograma oksidacije galne kiseline u otopinama Britton-Robinsonovog pufera različitih koncentracija, kao posljedica različite brzine posmika.
3. Kronoamperometrijom uvidjeti fenomene koji se događaju kako u dvosloju, tako i u difuzijskom sloju tijekom elektrokemijske oksidacije galne kiseline.
4. Razlučiti i objasniti ovisnost fenomena iz točke 3. zadatka o eksperimentalnim uvjetima: koncentraciji galne kiseline i koncentracije pufera.
5. Upotrijebiti modificiranu kronoamperometrijsku metodu za tumačenje difuzijskih procesa kod oksidacije galne kiseline.
6. Razjasniti utjecaj kinetičkih faktora na difuzijske procese kod oksidacije galne kiseline pri različitim koncentracije galne kiseline i različitim koncentracijama pufera.

## SAŽETAK

Na pad membranskog potencijala kroz električni dvosloj uglavnom utječe koncentracija iona u difuznom sloju. Ovaj pad potencijala vlada se prema Poissonovoj jednadžbi (Gaussovom zakonu). Kako je ovaj parametar ključan za razumijevanje elektrokemijskih pojava i fenomena prijenosa mase, ovaj diplomski rad donosi detaljan osvrt na utjecaj koncentracije osnovnog elektrolita (kao izvora iona) na pad membranskog potencijala. U svjetlu ovih pojava, predloženo je objašnjenje fenomena vezanih za prijenos mase difuzijom u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Nadalje, razjašnjen je različit utjecaj brzine posmika, kod cikličke voltametrije, na elektrokemijski signal u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita. Kao mjerni sustav odabrana je ireverzibilna elektrokemijska oksidacija galne kiseline na elektrodi od staklastog ugljika velike površine. Elektrokemijska oksidacija provođena je u Britton-Robinsonovim puferima različitih koncentracija, ali iste pH vrijednosti. Eksperimentalni rezultati dobiveni cikličkom voltametrijom pri različitim koncentracije galne kiseline i različitoj koncentraciji pufera pokazali su da je ključni faktor koji određuje položaj i vrijednost strujnog vrha debljina difuznog sloja, kao i debljina difuzijskog sloja, a koji su ovisni o kinetici heterogenog prijelaza elektrona. Ovim se pristupom sugerira da ova dva procesa nisu neovisna jedan od drugog. Predstavljena je modificirana Butler-Volmerova jednadžba koja opisuje fenomene koji se događaju u mješovitoj (kinetičko-difuzijskoj) kontroli elektrokemijske oksidacije. Intuitivni pristup je dao objašnjenje i dodatni smisao anodnog prijenosnog koeficijenta. Kronoamperometrijska mjerenja te njihova detaljna analiza potvrdila su rezultate i objašnjenja temeljena na voltametrijskim rezultatima. Predočeno je kako se jednostavnim elektroanalitičkim metodama, detaljnom analizom i teorijskom analizom može intuitivno objasniti razlika u elektrokemijskom ponašanju oksidacije elektroaktivnih tvari u otopinama osnovnog elektrolita različite koncentracije u kontekstu utjecaja promjene parametara koji definiraju faktor  $\lambda$ .

**Ključne riječi:** kinetičko-difuzijski fenomeni, galna kiselina, staklasti ugljik, ciklička voltametrija, kronoamperometrija

## SUMMARY

The drop of the membrane potential through the electric double layer is mainly influenced by the concentration of ions in the diffuse layer. This potential drop is governed by Poisson's equation (Gauss's law). As this parameter is crucial for the understanding of electrochemical phenomena and mass transfer phenomena, this thesis provides a detailed review of the influence of concentration of the basic electrolyte (as a source of ions) to the drop in the membrane potential. In the light of these phenomena, an explanation of the phenomena related to mass transfer by diffusion in different concentrations basic electrolyte. Furthermore, the different influence of the potential scan, in cyclic voltammetry, on the electrochemical signal in different concentrations. of the basic electrolyte was elucidated. The irreversible electrochemical oxidation of gallic acid on a glassy carbon electrode with a large surface area was chosen as the measuring system. Electrochemical oxidation was carried out in Britton-Robinson buffers of different concentrations, but the same pH value. Experimental results obtained by cyclic voltammetry at different concentrations gallic acid and different concentrations buffers found that the key factor that determines the position and value of the current peak is the thickness of the diffuse layer, as well as the thickness of the diffusion layer, which depend on the kinetics of heterogeneous electron transition. This approach suggests that these two processes are not independent of each other. A modified Butler-Volmer equation is presented that describes the phenomena occurring in the mixed (kinetic-diffusion) control of electrochemical oxidation. An intuitive approach provided an explanation and additional meaning for the anode transfer coefficient. Chronoamperometric measurements and their detailed analysis confirmed the results and explanations based on the voltammetric results. It is presented how simple electroanalytical methods, detailed analysis and theoretical analysis can intuitively explain the difference in the electrochemical behavior of the oxidation of electroactive substances in basic electrolyte solutions of different concentrations in the context of the influence of changes in the parameters that define the  $\lambda$  factor.

**Key words:** kinetic-diffusion phenomenon, gallic acid, glassy carbon, cyclic voltammetry, chronoamperometry

# SADRŽAJ

1. OPĆI DIO .....	1
1.1. Galna kiselina .....	1
1.2. Određivanje i elektrokemija .....	2
1.3. Elektroda od staklastog ugljika (GCE).....	3
1.3.1. Svojstva staklastog ugljika .....	3
1.3.2. Struktura staklastog ugljika .....	3
1.3.3. Dobivanje i svojstva elektrode od staklastog ugljika .....	5
1.3.4. Modifikacije elektrode od staklastog ugljika .....	6
1.4. Voltametrijia u razrijeđenim otopinama elektrolita: migracija i ostali efekti.....	7
1.4.1. Potencijali i polja u voltametrijii .....	7
1.4.2. Raspodjela iona oko nabijene elektrode.....	9
1.5. Elektroanalitičke metode .....	13
1.5.1. Ciklička voltametrijia (CV).....	13
1.5.2. Kronoamperometrija (CA) .....	15
2. EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
2.1. Kemikalije .....	17
2.1.1. Priprava Britton-Robinson pufera (B-R) ( $c = 0,1 M$ ; $pH = 3,6-6,6$ ; $V = 1 L$ ).....	17
2.1.2. Priprava galne kiseline ( $c = 0,05 M$ ; $V = 50 mL$ ) .....	17
2.1.3. Priprava otopine NaOH za prilagođavanje pH.....	17
2.1.4. Priprava otopine NaOH za pripremu elektrode ( $c = 0,2 M$ ) .....	17
2.1.5. Priprava sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ) ( $c = 0,5 M$ ; $V = 0,5 L$ ).....	17
2.2. Procedure .....	18
2.2.1. Procedura cikličkih voltametrijskih mjerenja .....	18
2.2.2. Procedura kronoamperometrijskih mjerenja .....	19
2.3. Aparatura i elektrodni materijal.....	21
2.3.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja .....	21
2.3.2. Elektrokemijska ćelija .....	21
2.3.3. Elektrode .....	22
3. REZULTATI I RASPRAVA .....	24
4. ZAKLJUČAK .....	56
5. LITERATURA .....	57

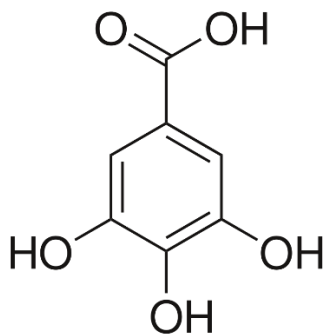


# 1. OPĆI DIO

## 1.1. Galna kiselina

Galna kiselina ( $C_7H_6O_5$ ) ili 3,4,5-trihidroksibenzojeva kiselina je organska kiselina koja tvori bijele, žućkasto bijele ili blijedo žućkaste kristale. Topljiva je u alkoholu i eteru, a slabo topljiva u vodi. [1]

Molekula galne kiseline sadrži dva tipa funkcijskih skupina i to tri hidroksilne skupine i jednu karboksilnu skupinu, te stoga dvije molekule kiseline mogu međusobno reagirati dajući brojne estere i soli, uključujući digalnu kiselinu. Soli i esteri galne kiseline nazivaju se galati. [2]



Slika 1.1. Struktura galne kiseline

Galnu kiselinu otkrio je Carl Wilhelm Scheele 1786. godine.

Široko je rasprostranjena u prirodi, jaki je antioksidans tj. reducens te ima primjenu u zaštiti od oksidativnih oštećenja. Antioksidansi su kemijske tvari koje sprječavaju oksidaciju spojeva, a u biološkim sustavima onemogućuju djelovanje slobodnih radikala (oksidansa) kada se nalaze u suvišku tj. kada je njihova koncentracija veća nego što je potrebno za odvijanje normalnih fizioloških procesa. Antioksidansi su molekule koje mogu donirati jedan elektron ili vodikov atom reaktivnom slobodnom radikalu. Vršu ulogu neutralizacije slobodnih radikala i na taj način štite ljudski organizam od mogućih bolesti. [3]

Posjeduje antifungalna i antivirusna svojstva. Utvrđeno je da galna kiselina djeluje toksično protiv stanica raka. Prisutna je u mnogim biljkama te se u slobodnom obliku ili kao derivat može nalaziti u raznim izvorima hrane kao što su orašasti plodovi, čaj, grožđe, hrastova kora, med, različite bobice i mnogim drugim biljkama, kako u slobodnom stanju, tako i u sastavu molekule tanina. U biljnom tkivu nalazi se u esterskom obliku te kao ester s glikozidima šećera, poliolima i fenolima. Na galnu kiselinu unutar biljnog tkiva mogu



utjecati vanjski podražaji kao što su UV zračenje, kemijski stres i infekcije mikrobima. Zbog važnosti galne kiseline kao antioksidansa u hrani, kontrolom njene proizvodnje i akumulacije u biljkama može se povećati nutritivna vrijednost usjeva određenih vrsta. [4]

Koristi se u industriji tinte, industriji boja, prehrambenoj industriji (antioksidansi i konzervansi) i u farmaceutskoj industriji. Zagrijavanjem galna kiselina pretvara se u pirogalol ili 1,2,3-trihidroksibenzen, koji se koristi u laboratorijima za apsorpciju kisika, te u proizvodnji azo boja i fotografskih razvijača.

Proizvodi se hidrolizom taninske kiseline sumpornom kiselinom na 110-120 °C. Galna kiselina lako se oslobađa alkalnom hidrolizom. Kada se zagrije koncentriranom sumpornom kiselinom, galna kiselina se pretvara u rufigalol. Tanini koji se mogu hidrolizirati razgrađuju se hidrolizom dajući galnu kiselinu i glukozu ili elaginsku kiselinu i glukozu, poznate kao galotanini i elagitanini. [2]

## **1.2. Određivanje i elektrokemija**

Prekretnica u karakterizaciji i otkrivanju raznih polifenola, među kojima je galna kiselina, bila je primjena masene spektrometrije [5]. U novije vrijeme primjenjuje se lokalizirano površinsko plazmonsko rezonantno raspršenje svjetlosti (LSPR-LS) kao osjetljiva tehnika za određivanje galne kiseline [6]. Zbog svojih redukcijskih svojstava, galna kiselina može se odrediti elektrokemijskim metodama. Ove metode imaju prednosti kao što su jednostavnost, brzo i selektivno određivanje, točnost, niska cijena, mogućnost minijaturizacije itd. Galna kiselina može se odrediti korištenjem elektroda. Veliki broj članaka navodi korištenje različitih sustava pretvornika i/ili medijatora što implicira potrebu za modifikacijom sitotiskane ugljikove elektrode [7,8] ili elektrode od staklastog ugljika [5,9] ugradnjom pretvornika i/ili medijatora u elektrodu s ugljikovom pastom. Ovi pretvornici i/ili medijatori često u svom sastavu imaju ugljikove nanomaterijale (CNM) ili organske ili anorganske materijale inkorporirane u CNM kao pretvornike i/ili medijatore. [10–15]

CNM-i imaju mnoge prednosti, od kojih je najvažnija medijacija heterogenog prijelaza elektrona. Ovaj fenomen često se opisuje terminom “brža kinetika prijenosa elektrona”, a što se pripisuje elektrokatalitičkom svojstvu CNM. Ovaj koncept zanemaruje utjecaj difuzijskih procesa u CNM na elektrokemijsko ponašanje. Ovu problematiku je istraživala Compton grupa za reverzibilni elektrokemijski sustav (fero/fericijanid) na ugljikovim jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama [16] te za ireverzibilni sustav (nikotin) kod višezidnih

ugljkovih nanocjevičica [17]. Ove elektrode pokazuju složeni režim prijenosa mase. Spomenuta istraživanja [16–18] provedena su pomoću cikličke voltametrije te analizom voltamograma pri različitim debljinama sloja i različitom posmiku.

### **1.3. Elektroda od staklastog ugljika (GCE)**

#### **1.3.1. Svojstva staklastog ugljika**

Staklasti ugljik je materijal kojeg karakteriziraju svojstva grafita kombinirana sa svojstvima stakla i keramike. Popularan je materijal u izradi čvrstih elektroda zbog svojih izvrsnih mehaničkih i električkih svojstava. Najvažnija svojstva su otpornost na visoke temperature, tvrdoća, niska gustoća, niski električni otpor, malo trenje, niska toplinska otpornost, eksterna otpornost na kemijske udare i nepropusnost za plinove i tekućine.

Staklasti ugljik koristi se kao materijal za izradu elektroda u elektrokemiji i kao komponenta nekih protetskih uređaja. Može se izrađivati u različitim oblicima i veličinama.



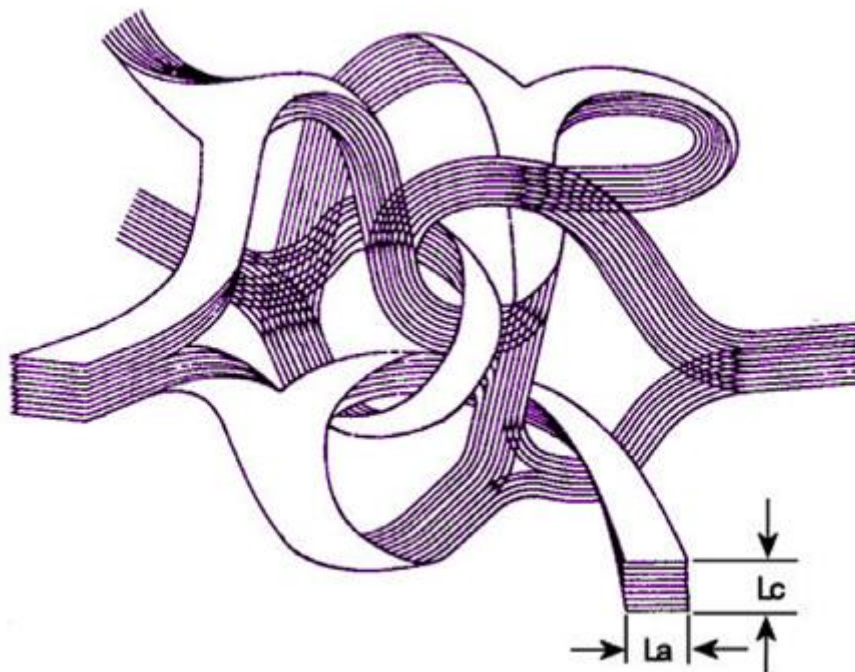
**Slika 1.3.1.** Uzorak staklastog ugljika

#### **1.3.2. Struktura staklastog ugljika**

Struktura staklastog ugljika dugo je bila predmet rasprava. Pretpostavljalo se da su prisutni  $sp^2$ - i  $sp^3$ -vezani atomi, ali sada je poznato da je struktura staklastog ugljika posljedica  $sp^2$  hibridizacije. Novija istraživanja ukazuju da je struktura staklastog ugljika povezana s fulerenom. [19]

Staklasti ugljik nije amorfni ugljik. U IUPAC-u je navedeno: "Ugljik nalik staklu ne može se opisati kao amorfni ugljik jer se sastoji od dvodimenzionalnih strukturnih elemenata i ne pokazuje 'viseće' veze." [20]

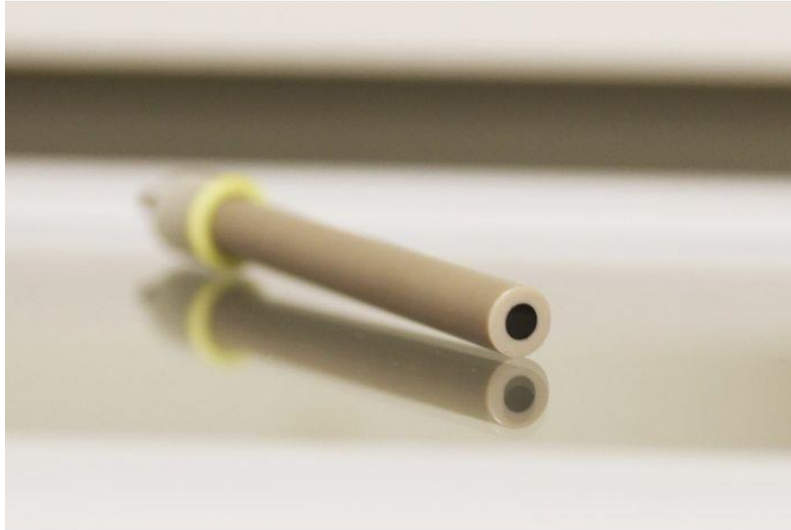
Staklasti ugljik se sastoji od tankih i smotanih trakica poprečno povezanih slojeva grafita (Slika 1.3.2.). [20]



**Slika 1.3.2.** Struktura staklastog ugljika

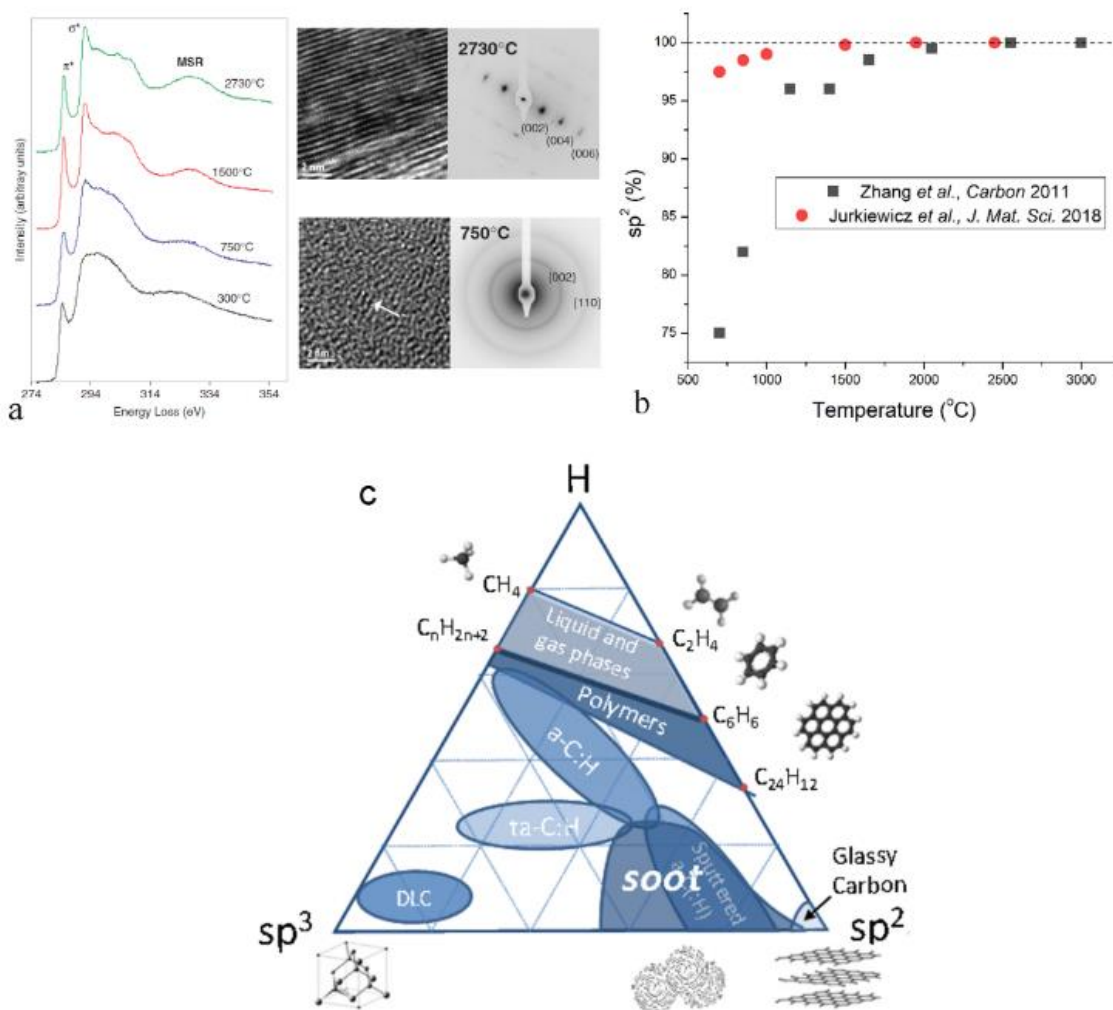
### 1.3.3. Dobivanje i svojstva elektrode od staklastog ugljika

Elektroda se pripravlja utiskivanjem valjčića ili pločice staklastoga ugljika u teflonski nosač ili se staklasti ugljik zalijepi aralditnim ljepilom u staklenu cjevčicu. [20]



**Slika 1.3.3.1.** Izgled GCE

Čvrste elektrode zasnovane na ugljiku su trenutno u širokoj upotrebi u elektroanalitici, ponajviše zbog svog širokog raspona potencijala, niske cijene, kemijske inertnosti i prikladnosti za različite kvalitativne i kvantitativne metode. Iako svi često korišteni ugljikovi materijali u elektrodama imaju osnovnu strukturu šesteročlanog aromatskog prstena i  $sp^2$  hibridizaciju, razlikuju se u aktivnoj površini te posljedično i u kinetici prijenosa elektrona. Najpopularniji ugljikovi materijali u primjeni su staklasti ugljik, ugljikova pasta, ugljikova vlakna, nanocijevi, grafenski materijali.



**Slika 1.3.3.2.** Usporedne vrijednosti strukture staklastog ugljika i ostalih spojeva ugljika [20]

### 1.3.4. Modifikacije elektrode od staklastog ugljika

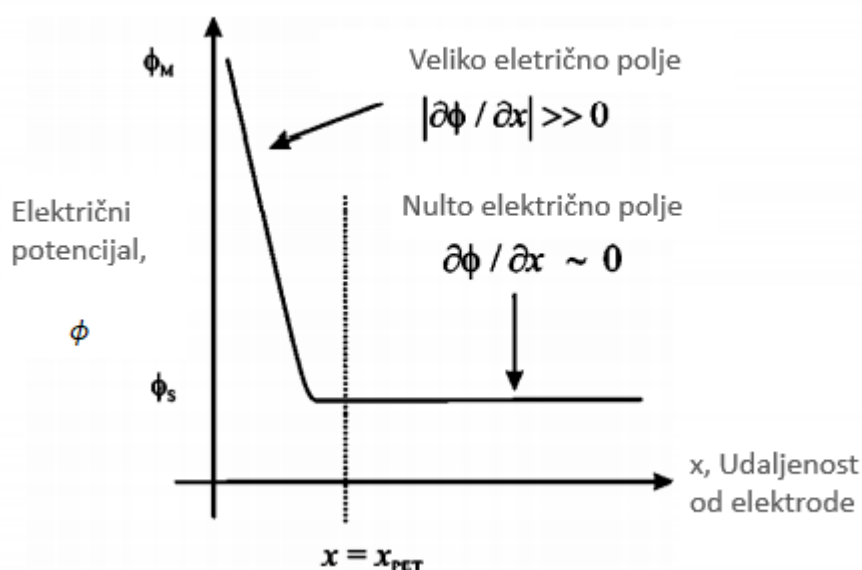
Površina elektrode od staklastog ugljika se često predobrađuje i modificira kako bi se osigurala reproducibilnost, poboljšala osjetljivost i selektivnost elektrode. Predobrada elektroda vrši se fizikalnom i elektrokemijskom pripremom, gdje je elektrokemijska priprema pokazala veću aktivnost elektrode. Modifikacije se lako nanose na površinu senzora. Najčešći materijali koji se upotrebljavaju za modifikaciju su grafen, grafenov oksid, ugljikove nanocjevčice (SWCNT, MWCNT).

Senzore na bazi ugljikovih nanočestica odlikuje velika toplinska i elastična vodljivost te čvrstoća. Osjetljiviji su, imaju nižu granicu određivanja i bržu kinetiku prijenosa elektrona.

## 1.4. Voltometrija u razrijeđenim otopinama elektrolita: migracija i ostali efekti

### 1.4.1. Potencijali i polja u voltometriji

Voltometrija se obično izvodi u prisutnosti tzv. osnovnog elektrolita čija je koncentracija znatno veća od koncentracije elektroaktivne vrste koja se proučava. U tipičnoj nevodenoj voltometriji, vrsta od interesa koja se proučava može biti prisutna u milimolarnim količinama, dok bi osnovni elektrolit bio prisutan u koncentraciji od minimalno 0,1 M. Dakle razlika u koncentraciji bi trebala biti najmanje dva reda veličine. U tim uvjetima dostupnost iona osnovnog elektrolita rezultira „privlačenjem ili odbijanjem“ (odnosno uspostavljanjem koncentracijskog profila) tih iona u blizini radne elektrode, ovisno o naboju. Njihova prisutnost u blizini elektrode uzrokuje pad električnog potencijala s vrijednosti karakteristične za metalnu elektrodu  $\phi_M$ , na vrijednost elektrodnog potencijala u masi otopine  $\phi_S$ , na maloj udaljenosti (1-2 nm).



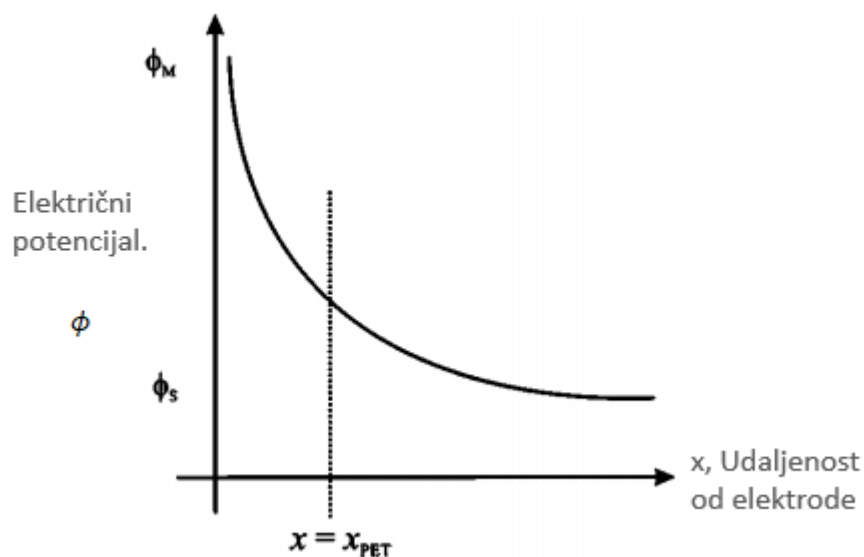
**Slika 1.4.1.1.** Raspodjela električnog potencijala elektrode u ovisnosti o udaljenosti od nje u otopinama s visokom koncentracijom osnovnog elektrolita

Dakle, postoji utjecaj električnog polja elektrode u uskom međufaznom području, dok je izvan toga područja, gdje potencijal ima konstantnu vrijednost  $\phi_S$ , električno polje jednako

nuli. Pod ovim uvjetima, molekula podvrgnuta elektrolizi na elektrodi može difundirati iz mase otopine na udaljenost  $x=x_{\text{PET}}$  bez utjecaja električnog polja.

$x_{\text{PET}}$  predstavlja ravninu prijenosa elektrona (plane of electron transfer, PET), odnosno udaljenost s koje se može izvršiti prijenos elektrona na/sa elektrodu od elektroaktivne vrste. Prema tome, difuzija je jedini način transporta molekule iz mase otopine ( $x \approx \infty$ ) na udaljenost  $x_{\text{PET}}$ . Ako pretpostavimo da  $x_{\text{PET}}$  odgovara ravnini prijenosa elektrona (PET), odnosno mjestu koje je dovoljno blizu elektrode da omogući prijenos elektrona do ili od elektrode pomoću kvantno-mehaničkog tuneliranja, tada je cijeli pad potencijala ( $\phi_M - \phi_S$ ) u točki  $x_{\text{PET}}$  dostupan za pokretanje transfera elektrona.

Tuneliranje je učinkovito samo na malim udaljenostima  $x_{\text{PET}} \approx 10\text{-}20 \text{ \AA}$  (PET), no ako koristimo nisku koncentraciju osnovnog elektrolita, broj iona osnovnog elektrolita u blizini površine elektrode će biti manji. Kao rezultat toga, udaljenost prilikom koje potencijal elektrodne otopine pada od  $\phi_M$  do  $\phi_S$  je mnogo veća nego kod koncentriranijih otopina metode.



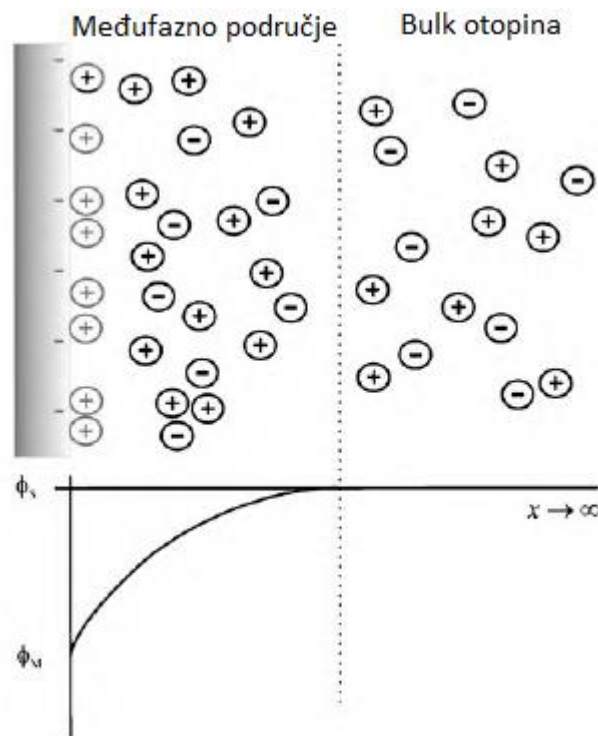
**Slika 1.4.1.2.** Raspodjela el. potencijala elektrode u ovisnosti o udaljenosti od nje u otopinama s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita

Ioni osnovnog elektrolita imaju funkciju „obaranja“ električnog polja elektrode (slijedno tome i električnog potencijala). Posljedice ovoga su dvojake. Prvo, na udaljenostima na

kojima se događa učinkovito elektronsko tuneliranje  $x \leq x_{PET}$ , samo dio maksimalnog mogućeg pada potencijala ( $\phi_M - \phi_S$ ) će biti dostupan za pokretanje reakcije na elektrodi. Drugo, elektroaktivna vrsta (ukoliko je nabijena ili je dipol) izložena je utjecaju (privlačenju ili odbijanju) električnog polja prilikom njenog prijenosa iz mase otopine do mjesta na kojem se događa transfer elektrona. Ovaj efekt gibanja vrsta pod utjecajem električnog polja (dakle zbog elektrostatskog privlačenja) naziva se migracija.

### 1.4.2. Raspodjela iona oko nabijene elektrode

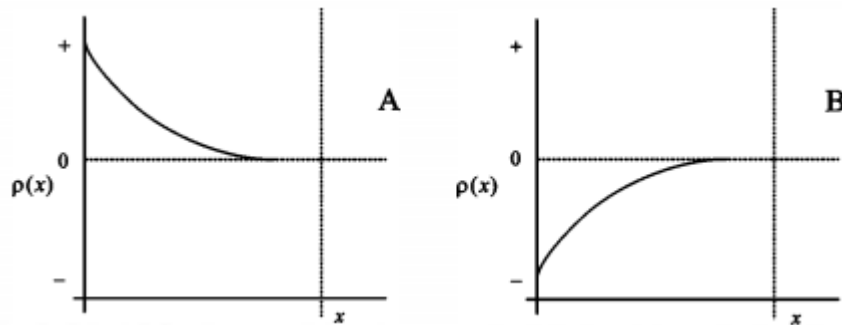
Ako se elektrodi uronjenoj u otopinu iona promjeni električni potencijal, pretpostavljajući da ne dolazi do elektrolize, ioni će biti privučeni ili odbijeni od te elektrode ovisno o svome potencijalu. Primjenom negativnog potencijala na elektrodu dolazi do privlačenja kationa i odbijanja aniona, što rezultira većim brojem kationa u međufaznom području u blizini elektrode. Električni potencijal, koji se definira kao hipotetski rad potreban za prijenos jediničnog naboja iz beskonačnosti do određene točke, ima različite vrijednosti u točki  $\phi_S$  u masi otopine i točki  $\phi_M$  na elektrodi, gdje je  $\phi_M > \phi_S$  zbog negativnog naboja elektrode.



Slika 1.4.2.1. Raspodjela iona na elektrodi s negativnim nabojem



Na slici 1.4.2.1. prikazana je promjena vrijednosti  $\rho(x)$  s promjenom udaljenosti,  $x$ , od elektrode s negativnim i pozitivnim nabojem. Ukupni naboj u otopini u blizini elektrode bit će uravnotežen (neutraliziran) sa točno jednakom količinom naboja suprotnog predznaka na površini elektrode.



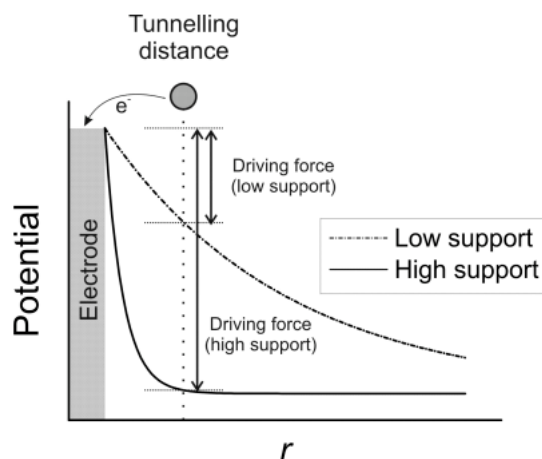
**Slika 1.4.2.2.** Gustoća naboja koja odgovara potencijalu i raspodjeli iona

Raspodjela iona prikazana na slikama nije statična: ioni se kreću unutar otopine sve dok ne dođu na određenu udaljenost od elektrode na kojoj je vrijednost primijenjenog potencijala relativno mala u usporedbi s toplinskim gibanjem iona.

Ovaj efekt prethodno je raspravljen kroz analizu dvosloja, gdje je vidljivo da se električni potencijal "ruši" linearno kroz Sternov sloj i eksponencijalno kroz difuzni (Gouy-Chapman) sloj opisano kroz Gaussov zakon i Poissonovu jednadžbu.

Kao što je već naglašeno, za odvijanje elektrokemijske reakcije (prijelaz elektrona) na dodirnoj površini potrebno je da elektroaktivna vrsta bude blizu elektrodne površine (u području PET) i da razlika potencijala (napon, pad potencijala elektrode) na toj udaljenosti bude tolika da omogući "oduzimanje/ primanje" elektrona. Budući da pad potencijala ovisi o koncentraciji osnovnog elektrolita u otopini (efekt zasjenjenja), jasno je da se očekuju različita ponašanja u otopinama različite koncentracije osnovnog elektrolita.

Profili električnih potencijala elektrode za dvije otopine različite koncentracije osnovnog elektrolita su prikazani na slici 1.4.2.3.

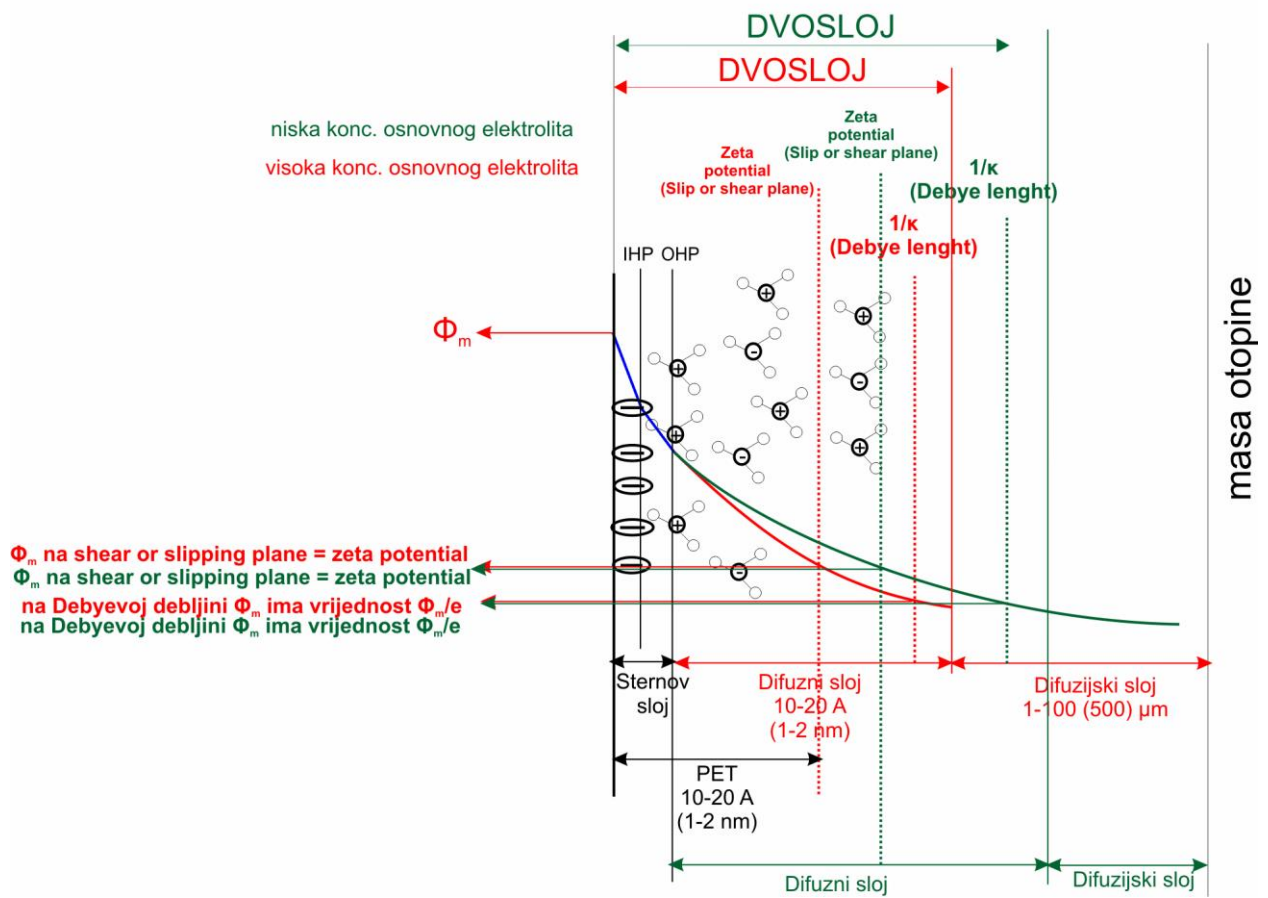


**Slika 1.4.2.3.** Shematski prikaz pada potencijala (električnog polja) elektrode pri niskoj i visokoj koncentraciji osnovnog elektrolita, zajedno s PET ravninom odakle je moguć prijenos elektrona ka/od elektrode „tunnelling efektom“ [4]

Iz slike je vidljivo da u slučaju razrijeđenih otopina pad potencijala je mnogo manji (dvosloj je mnogo deblji) unutar dvosloja (područje gdje postoji pad potencijala) od onog kada se radi u koncentriranim otopinama. U slučaju visoke koncentracije otopine prijelaz elektrona se može vršiti čak i izvan dvosloja. Slijedno tome, doseg (broj izmijenjenih elektrona) elektrokemijske reakcije bit će veći za otopine s većom koncentracijom osnovnog elektrolita. Ukoliko se želi postići isti doseg za razrijeđenu otopinu, potrebno je povećati potencijal elektrode. Ovo se u cikličkom voltamogramu očituje kao pomak pika od standardne vrijednosti.

Naime, ukoliko otopina sadržava dovoljnu koncentraciju osnovnog elektrolita, električni potencijal će u ovom području pasti toliko da će iza njega njegova vrijednost biti 0. U slučaju slabe "potpore" osnovnog elektrolita, električni potencijal će eksponencijalno opadati i iza ovog sloja (u difuzijskom sloju).

Difuzijski fenomeni u ovom sloju ovise i o koncentraciji osnovnog elektrolita. Ukoliko je koncentracija osnovnog elektrolita niska, moguće je da se električni potencijal elektrode osjeti i u difuzijskom sloju, što će dovesti do pojava migracije.



Slika 1.4.2.4. Promjena debljine slojeva dvosloja u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita

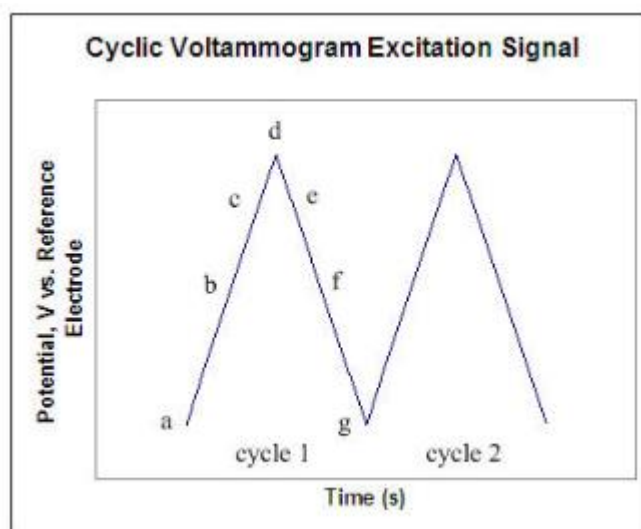
## 1.5. Elektroanalitičke metode

Elektroanalitičke metode se primjenjuju u različitim industrijama. Prednost su osjetljivost, točnost, preciznost i selektivnost. Analiza je brza, a instrumenti relativno jeftini. Pojedine elektrokemijske metode baziraju se na principu kontinuirane promjene primijenjenih potencijala u okolini elektroda-otopina i izmjerene struje. [21]

### 1.5.1. Ciklička voltametrija (CV)

Ciklička voltametrija (CV) je elektrokemijska tehnika koja mjeri struju koja se razvija u elektrokemijskoj ćeliji u uvjetima u kojima je napon veći od onog predviđenog Nernstovom jednačbom. CV izvodi se kontinuiranom promjenom potencijala radne elektrode i mjerenjem rezultirajuće struje. Ciklička voltametrija (CV) često se primjenjuje za proučavanje redoks reakcija i dobivanje informacija o kemijskim reakcijama.

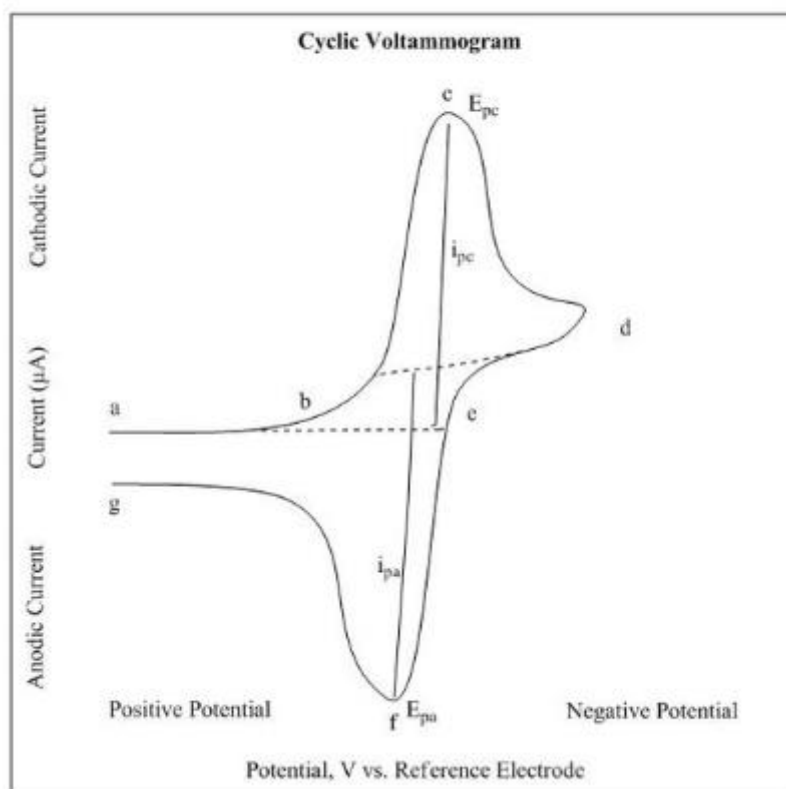
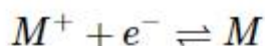
Potencijal radne elektrode mjeri se u odnosu na referentnu elektrodu koja održava konstantan potencijal, a rezultirajući primijenjeni potencijal proizvodi signal pobude. U skeniranju prema naprijed na slici 1.5.1.1., potencijal prvo skenira negativno, počevši od većeg potencijala (a) do nižeg potencijala (d). Ekstremni potencijali (d) nazivaju se sklopnim potencijalom i to je točka u kojoj je napon dovoljan da izazove oksidaciju ili redukciju analita. Obrnuto skeniranje događa se od (d) do (g), i to je mjesto gdje potencijal skenira pozitivno (Slika 1.5.1.1.).



**Slika 1.5.1.1.** Tipična redukcija koja se odvija od (a) do (d) i oksidacija koja se odvija od (d) do (g)

Važno je napomenuti da neki analiti prvo prolaze kroz oksidaciju, u kojem bi slučaju potencijal prvo bio pozitivan. Ovaj ciklus može se ponavljati, a brzina skeniranja može varirati. Nagib pobudnog signala daje korištenu brzinu skeniranja.

Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo cikličkim voltamogramom. Ciklički voltamogram dobiva se mjerenjem struje na radnoj elektrodi tijekom skeniranja potencijala. Slika 1.5.1.2. prikazuje ciklički voltamogram koji je rezultat redukcije i oksidacije jednog elektrona.



**Slika 1.5.1.2.** Voltamogram oksidacije-redukcije jednog elektrona

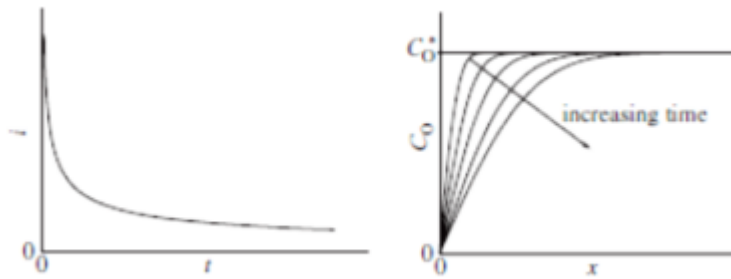
Proces redukcije odvija se od (a) početnog potencijala do (d) sklopnog potencijala. U ovom području potencijal se skenira negativno da izazove smanjenje. Rezultirajuća struja naziva se vršna struja katode ( $i_{pc}$ ). Odgovarajući vršni potencijal javlja se na (c) i naziva se katodni vršni potencijal ( $E_{pc}$ ).  $E_{pc}$  je postignut kada je sva podloga na površini elektrode smanjena. Nakon što je postignut sklopni potencijal (d), potencijal se pozitivno skenira od (d) do (g). To dovodi do anodne struje ( $i_{pa}$ ) i oksidacije. Vršni potencijal na (f) naziva se anodni vršni potencijal ( $E_{pa}$ ), a postiže se kada je sva podloga na površini elektrode oksidirana. [22]

Sustav za mjerenje CV sastoji se od ćelije za elektrolizu, potenciostata, pretvornika struje u napon i sustava za prikupljanje podataka. Ćelija za elektrolizu sastoji se od radne elektrode, protuelektrode, referentne elektrode i elektrolitičke otopine uz pomoć potenciostata. Potencijal radne elektrode mijenja se linearno s vremenom, dok referentna elektroda održava konstantan potencijal. Protuelektroda provodi elektricitet od izvora signala do radne elektrode. Svrha elektrolitičke otopine je osigurati ione elektrodama tijekom oksidacije i redukcije. Potenciostat je elektronički uređaj koji radnu elektrodu narinja točno određeni napon, a istovremeno dopušta uvlačenje malih struja u sustav bez promjene napona. Pretvornik struje u napon mjeri rezultirajuću struju, a sustav za prikupljanje podataka proizvodi rezultirajući voltamogram. [23]

CV se može koristiti za proučavanje kvalitativnih informacija o elektrokemijskim procesima pri različitim uvjetima, kao što je prisutnost intermedijera u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama, reverzibilnost reakcije. CV se također može koristiti za određivanje elektronske stehiometrije sustava, koeficijenta difuzije analita i formalnog redukcijskog potencijala, koji se može koristiti kao alat za identifikaciju. [24]

### **1.5.2. Kronoamperometrija (CA)**

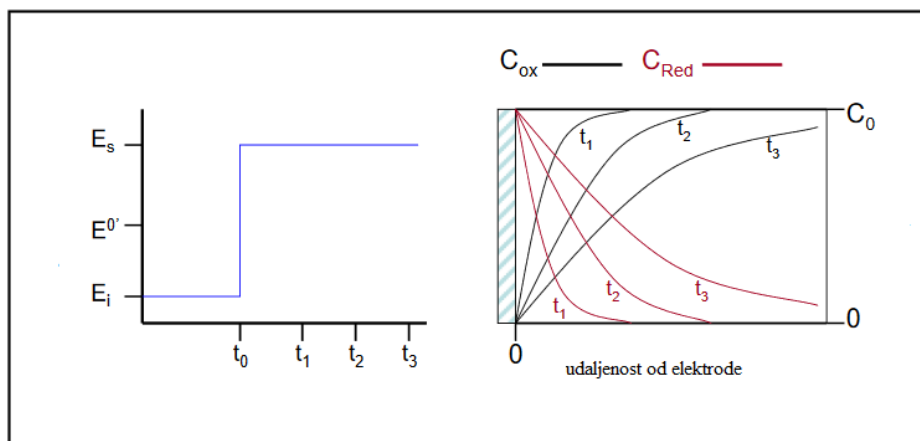
Kronoamperometrija je elektrokemijska tehnika u kojoj se potencijal radne elektrode drži stalnim, a rezultirajuća struja iz faradejskih procesa (koji se odvijaju na elektrodi) se nadzire kao funkcija vremena. Kao i kod ostalih mjernih metoda kod kojih se koristi impulsni signal pobude, kronoamperometrija stvara velike struje koje eksponencijalnom zakonitošću opadaju tijekom vremena. U slučaju kad je potencijal  $E_2$  dovoljno velik, tj. kad se nalazi u području graničnih struja difuzije, koncentracija reaktanta na elektrodi pada na nulu. Dobiveni strujni tranzijent i koncentracijski profil prikazani su na slici 14.



**Slika 1.5.2.1.** Prikaz strujni tranzijenta i koncentracijskog profila u ovisnosti o vremenu

Razmotrimo situaciju u kojoj je čvrsta elektroda uronjena u otopinu koja sadrži oksidirani oblik (Ox) redoks para pri nekoj poznatoj početnoj koncentraciji. U početku je elektroda postavljena na potencijal ( $E_i$ ) za par Red/ Ox, osiguravajući da je samo Ox prisutan u otopini. U trenutku određenom  $t_0$ , potencijal se povećava na vrijednost znatno negativniju za redoks par ( $E_s$ ), a Ox u blizini elektrode odmah se pretvara (pod pretpostavkom reverzibilne kinetike) u crveno.

Kao posljedica pretvorbe, koncentracija Ox neposredno uz elektrodu smanjena je na nulu sa svoje početne, ukupne koncentracije. To dovodi do stvaranja gradijenta koncentracije za Ox, kroz koji Ox iz mase otopine mora difundirati na površinu elektrode, gdje se odmah reducira do Red. Što dulje elektroda ostaje na ovom redukcijском potencijalu, to se dalje od elektrode proteže područje osiromašeno Ox, koje se naziva difuzijski sloj. Sličan, ali suprotan gradijent postoji za crvenu, koja nakon formiranja može difundirati dalje od površine elektrode, dosežući dalje u masu kako vrijeme prolazi. Ova situacija je sažeto prikazana na slici 1.5.2.2.



**Slika 1.5.2.2.**

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. Kemikalije

#### 2.1.1. Priprava Britton-Robinsson pufera (B-R) ( $c = 0,1 \text{ M}$ ; $pH = 3,6-6,6$ ; $V = 1 \text{ L}$ )

Za pripravu Britton- Robinsson pufera otopljeno je 6,2 g borne kiseline, 5,7 mL koncentrirane ( $w = 99,8\%$ ) octene kiseline i 6,3 mL koncentrirane fosforne kiseline ( $w = 85\%$ ) u destiliranoj vodi do konačnog volumena od 1 L. pH otopine je bio 1,8. Željeni pH je podešavan dodatkom 1 M otopine NaOH uz stalno praćenje vrijednosti pH-metrom.

#### 2.1.2. Priprava galne kiseline ( $c = 0,05 \text{ M}$ ; $V = 50 \text{ mL}$ )

Za pripravu galne kiseline u kiveti od 50 mL izvagano je 0,43 g galne kiseline te otopljeno u destiliranoj vodi i nadopunjeno vodom do konačnog volumena o 50 mL.

#### 2.1.3. Priprava otopine NaOH za prilagođavanje pH

Za pripravu otopine NaOH izvagano je 30 g NaOH i otopljeno u 100 mL vode.

#### 2.1.4. Priprava otopine NaOH za pripremu elektrode ( $c = 0,2 \text{ M}$ )

Za pripravu otopine NaOH izvagano je 8 g NaOH i otopljeno u 1 L vodovodne vode.

#### 2.1.5. Priprava sumporne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ( $c = 0,5 \text{ M}$ ; $V = 0,5 \text{ L}$ )

Za pripravu sumporne kiseline dodano je 13,9 mL 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i nadopunjeno vodom do oznake.



## 2.2. Procedure

### 2.2.1. Procedura cikličkih voltametrijskih mjerenja

METODA	UVJETI	OTOPINA	NAMJENA
CV*	-0.2-1.2 V; 100 mV; 5 krugova	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	čišćenje elektrode
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 3 kruga;	bez galne, samo u pufer otopini	
CA*	na potencijalu Cotrella na 1e-3 M <i>* vrijednost iz preliminarnih mjerenja</i>	bez galne, samo u pufer otopini	CA poslije CV
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 3 kruga;	bez galne, samo u pufer otopini	
<b>dodati 20 µL za 1*10<sup>-5</sup> M</b>			
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 1 krug;	1*10 <sup>-5</sup> M	Istovjetnost sa CA poslije CV
<b>dodati 200 µL za 1*10<sup>-4</sup> M</b>			
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 1 krug;	samo u pufer otopini	Istovjetnost koncentracijskog profila
CA1	na potencijalu Cotrella na 1*10 <sup>-3</sup> M	1*10 <sup>-4</sup> M	CA poslije CV
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 1 krug;	1*10 <sup>-4</sup> M	Istovjetnost koncentracijskog profila
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 1 krug;	1*10 <sup>-4</sup> M	Istovjetnost koncentracijskog profila
CA2	na potencijalu Cotrella na 1*10 <sup>-3</sup> M	1*10 <sup>-4</sup> M	provjera identičnosti CA1
<b>dodati 200 µL za 2*10<sup>-4</sup> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na 1*10 <sup>-3</sup> M	2*10 <sup>-4</sup>	CA poslije CV
<b>dodati 400 µL za 4*10<sup>-4</sup> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na 1*10 <sup>-3</sup> M	2*10 <sup>-4</sup>	CA poslije CV
<b>dodati 600 µL za 7*10<sup>-4</sup> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na 1*10 <sup>-3</sup> M	7*10 <sup>-4</sup>	CA poslije CV

<b>dodati 600 <math>\mu\text{L}</math> za <math>1 \cdot 10^{-3} \text{ M}</math></b>			
CA	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-3}$	CA poslije CV
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 1 krug	samo u pufer otopini	provjera potencijala Cotrella
CV* ciklička voltametrijia			
CA* kronoamperometrija			

## 2.2.2. Procedura kronoamperometrijskih mjerenja

METODA	UVJETI	OTOPINA	NAMJENA
CV	-0.2-1.2 V; 100 $\text{mV}$ ; 5 krugova	0.5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	čišćenje elektrode
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 3 kruga;	bez galne, samo u pufer otopini	
CA	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ <i>* vrijednost iz preliminarnih mjerenja</i>	bez galne, samo u pufer otopini	CA poslije CV
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 3 kruga;	bez galne, samo u pufer otopini	
<b>dodati 20 mL za <math>1 \cdot 10^{-5} \text{ M}</math></b>			
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 1 krug;	$1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Istovjetnost sa CA poslije CV
<b>dodati 200 mL za <math>1 \cdot 10^{-4} \text{ M}</math></b>			
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 1 krug;	samo u pufer otopini	Istovjetnost koncentracijskog profila
CA1	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	CA poslije CV
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 1 krug;	$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	Istovjetnost koncentracijskog profila
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 $\text{mV s}^{-1}$ ; 1 krug;	$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	Istovjetnost koncentracijskog profila

CA2	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3}$ M	$1 \cdot 10^{-4}$ M	provjera identičnosti CA1
<b>dodati 200 mL za <math>2 \cdot 10^{-4}</math> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3}$ M	$2 \cdot 10^{-4}$	CA poslije CV
<b>dodati 400 mL za <math>4 \cdot 10^{-4}</math> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3}$ M	$2 \cdot 10^{-4}$	CA poslije CV
<b>dodati 600 mL za <math>7 \cdot 10^{-4}</math> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3}$ M	$7 \cdot 10^{-4}$	CA poslije CV
<b>dodati 600 mL za <math>1 \cdot 10^{-3}</math> M</b>			
CA	na potencijalu Cotrella na $1 \cdot 10^{-3}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$	CA poslije CV
CV	-0.2 do 0.9 V; 50 mV s <sup>-1</sup> ; 1 krug;	samo u pufer otopini	provjera potencijala Cotrella

## 2.3. Aparatura i elektrodni materijal

### 2.3.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Sva elektrokemijska mjerenja su provedena su potencijostatom (Autolab PGSTAT 302N) spojenim na osobno računalo (PC), a kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie) (Slika 2.3.1.). Sva mjerenja provedena su sa brzinom posmika od  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (ukoliko nije drukčije naglašeno), u području potencijala od  $-0,5 \text{ V}$  do  $1,0 \text{ V}$ .

Za mjerenja je korišteno magnetno miješalo kako bi se osigurala homogenost otopine.



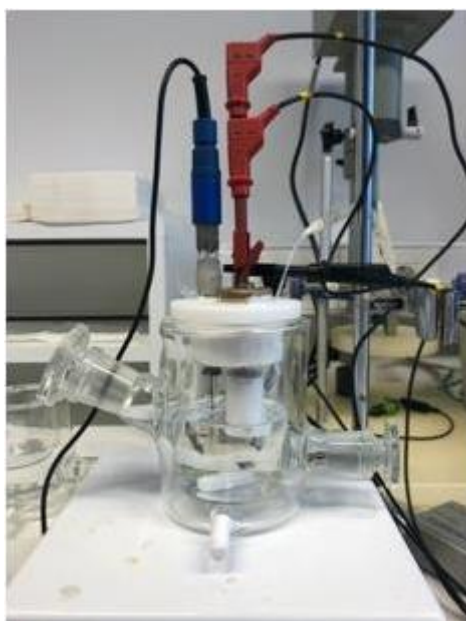
Slika 2.3.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

### 2.3.2. Elektrokemijska ćelija

Prilikom elektrokemijskih mjerenja korištena je elektrokemijska ćelija od stakla.

Prije svakog mjerenja ćelija je pripremljena na sljedeći način:

- ispiranje koncentriranom dušičnom kiselinom – osigurava se uklanjanje nečistoća ili ostataka iz prethodnih mjerenja,
- ispiranje vodovodnom vodom,
- ispiranje destiliranom vodom,
- ispiranje etanolom,
- ispiranje destiliranom vodom



**Slika 2.3.2.** Elektrokemijska ćelija

### **2.3.3. Elektrode**

Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (GCE) uklopljena u bazu načinjenu od teflona.



**Slika 2.3.3.1.** Radna elektroda

Prije prvog mjerenja s GCE elektroda je pripremljena na sljedeći način:

1. mehanička priprema:

- brušenje papirima finoće 1200, 2000 redom kako su navedeni (papir se prije brušenja namoči vodom, a brusi se na mekanoj podlozi)
- poliranje je vršeno pastom od aluminijevog (III) oksida veličine čestica  $1\ \mu\text{m}$ , zatim  $0,05\ \mu\text{m}$

2. elektrokemijska priprema:

- u  $0,5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$  u području potencijala od  $-0,2\ \text{V}$  do  $+1,2\ \text{V}$ , bez miješanja otopine
- ciklizacija (deset ciklusa)

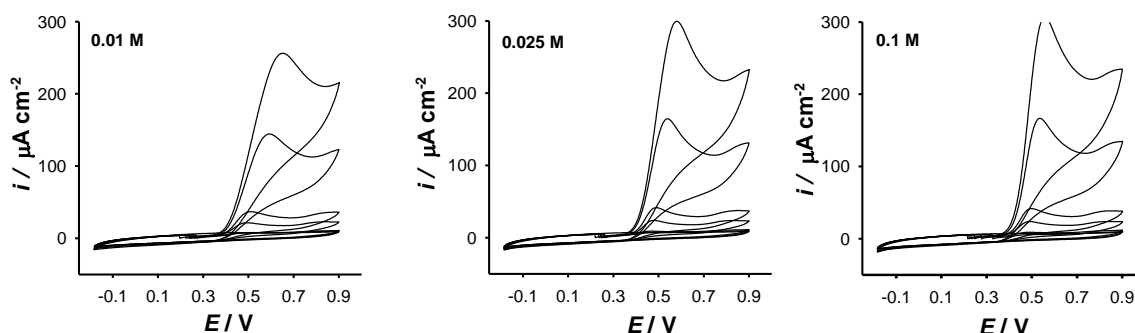
Kao referentna elektroda korištena je srebro/srebrov-klorid ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana vodovodnom vodom, a zatim destiliranom vodom.

Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena koncentriranom  $\text{HNO}_3$ , potom isprana vodovodnom i destiliranom vodom.

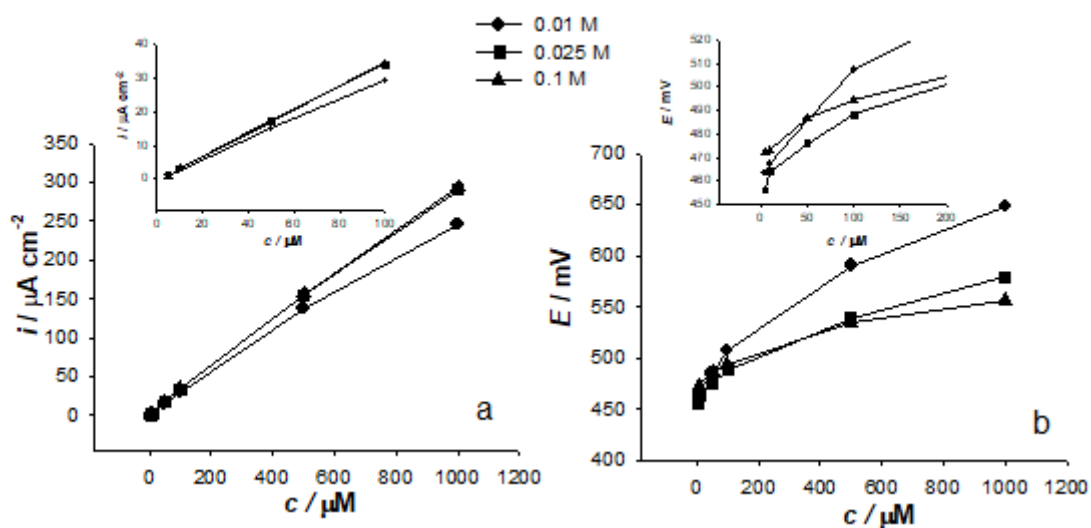


**Slika 2.3.3.2.** Referentna elektroda (lijevo) i protuelektroda (desno)

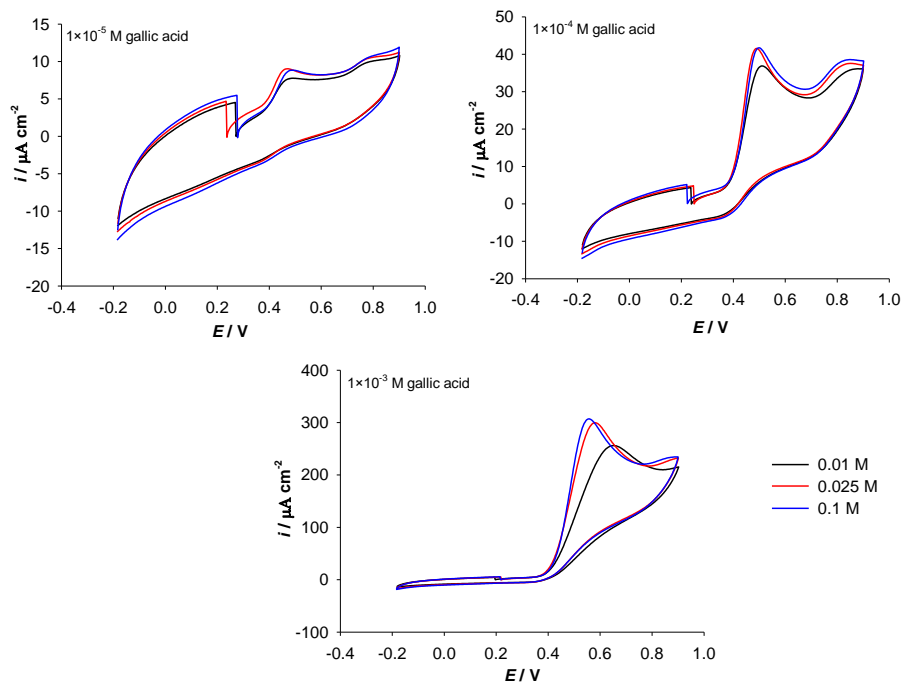
### 3. REZULTATI I RASPRAVA



**Slika 3.1.** Ciklički voltamogrami prvog ciklusa snimljeni na GCE pri različitim koncentracijama galne kiseline (5, 10, 50, 100, 500 i 1000  $\mu\text{M}$ ) u B-R puferima različite koncentracije. Brzina posmika  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Slika 3.2.** Ovisnost gustoće struje anodnog strujnog vrha (a) i potencijala strujnog vrha (b) vs.  $c(\text{GA})$  u B-R puferima različite koncentracije. Grafovi su dobiveni analizom strujnih vrhova iz cikličkih voltamograma prikazanih na slici 3.1. Umetci su prikazi za niže područje koncentracija.



**Slika 3.3.** Poredba cikličkih voltamograma prvog ciklusa pri istim  $c(\text{GA})$  u B-R puferima različite koncentracije.

Na Slikama 3.1.-3.3. prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim koncentracijama galne kiseline, kao i njihova analiza. Uočava se pomak potencijala strujnog vrha s povećanjem koncentracije galne kiseline kod svih koncentracija B-R pufera te je on najveći za B-R pufer koncentracije 0,01 M, a najmanji za 0,1 M (umetak na slici 3.2. b). Pomak potencijala strujnog vrha za više koncentracijsko područje (slika 3.2. b) nešto je manji nego za niže koncentracijsko područje, iako se zadržava ista tendencija. Na osnovu uočenog može se pretpostaviti (s obzirom da je pojava funkcija koncentracije) da su ove pojave posljedica fenomena vezanih za prijenos mase (galne kiseline), uzimajući da se ova ovisnost smanjuje s porastom koncentracije galne kiseline.

No, opravdano se postavlja pitanje, zašto bi prijenos mase bio različit u otopinama B-R pufera različite koncentracije. Čak što više, difuzija (tj. difuzijski koeficijent) bi trebala biti to brža za otopine manje ionske jakosti. [22]

Sve ovo ukazuje na kinetička ograničenja heterogenog prijelaza elektrona (HPE), a koji je definiran slijedećim izrazima:

$$J = k_a [c_0] \quad \mathbf{3.1.}$$



gdje je:  $J$  je fluks elektroaktivne tvari  $c$ ;  $k_a$  konstanta heterogenog prijelaza elektrona,  $[c]_0$  je koncentracija elektroaktivne tvari "u blizini elektrode".

Procesi koji se događaju prema Butler-Volmerovoj jednadžbi (koja je zapravo prilagođena Arrheniusova jednadžba za elektrokemijske procese) su definirani koeficijentom  $k_a$ :

$$k_a = \exp\left[\frac{\beta F(\Phi_M - \Phi_S)}{RT}\right] \quad 3.2.$$

gdje je  $\Phi_M$  membranski potencijal;  $\Phi_S$  vrijednost membranskog potencijala na kraju PET zone;  $\beta$  je prijenosni koeficijent anodne reakcije. Razlika  $\Phi_M - \Phi_S$  ovisi o koncentraciji osnovnog elektrolita prema Poissonovom zakonu.

Proizlazi da je:

$$J = \exp\left[\frac{\beta F(\Phi_M - \Phi_S)}{RT}\right][c_0] \quad 3.3.$$

Kako se drži da je  $[c]_0 = \text{konst.}$ , tada se dobiva konačan izraz:

$$J = k_0 \exp\left[\frac{\beta F(\Phi_M - \Phi_S)}{RT}\right] \quad 3.4.$$

gdje  $k_0$  opisuje "elektrokemijsku" prirodu elektroaktivne tvari, ali je očigledno da u njenu vrijednost ulazi i koncentracija elektroaktivne tvari "u blizini elektrode" (čitaj: PET zona).

Razlike u cikličkim voltamogramima će biti objašnjene nakon dodatnih eksperimenata koje uključuju utjecaj brzine posmika na voltametrijski odziv.

Iz analize vrijednosti gustoće struja anodnog pika na slici 3.2a uočava se da se vrijednosti strujnih vrhova razlikuju samo za B-R koncentracije 0,01 M i to pri koncentraciji galne kiseline višim od 50  $\mu\text{M}$ . Dakako, razlika postoji i kroz cijelo koncentracijsko područje, no ona za niže koncentracije galne kiseline (<50  $\mu\text{M}$ ) ulazi unutar eksperimentalne pogreške. Ovo je zorno prikazano i na **slici 3.5.** za koncentracije galne kiseline od 10, 100 i 1000  $\mu\text{M}$ . Važno je naglasiti da je ovisnost gustoće struje anodnog pika o koncentraciji galne kiseline linearna za sve koncentracije B-R pufera (iako se neznatno odstupanje od linearnosti uočava kod B-R 0,01 M) te se na osnovu Cottrellove linearne ovisnosti ("difuzijske") struje o koncentraciji elektroaktivne vrste zaključuje da se čitav elektrokemijski proces odvija pod

"difuzijskom kontrolom". Pod difuzijskom kontrolom se smatraju difuzijski procesi koji se mogu opisati 2. Fickovim zakonom.

Usporedba cikličkih voltamograma (CV) snimljenih pri istim koncentracijama galne kiseline u B-R puferima različite koncentracije (slika 3.3) otkriva da nema velike razlike među njima za koncentraciju od 10 i 100  $\mu\text{M}$ , osim smanjenja visine anodnog strujnog pika. Primjećuje se da se simetričnost strujnog vrha povećava s povećanjem koncentracije galne kiseline pri svim koncentracijama pufera.

Razlika između CV-a uočava se za koncentraciju galne kiseline od 1000  $\mu\text{M}$ . Pri ovoj koncentraciji galne kiseline uočava se da je kinetički dio voltamograma to manjeg nagiba, što je koncentracija B-R pufera manja. Ovo je praćeno i sa sniženjem visine strujnog pika. Nekoliko razloga, vezanih za kinetiku oksidacije, može biti razlog ovakve pojave:

a) Razmatrajući jednadžbu 3.2., različita  $k_a$  može biti posljedica različitog prijenosnog koeficijenta anodne reakcije pri stalnoj potencijalnoj razlici. Iz slike 3.3. za koncentraciju galne kiseline od 1000  $\mu\text{M}$  nagib kinetičkog dijela voltamograma (prije strujnog vrha) sugerira veće prijenosne koeficijente (utvrđeno računalnom simulacijom) to što je viša koncentracija B-R pufera.

b) Uz to različita  $k_a$  je funkcija pada potencijala u električnom dvosloju (pad efektivnog potencijala), a koji je ovisan o koncentraciji osnovnog elektrolita. [17]

c) Različite koncentracije  $[c]_0$

Sve ovo utječe na vrijednost  $\lambda$ -faktora koji proizlazi iz omjera između brzine HPE tj. kinetike (izražene preko koeficijenta standardne brzine elektrokemijske reakcije-  $k_a$  i brzine prijenosa mase -  $m_t$  (jednadžba 3.5.), gdje je  $v$  je brzina posmika;  $D$  je difuzijski koeficijent.

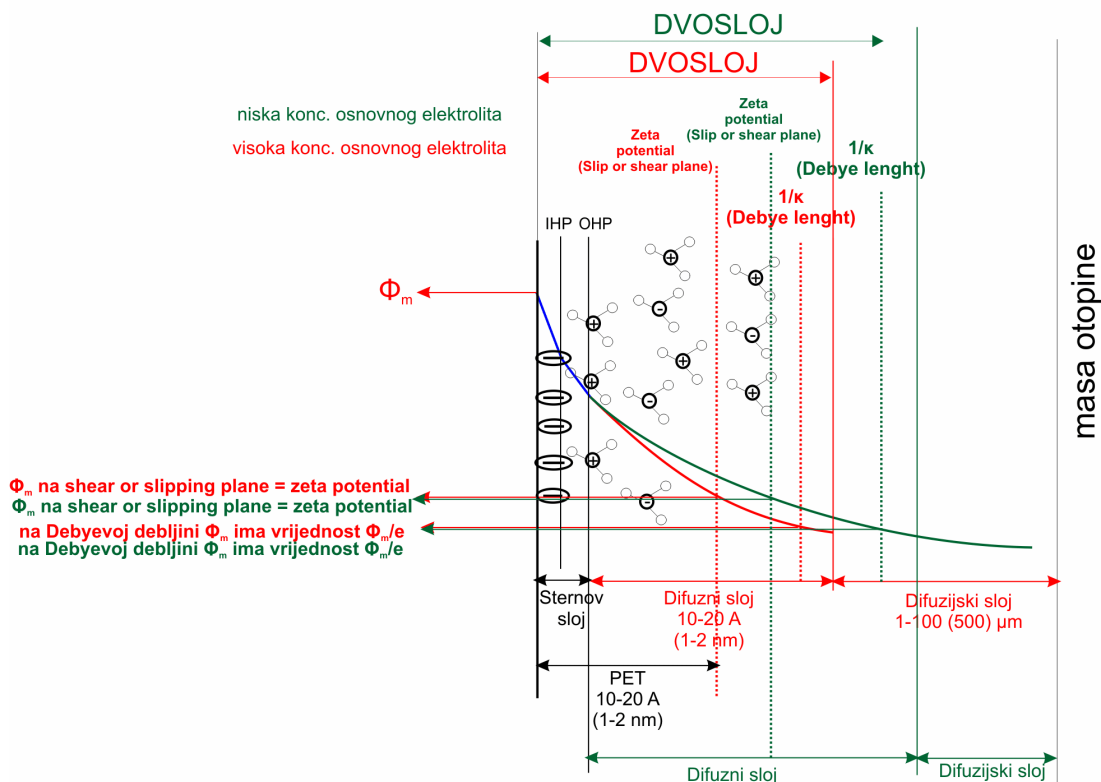
Iz CV-a se može zaključiti da je  $\lambda$  to veći što je veća koncentracija B-R pufera.

$$\lambda = \frac{k_a}{m_t} \quad \mathbf{3.5.}$$

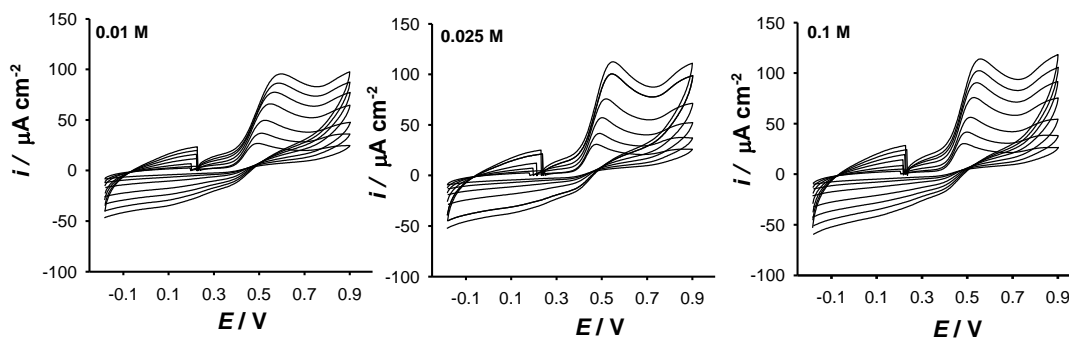
Jedan od ciljeva ovog rada je intuitivno interpretiranje promjene  $\lambda$  u ovisnosti o parametrima koji ga definiraju.

Promjene u električnom dvosloju koje se javljaju promjenom koncentracije elektrolita su već opisane u uvodnom dijelu ovog rada. Na osnovu toga, te na osnovu eksperimentalnih rezultata uzroci različitog elektrokemijskog ponašanja galne kiseline na GCE mogu se pripisati različitom padu efektivnog potencijala kroz električni dvosloj u ovisnosti o koncentraciji (tj. ionskoj jakosti) osnovnog elektrolita.

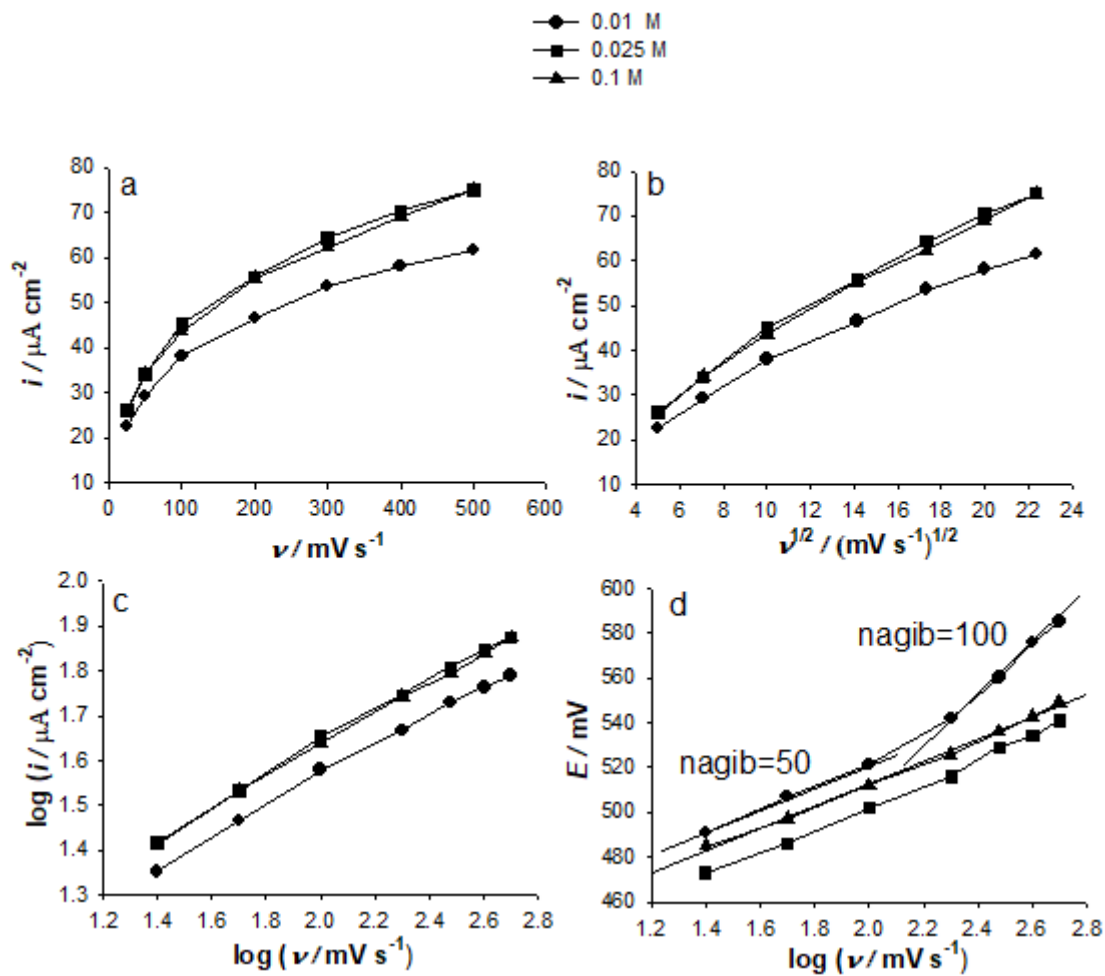
Radi pojednostavljenja razmatranja i pojašnjenja pojava, držati ćemo da je promjena Gibbsove energije (budući da galna kiselina pri mjernoj pH vrijednosti nije nabijena, tada se radi o kemijskom potencijalu) s promjenom koncentracije galne kiseline u otopini zanemariva.



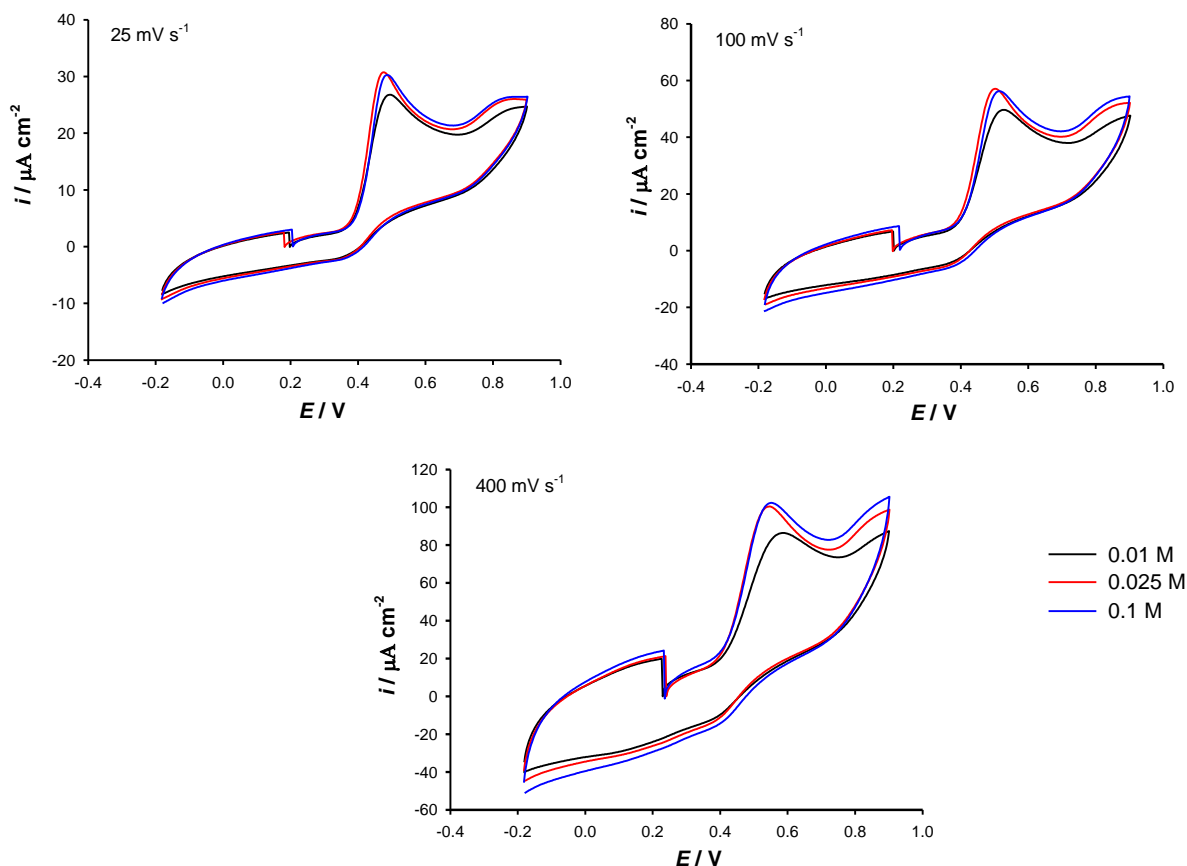
Slika 3.4. Promjena debljine slojeva dvosloja u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita



Slika 3.5. Ciklički voltamogrami prvog ciklusa snimljeni na GCE pri različitim brzinama posmika (25, 50, 100, 200, 300, 400, 500) u B-R puferima različite koncentracije CV su snimljeni pri  $c(\text{GA})=100 \mu\text{M}$ .



**Slika 3.6.** Ovisnost gustoće struje anodnog strujnog vrha o: brzini posmika (a); korijenu brzine posmika(b);  $\log i$ - $\log \nu$  ovisnost (c). Ovisnost potencijala vrha strujnog pika i potencijala strujnog vrha (desno) vs.  $c(\text{GA})$  u B-R puferima različite koncentracije Grafovi su dobiveni analizom strujnih vrhova iz cikličkih voltamograma prikazanih na slici 3.5.



**Slika 3.7.** Poredba cikličkih voltamograma prvog ciklusa pri istim brzinama posmika i  $c(\text{GA})=100 \mu\text{M}$  u B-R puferima različite koncentracije

Za što jasniji uvid u pojave koje se događaju u dvosloju u ovisnosti o koncentraciji pufera, eksperimentalna mjerenja provodila su se pri različitim brzinama posmika pri konstantnoj koncentraciji galne kiseline ( $100 \mu\text{M}$ ). Snimljeni CV su prikazani na slici 3.5., njihova analiza na slici 3.6., a usporedba CV-a pri različitim brzinama posmika na slici 3.7.

Iz slike 3.6.a se iz nelinearnosti struja anodnog strujnog vrha u ovisnosti o brzini posmika može se zaključiti da elektrokemijski proces nije pod adsorpcijskom kontrolom. Linearnost ovisnosti gustoće struje anodnog strujnog vrha o korijenu brzine posmika (slika 3.6.b) za B-R pufer koncentracija  $0,1 \text{ M}$  i  $0,025 \text{ M}$  sugerira elektrokemijske procese kontrolirane difuzijom. Daljnjom analizom ove ovisnosti (Slika 3.6.c) nagib ove ovisnosti je  $0,4$  što je blizu teorijske ovisnosti ( $0,5$ ) za difuzijski kontrolirane procese.

Za B-R pufer koncentracije  $0,01 \text{ M}$  postoji odstupanje od linearnosti pri većim brzinama posmika (slika 3.6.b). Tradicionalno tumačenje ove pojave oslanja se na ulogu difuzijskih procesa. Pri bržim posmicima, oksidacija galne kiseline u "zoni prijenosa elektrona" (PET) (ili

trivijalno rečeno "u blizini elektrode") odvija se većom brzinom, što uzrokuje osiromašenje galnom kiselinom u navedenoj zoni. No, pri bržim posmicima je difuzijski sloj to "zbijeniji" (sporije se širi). [22]

Ova dva kompetitivna fenomena čine da se čitav proces počinje kasnije odvijati pod difuzijskom kontrolom. Na osnovu navedenog, u puferu koncentracije 0,01 M difuzijski sloj je deblji ili se brže širi (dulji je difuzijski put) nego pri višim koncentracijama osnovnog elektrolita.

Kao posljedica se javlja:

- a) pomak potencijala prema anodnijim vrijednostima (slika 3.6.d) koji je to veći što je koncentracija osnovnog elektrolita manja,
- b) manje struje anodnog strujnog vrha zbog manjeg donosa elektroaktivne tvari.

No, promatrajući sliku 3.4., vidi se da je u puferu koncentracije 0,01 M **difuzni sloj** širi nego kod ostala dva pufera. Ovo znači da je **difuzijski sloj** to udaljeniji od elektrode kako je niža koncentracija osnovnog elektrolita. **Kao posljedicu imamo da je kod otopine niže koncentracije osnovnog elektrolita PET zona više udaljenija od difuzijskog sloja.**

Iako se difuzijski sloj to sporije širi kako brzina posmika raste ostaje pitanje širenja difuzijskog sloja u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita. [17] Što utječe na širenje difuzijskog sloja? Na ovo pitanje odgovor daje 1. Fickov zakon.

$$J = D \frac{dc}{dx} = D \frac{c - c_0}{dx} \quad 3.6.$$

gdje je  $J$  fluks tvari,  $c$  konc. tvari u masi otopine, a  $c_0$  koncentracija tvari na vanjskoj granici difuznog sloja (što uključuje i PET zonu),  $x$  je duljina difuzijskog puta,  $D$  je difuzijski koeficijent. Kako omjer  $\frac{D}{dx}$  predstavlja  $m_t$ , a on se može izraziti preko izraza koji uključuje brzinu posmika; [17]

$$m_t = \sqrt{\frac{FvD}{\pi RT}} \quad 3.7.$$

tada se može pisati:

$$J = \sqrt{\frac{FvD}{\pi RT}} (c - c_0) \quad 3.8.$$

gdje je  $v$  brzina posmika,  $D$  je difuzijski koeficijent,  $c$  koncentracija tvari u masi otopine, a  $c_0$  koncentracija tvari na vanjskoj granici difuznog sloja (što uključuje i PET zonu).

Prema jednadžbi 3.8. fluks tvari bit će veći što je veći koncentracijski gradijent ( $c-c_0$ ) i manji difuzijski put. Koncentracijski gradijent će to biti veći što je manja vrijednost  $c_0$ . Ona će biti to manja što je veća pogonska sila (pad efektivnog potencijala) u PET zoni. **Prema tome, širenje difuzijskog sloja je pod kinetičkom kontrolom tj. procesima koji se odvijaju u PET zoni.**

Na osnovu predloženog te na osnovu slike 3.4., koja opisuje pad membranskog potencijala u otopinama osnovnog elektrolita različite koncentracije, mogu se protumačiti razlike u strujnom odzivu na CV-ima prikazanim na slici 3.7. Za brzine posmika od  $25 \text{ mV s}^{-1}$  i  $100 \text{ mV s}^{-1}$  u  $0,01 \text{ M}$  otopini B-R pufera (slika 3.8.), niže vrijednosti strujnog vrha pripisuju se udaljenijoj PET zoni od difuzijskog sloja (zbog debljeg difuznog sloja). Pri ovim brzinama posmika dovoljno je vremena da je osiromašenje galne kiseline u PET zoni isto kod svih koncentracija B-R pufera, bez obzira na razlike u padu membranskog potencijala u el. dvosloju. Da nema velikog utjecaja razlike u padu efektivnog napona u ovisnosti o koncentraciji pufera, zaključuje se iz sličnih nagiba kinetičkog dijela CV-a (vidi izraz 3.2) za brzine posmika od  $25 \text{ mV s}^{-1}$  i  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . **Prema tome, razlika u visini strujnih vrhova u  $0,01 \text{ M}$  puferu zapravo je posljedica činjenice da je PET zona udaljenija od difuzijske zone za ovaj pufer u odnosu na druga dva.**

Nadalje, difuzijski dio voltamograma pri ovim brzinama posmika je manjeg nagiba za  $0,01 \text{ M}$  pufer. Ovaj manji nagib sugerira ili veći koncentracijski gradijent ili kraći difuzijski put (tanji difuzijski sloj). Ako je difuzni sloj u  $0,01 \text{ M}$  puferu deblji, tada je i veća prisutnost galne kiseline –  $c_0$  u njemu. Ovo eliminira argument većeg koncentracijskog gradijenta.

Isto se uočava i pri brzini posmika od  $400 \text{ mV s}^{-1}$ , uz manji nagib kinetičkog dijela voltamograma za koncentraciju B-R pufera od  $0,01 \text{ M}$ . Ovo sugerira manju vrijednost konstante heterogenog prijelaza elektrona.

Prema jednadžbi 3.2., konstanta heterogenog prijelaza elektrona ( $k_a$ ) je ovisna o padu efektivnog potencijala u električnom dvosloju (ili preciznije u PET zoni) tj.  $\Phi_M - \Phi_S$  i  $\beta$ -prijenosnom koeficijent anodne reakcije.

Kao posljedica većeg utjecaja pada efektivnog potencijala, kod brzih posmika (nema dovoljno vremena za osiromašenje koncentracije galne kiseline u PET zoni- $c_0$ ) u 0,01 M puferu javlja se niži koncentracijski gradijent. Kako Butler-Volmerova jednadžba vrijedi za konstantu koncentracije elektroaktivne vrste "u blizini elektrode" (PET), to je jasno da je ovdje potrebno modificirati jednadžbe 3.3. i 3.4. uvažavajući i koncentracijski gradijent:

$$J = \exp\left[\frac{\beta F(\Phi_M - \Phi_S)}{RT}\right][c - c_0] \quad 3.9.$$

$c$  je koncentracija elektroaktivne vrste u masi otopine,  $c_0$  je koncentracija elektroaktivne tvari "u blizini elektrode" (PET zona),  $\Phi_M$  je membranski potencijal;  $\Phi_S$  vrijednost membranskog potencijala na kraju PET zone;  $\beta$  je prijenosni koeficijent anodne reakcije. Ovo dovodi do izraza za modificiranu Butler-Volmerovu jednadžbu:

$$J = k'_0 \exp\left[\frac{\beta F(\Phi_M - \Phi_S)}{RT}\right] \quad 3.10.$$

Gdje je  $k'_0$  vrijednost konstante u ovisnosti o koncentracijskom gradijentu, a ne o koncentraciji elektroaktivne vrste u blizini elektrode.

**Budući da bi kinetički dio voltamograma trebao biti neovisan o prijenosu mase, tada se navedeno razmatranje može primijeniti na prijelazu iz kinetičke u difuzijsku kontrolu, a to je zapravo područje oko strujnog vrha voltamograma. Ovo područje može se nazvati mješovita kontrola.**

**Kada se promotre jednadžbe 3.8. i 3.9. može se izvesti slijedeća jednakost, koja bi vrijedila u području mješovite kontrole (oko strujnog vrha):**

$$\sqrt{\frac{FvD}{\pi RT}} = \exp\left[\frac{\beta F(\Phi_M - \Phi_S)}{RT}\right] \quad 3.11.$$

**Moguća uporaba ovog izraza je u izračunavanju pada efektivnog potencijala, no ova teza zahtjeva daljnju detaljnu analizu i prelazi okvire ovog diplomskog rada.**

Prema tome, zbog kinetičkih ograničenja koji su posljedica manjeg pada efektivnog potencijala u 0,01 M otopini, javlja se i niži koncentracijski gradijent. On za posljedicu ima i

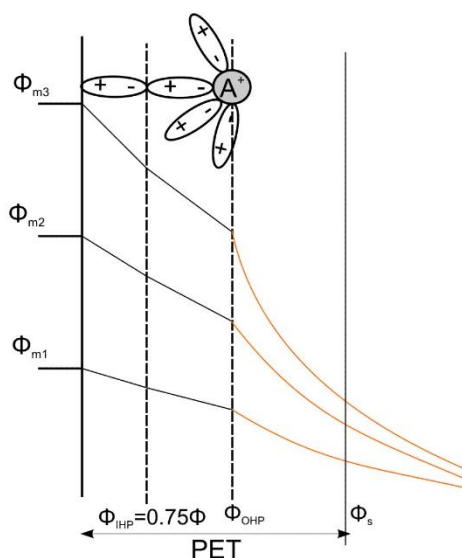


sporije širenje difuzijskog sloja. Ovo se na slici 3.9. manifestira kao širi strujni vrh za sve brzine posmika u 0,01 M puferu. Navedene pojave su se istraživale i kronoamperometrijom metodama, koje su potvrdile iznesene teze.

#### DODATNA RAZMATRANJA ZA BUDUĆA ISTRAŽIVANJA

*Dakako, ne treba odbaciti i utjecaj brzine posmika na pad efektivnog potencijala. Postoji li ova ovisnost? Za ovo razmatranje potrebno je poznavati utjecaj brzine posmika na širenje difuzijskog sloja te efekt potencijala na pad membranskog potencijala (efektivnog pada potencijala) u difuzijskom sloju. [17]*

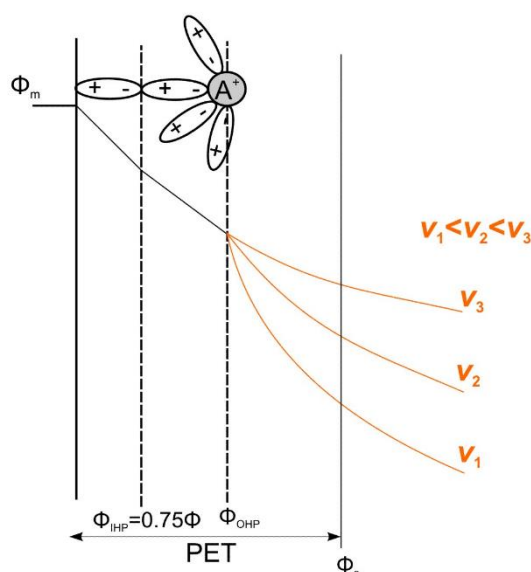
*Naime, promjene u difuznom sloju s promjenom brzine posmika se mogu analizirati analogno promjenama s povećanjem membranskog potencijala (slika 3.8.).*



**Slika 3.8.** Pad membranskog potencijala kroz električni dvosloj s porastom membranskog potencijala. Pad potencijala na IHP iznosi 75 % od membranskog potencijala za sve  $\Phi_m$ .

Razlozi većeg pada potencijala kroz difuzni sloj u slučaju većeg membranskog potencijala su u "sabijanju" difuznog sloja. Ovakvo "sabijanje" ima za posljedicu veću gustoću električnog naboja u difuznom sloju, te prema Poissonovoj jednadžbi i veći pad membranskog potencijala u ovom dijelu dvosloja. Pod "sabijanjem" se mogu smatrati migracijski efekti elektroaktivne vrste, kao i iona osnovnog elektrolita.

Dakle, slika 3.8. se može modificirati za slučaj promijene brzine posmika kao što je prikazano na slici 3.9.



**Slika 3.9.** Pad membranskog potencijala u dvosloju u ovisnosti o brzini posmika.

Iz slike 3.9. je vidljivo da je pad membranskog potencijala kroz Sternov sloj isti. Ovo je temeljeno na činjenici da je pad potencijala kroz Sternov sloj posljedica orijentacije molekula otapala i dielektrične konstante istog. Prema tome, ukoliko postoji vjerojatnost za "sabijanje" difuznog sloja, tada je ono moguće u određenom vremenu. Što je to vrijeme kraće, vjerojatnost ove pojave je manja. Kako je brzina posmika obrnuto proporcionalna vremenu, to postaje jasno da se pojave "sabijanja" difuznog sloja mogu javljati pri nižim brzinama posmika.

Nadalje, ovaj fenomen "sabijanja" dovodi do većeg pada membranskog potencijala u difuznom sloju, a time i većeg efektivnog pada potencijala unutar "zone prijenosa elektrona" (PET). Ovo dovodi do zaključka da promjena brzine posmika ima isti efekt kao i promjena jakosti osnovnog elektrolita na pad membranskog potencijala u difuznom sloju (slika 3.4.).

Dakako opisani fenomen je ovisan o koncentraciji osnovnog elektrolita. Što je ionska jakost osnovnog elektrolita to manja, efekti "sabijanja" će se pojavljivati na to manjim brzinama posmika. No, iznad određene ionske jakosti osnovnog elektrolita, ovaj fenomen iščezava. Razlog tome je mali efekt migracije iona u difuznom sloju za otopine osnovnog elektrolita veće ionske jakosti.

No rezultati iz slike 3.6.a za vrijednosti strujnih vrhova o ovisnosti o brzini posmika ne potvrđuju ovu teoriju jer je relativna razlika struje za  $25 \text{ mV s}^{-1}$  14%, dok je za brzinu posmika od  $100 \text{ mV s}^{-1}$  ona 15%. Ovo su premale razlike za potvrdu gore predloženog modela.

Pretpostavke, koje su izvedene iz CV-a, prikazanih na slici 3.7. su potvrđene analizom slike 3.6.d čiji su rezultati prikazani u Tablici 3.1.

**Tablica 3.1.** Parametri dobiveni analizom slike 3.6.d i izračunate vrijednosti prijenosnih koeficijenata za različite konc. osnovnog pufera.

konc. B-R pufera/M	nagib (b/2) iz slike 6d/V		izračun prijenosnih koeficijenata prema Harrisonu [22, 23]	$\beta$
0,01	0,05**	0,10***	$nagib = \frac{b}{2} = 2,303 \frac{RT}{2\beta z F} *$	0,59**
0,025	0,05			0,59
0,1	0,05			0,59

\*z je broj izmjenjenih elektrona (1e); b je Tafelov nagib; R je opća plinska konstanta 8,314 Pa m<sup>3</sup> K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; T je termodinamička temperature 298 K;

\*\* za brzine posmika između 25 i 100 mV s<sup>-1</sup>

\*\*\* za brzine posmika između

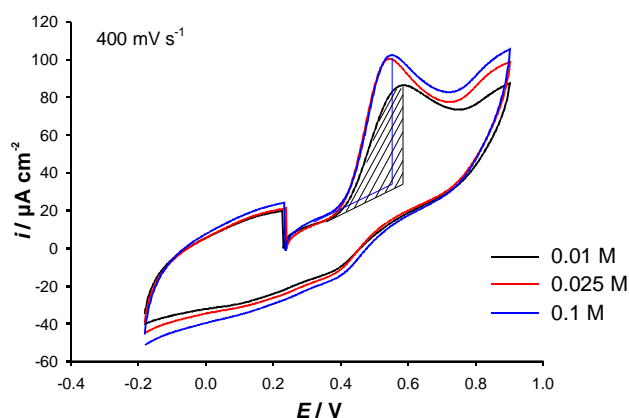
Iz izračunatih vrijednosti jasno se vidi "pad" prijenosnog koeficijenta pri brzinama posmika većim od 200 mV s<sup>-1</sup> u 0,01 M puferu. Ovom analizom je dokazano da je vrijednost  $\beta$  faktor kojim se može iskazati efektivni pad potencijala. Prema tome u jednadžbi 3.8., dio izraza  $\beta(\Phi_M - \Phi_S)$  se može smatrati padom efektivnog potencijala kod većih brzina posmika, gdje  $(\Phi_M - \Phi_S)$  predstavlja pad efektivnog potencijala kod sporijih posmika.

Uzrok nižih anodnih strujnih vrhova za B-R pufer konc. 0,01 M je već objašnjen prije: razlika u visini strujnog pika za 0,01 M pufer je zapravo posljedica činjenice da je PET zona udaljenija od difuzijske zone za ovaj pufer u odnosu na druga dva. Stoga je jasno da pri mjerenim brzinama posmika nema dovoljno vremena za "migraciju" galne kiseline od početka difuzijskog sloja do PET zone. Dodatni eksperimenti pri još manjim brzinama posmika moraju biti izvedeni za dokaz navedene tvrdnje.

Gore navedene teze se mogu sada primijeniti i na pojave uočene pri konst. brzini posmika, ali pri različitoj konc. galne kiseline. Tako se pri nižim konc. galne kiseline primjećuje (slika 3.3.) da je kinetički dio CV-a sličan za konc. galne kiseline do oko 100  $\mu$ M. Ovo sugerira da

pad efektivnog potencijala ne utječe u većoj mjeri na HPE. To je zato jer je konc. galne kiseline u PET zoni niska, te je dovoljno vremena za njeno osiromašenje. Razlozi u manjim strujnim vrhovima su posljedica debljine difuzijske zone. Da nema puno utjecaja na debljinu difuzijskog sloja, primjećuje se u sličnosti nagiba difuzijskog dijela voltamograma. Za konc. galne kiseline od 1000  $\mu\text{M}$ , razlike u kinetičkom dijelu CV-a se objašnjavaju nižim padom efektivnog potencijala te nedovoljnim vremenom za potpunu oksidaciju galne kiseline u PET zoni kako je konc. pufera niža. Ovo doprinosi i ranijoj uspostavi mješovite kontrole te je pik širi i simetričniji.

Iako je anodni strujni vrh niži za B-R pufer konc. od 0,01 M, zanimljivo je da je površina ispod strujnog vrha ista za sve koncentracije pufera, kada su mjerenja obavljena pri brzini posmika od  $400 \text{ mVs}^{-1}$  i iznosi  $1,3 \times 10^{-5} \text{ C}$ , kako je prikazano na slici 3.10. Ovo sugerira da je naboj koji se izmjeni u kinetičkom dijelu voltamograma isti, bez obzira na brzinu posmika, odnosno da je pri nižim konc. B-R potrebno više vremena za postignuće difuzijske kontrole cjelokupnog procesa, što je i u skladu s činjenicom o manjoj vrijednosti konstante heterogenog prijelaza elektrona.



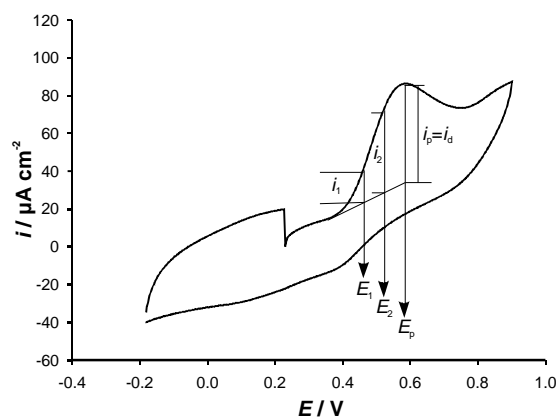
**Slika 3.10.** Prikaz površine ispod strujnog vrha cikličkog voltamograma za brzinu posmika od  $400 \text{ mV s}^{-1}$  i konc. galne kiseline od  $100 \mu\text{M}$ .

Također, analizom površine ispod strujnog vrha za istu konc. galne kiseline od  $1000 \mu\text{M}$  i za brzinu posmika od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dobivene su vrijednosti izmijenjenih naboja  $6,64 \times 10^{-4} \text{ C}$ ,  $5,53 \times 10^{-4} \text{ C}$ ,  $4,1 \times 10^{-4} \text{ C}$  za konc. B-R pufera 0,01 M, 0,025 M, 0,1 M, slijedno. Iz dobivenih podataka vidljivo je da je broj izmijenjenih naboja to manji što je konc. B-R pufera veća pri ovoj konc. galne kiseline. Ovo samo potvrđuje tezu da je pri ovim brzinama posmika, zbog kinetičkih faktora, difuzijski sloj tanji, a difuzni sloj bogatiji galnom kiselinom (uz kinetičke

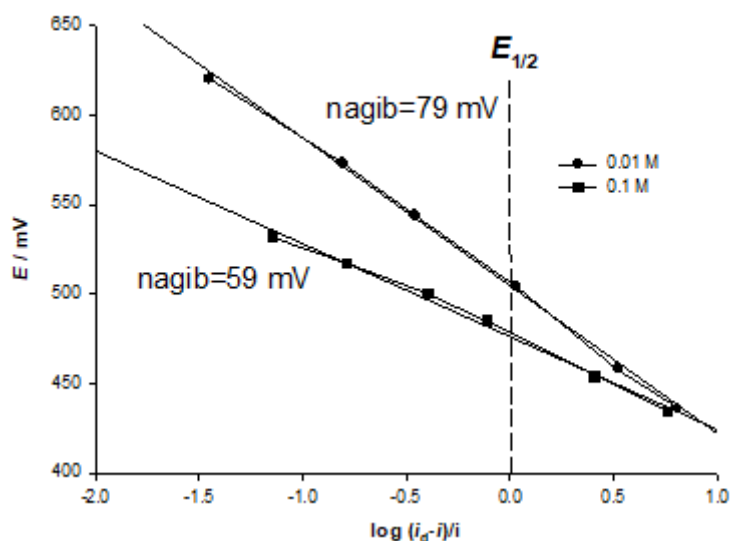
faktore i veća njegova debljina) za niže konc. pufera te da je prelazak iz "kinetičkog" u "difuzijski" kontrolu sporiji, odnosno da je veći udio mješovite kontrole. Ovo se očituje kao veća širina strujnog vrha i stoga kao veća površina ispod njega za što niže konc. pufera.

Razlike u izmijenjenim nabojima su to manje što je konc. galne kiseline manja. Tako pri konc. galne kiseline od  $100 \mu\text{M}$  i brzini posmika od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  količina izmjenjenog naboja je  $1,1 \times 10^{-5} \text{ C}$  za sve konc. B-R pufera. Ovo ne iznenađuje, budući se snižavanjem konc. galne kiseline snižava i razlika u konc. galne kiseline u difuznom sloju, ali i u debljini difuzijskog sloja kako je već prije objašnjeno.

Literaturno je poznato da je nagib kinetičkog dijela krivulje voltamograma određen koeficijentom prijelaza, te se pristupilo analizi snimljenih voltamograma pri konc. galne kiseline od  $1000 \mu\text{M}$  u B-R puferima konc.  $0,01 \text{ M}$  i  $0,1 \text{ M}$ . Na slici 3.11. je prikazan način analize, a dobivene ovisnosti su prikazane na slici 3.12.



**Slika 3.11.** Način analize nagiba kinetičkog dijela krivulje CV-a.



**Slika 3.12.** Odnos potencijala elektrode i logaritma  $(i_d - i)/i$  za CV snimljene pri 1000  $\mu\text{M}$  galne kiseline u B-R puferima konc. 0,01 M i 0,1 M.

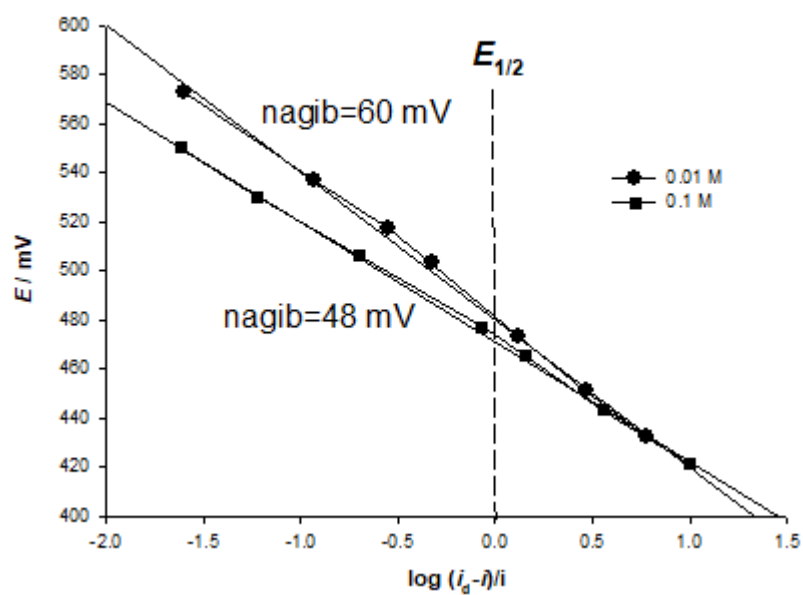
S obzirom da se ireverzibilni polarografski val iskazuje relacijom

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{\beta z} \log \frac{i_d - i}{i} \quad \text{3.12.}$$

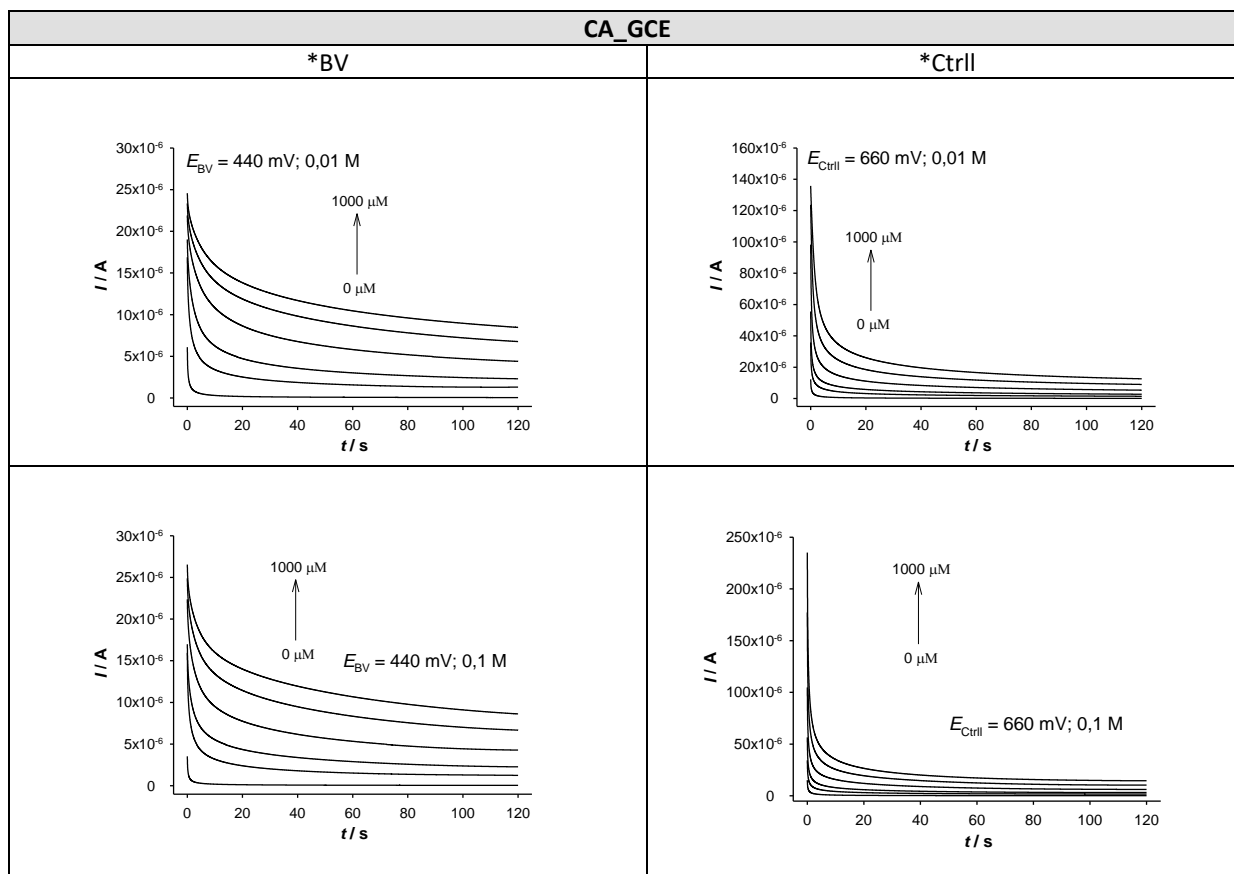
gdje je  $i_d$  difuzna struja;  $i$  je trenutačna struja;  $E_{1/2}$  je poluvalni potencijal;  $\beta$  je prijenosni koeficijent;  $z$  je broj izmijenjenih elektrona.

Tada je jasno da iz nagiba gornje ovisnosti možemo izračunati prijenosni koeficijent. Tako je u slučaju 0,01 M otopine nagib ovisnosti (slika 3.12.) 79 mV, te je vrijednost  $\beta = 0,74$ . Za 0,1 M otopinu vrijednost  $\beta$  iznosi 1.

Na identičan način možemo analizirati i voltamograme na slici 7 za brzinu posmika od 400  $\text{mV s}^{-1}$ . Dobivene ovisnosti s nagibima su prikazane na slici 3.13. Izračunate vrijednosti prijenosnog koeficijenta iznose za 0,01 M otopinu 1, a za 0,1 M otopinu 1,23 ( $1 + \beta$ ). Ovi rezultati zahtijevaju pomniju analizu i izvan su okvira rasprave ovog diplomskog rada.



**Slika 3.13.** Odnos potencijala elektrode i logaritma  $(i_d - i)/i$  za CV snimljene pri  $100\ \mu\text{M}$  galne kiseline u B-R puferima konc.  $0,01\text{ M}$  i  $0,1\text{ M}$  za brzinu posmika od  $400\text{ mV s}^{-1}$ .



**Slika 3.14.** Kronoamperogrami snimljeni pri poluvalnom potencijalu (\*BV-Buttler-Volmer) i potencijalu u difuzijskom dijelu cikličkog voltamograma (\*Ctrl-Cotrell) za GCE u različitim B-R puferima.

Na slici 3.14. prikazani su kronoamperogrami za potencijale unutar kinetičkog dijela CV-a (B-V) i oni snimljeni za difuzijski dio CV-a (Ctrl). Na osnovu analize cikličkih voltamograma snimljeni su kronoamperogrami za koncentracije pufera od 0,01 M i 0,1 M, budući se ciklički voltamogrami snimljeni za ionsku jakost pufera od 0,025 M bitno ne razlikuju od onih snimljenih za 0,1 M.

Iako je uobičajeno snimati kronoamperograme na potencijalu iza strujnog vrha CV-a, zbog problematike iznesene u prethodnom dijelu ove rasprave, ovdje je primijenjena ova metoda i na kinetičkom dijelu CV-a. Za oba slučaja vidljiva je ovisnost karakteristična za Cotrellovu jednadžbu za difuzijski kontroliran proces (prema 2. Fickovom zakonu):

$$i = \frac{zFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad \mathbf{3.13.}$$

gdje je:  $i$  gustoća struje;  $c$  koncentracija elektroaktivne vrste u masi otopine;  $t$  je vrijeme



elektrolize;  $D$  je difuzijski koeficijent.

Dakako, kronoamperogrami pokazuju različitu konstantu za različite koncentracije galne kiseline kad su mjerenja vršena pri istom potencijalu. Ovo je sukladno s jednadžbom 3.13. Analizirajući Cotrellov izraz (3.10.), za više vrijednosti koncentracije galne kiseline u otopini imati ćemo i više vrijednosti konstante. Stoga snimljeni kronoamperogrami zadovoljavaju Cotrellovu ovisnost o koncentraciji galne kiseline.

Nadalje, pri "potencijalima Cotrella" se ne vidi razlika između kronoamperograma (slika 3.15.) ovisno o jakosti pufera, pri istim koncentracijama galne kiseline. Ovo ne iznenađuje s obzirom na to da je odabrani potencijal puno anodniji od poluvalnog potencijala, pa je i razlika u efektivnom padu potencijala ( $\Phi_M - \Phi_M$ ) dovoljno velika za obje ionske jakosti da uzrokuje brzi nastanak koncentracijskog gradijenta sa sličnom koncentracijom galne kiseline kroz na vanjskoj granici difuznog sloja za sva vremena elektrolize (koncentracija u otopini jednaka je  $c$ ). Stoga bi difuzijski procesi trebali ovisiti o razlici u brzini širenja difuzijskog sloja za ove dvije kon. pufera, no ovdje ta ovisnost ne postoji. Ovo se manifestira na CV-ima kao sličan nagib (linearni pad struje) iza strujnog vrha (slika 3.3.) kada su mjerenja rađena pri istim brzinama posmika.

Na kronoamperogramima snimljenim na "potencijalima Butler-Volmera", za razliku od kronoamperograma snimljenih na "potencijalima Cotrella", mogu se uočiti male razlike (slika 3.15.). One su vidljive čak i na kronoamperogramima snimljenim u otopinama čistih pufera. Usporedbom kronoamperograma u čistim puferima uočava se razlika u konstanti u Cotrellovoj jednadžbi. Razlika u konstanti u Cotrellovoj jednadžbi može biti posljedica različite konc. elektroaktivne vrste budući da su svi ostali parametri (osim vremena) u izrazu 3.10. konstantni. Naravno razmatranje se vrši uz konstantan potencijal. Naime, kronoamperogram snimljen u 0,01 M puferu se vlada kao sustav s većom koncentracijom elektroaktivne vrste (vidi sliku 3.14.), budući ima veću konstantu funkcije:

$$i = k \times t^{-1/2} \quad \mathbf{3.14.}$$

ili kao sustav s manjom razlikom potencijala?! Budući sustav ne sadrži elektroaktivnu vrstu, tada se zaključuje da se sustav ponaša kao onaj kome je narinuta manja razlika potencijala. Ovo razmatranje će imati za posljedicu veću koncentraciju galne kiseline u difuznoj zoni (vidi

kasniju raspravu), što će dovesti do potvrde teza iznesenih u analizi rezultata CV-a.

Nadalje, iznenađujuće je da kronoamperogrami pokazuju iste trendove i u prisutnosti galne kiseline i to sve do njene koncentracije od 700  $\mu\text{M}$ . Ove pojave se pripisuju kinetičkim ograničenjima. Kinetička ograničenja, kako je i objašnjeno u analizi CV-a su posljedica različite ionske jakosti, ukoliko su mjerenja rađena pri istoj koncentraciji elektroaktivne vrste. Budući su se kronoamperometrijska mjerenja radila na potencijalima nižim od poluvalnog za sve koncentracije galne kiseline, na takav način je povećana osjetljivost odnosno veći uvid u difuzijske procese. Ovo znači da je utjecaj fenomena (koji se javljaju kao posljedica manje koncentracije pufera) u dvosloju na efektivni pad potencijala veći i na difuzijske procese.

Prema 2. Fickovom zakonu, koji opisuje koncentraciju tvari ( $c$ ) na udaljenosti ( $x$ ), u vremenu ( $t$ ):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 3.15.$$

jasno je da se difuzijski put širi s vremenom.

Fluks tvari ( $J$ ) definiran je prvim Fickovim zakonom (jednadžba 3.6).

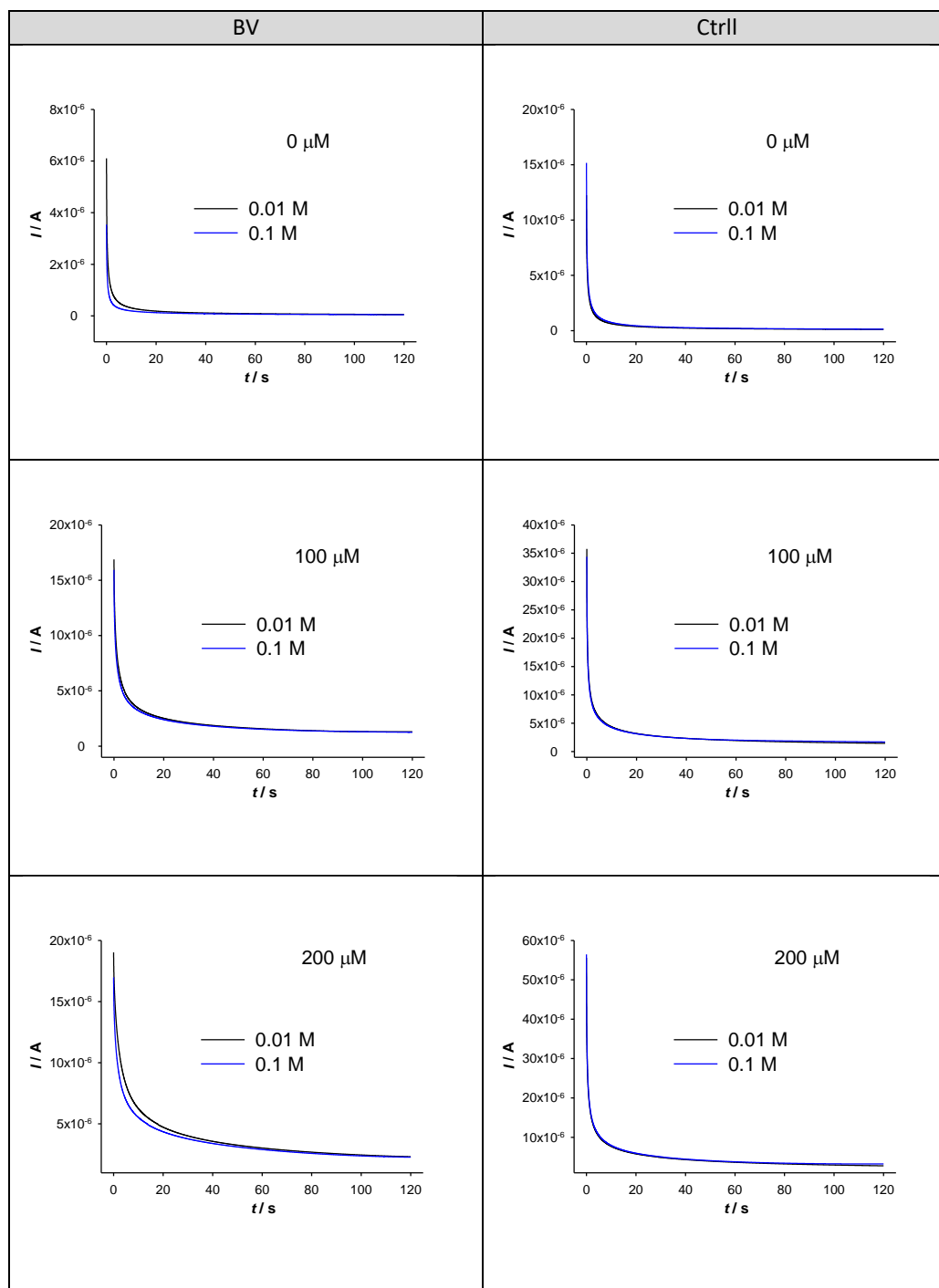
Kako smo već objasnili, za ionsku jakost B-R pufera od 0,1 M, pad membranskog potencijala u PET zoni veći je od onog za 0,01 M. Kao posljedicu imamo to veće osiromašenje koncentracije  $c_0$  u PET zoni i veći difuzijski gradijent za 0,1 M otopinu B-R pufera. S većim difuzijskim gradijentom bi se trebao brže širiti difuzijski sloj ( $x$ ). Za 0,01 M pufer ovo znači mogućnost da je koncentracija  $c_0$  pri istim vremenima viša od one za 0,1 M pufer. **Dakle, ne može se zanemariti i širenje difuzijskog sloja koje se ne odvija prema Cotellovoj jednažbi (tj. kada  $c_0$  je različita od 0). Tako se može smatrati da se ovi procesi odvijaju kako pod kinetičkom tako i difuzijskom kontrolom, odnosno da se radi o miješovitoj kontroli. Napomena je da se pod pojmom "difuzije" smatraju procesi koji se mogu opisati Cotellovom jednadžbom (2. Fickov zakon).**

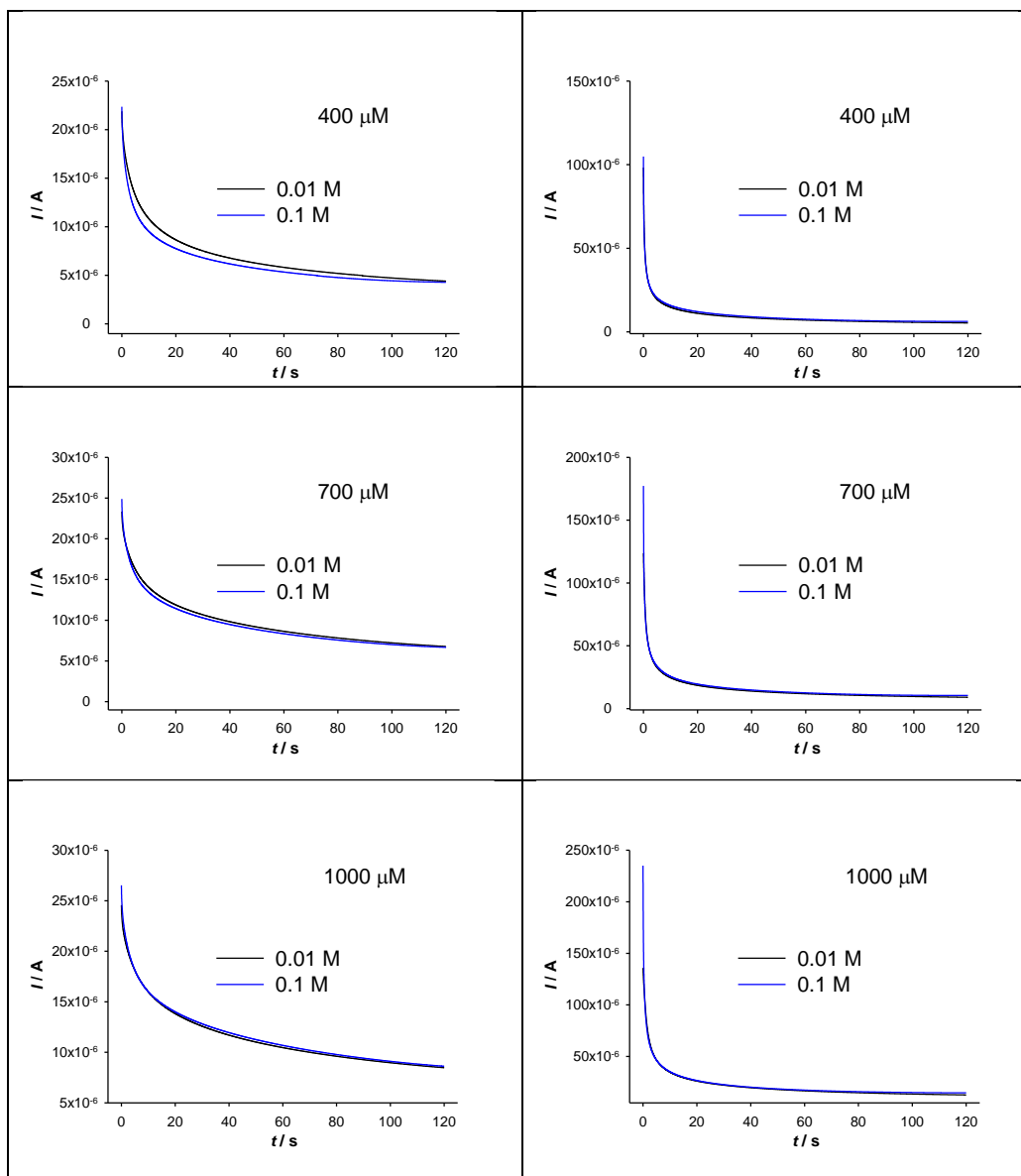
Cotellova jednadžba sugerira da je pri dovoljno dugim vremenima koncentracija elektroaktivne vrste ( $c_0$ ) u PET zoni jednaka nuli te da je koncentracijski gradijent ( $c - c_0$ ) konstantan tijekom širenja difuzijskog sloja i ovisan samo o koncentraciji elektroaktivne vrste u otopini. Ukoliko to nije slučaj zapravo vrijedi slijedeća jednadžba:

$$i = \frac{zF(c - c_0)\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

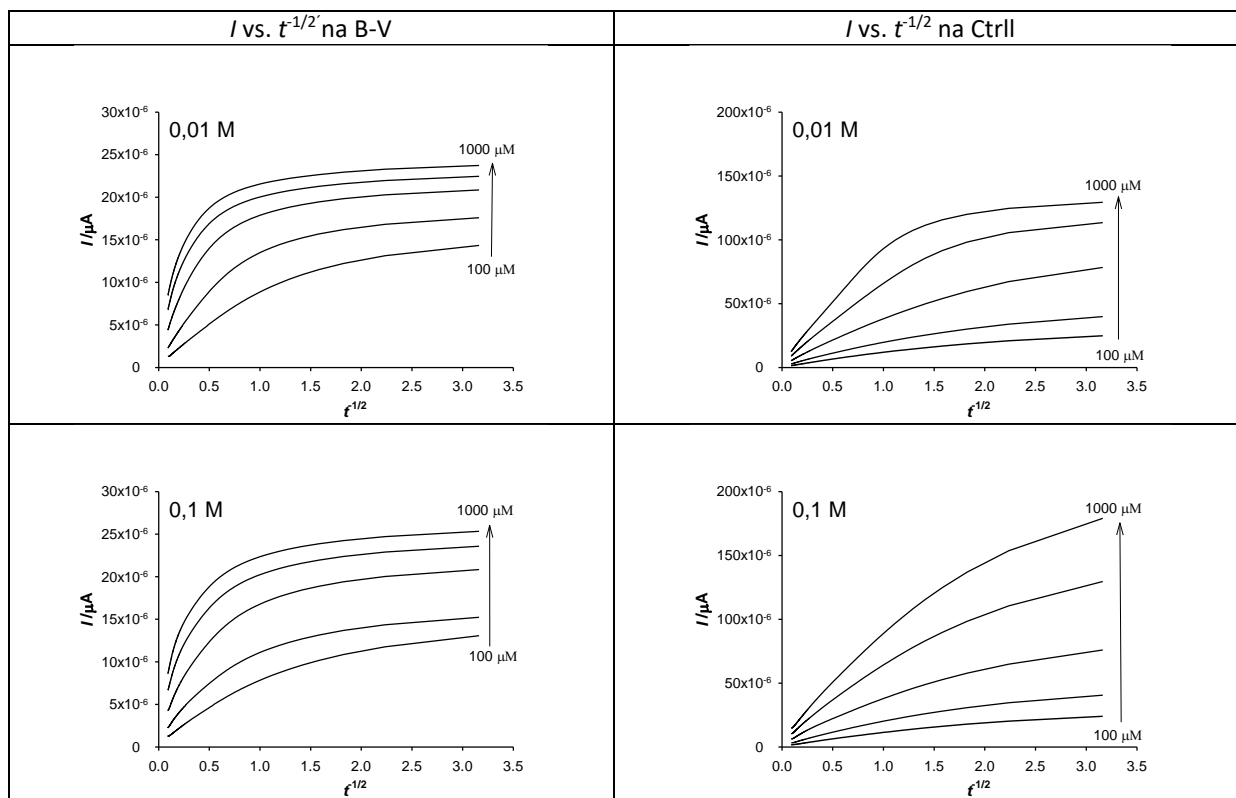
3.16.

Mogu li se uočiti ovi procesi na snimljenim kronoamperogramima? Pojave kinetičke kontrole, miješane kontrole i difuzijske kontrole bolje se uočavaju na prikazima deriviranih kronoamperograma, poput ovisnosti  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  te  $\log I$ - $\log t$  (vidi kasnije).

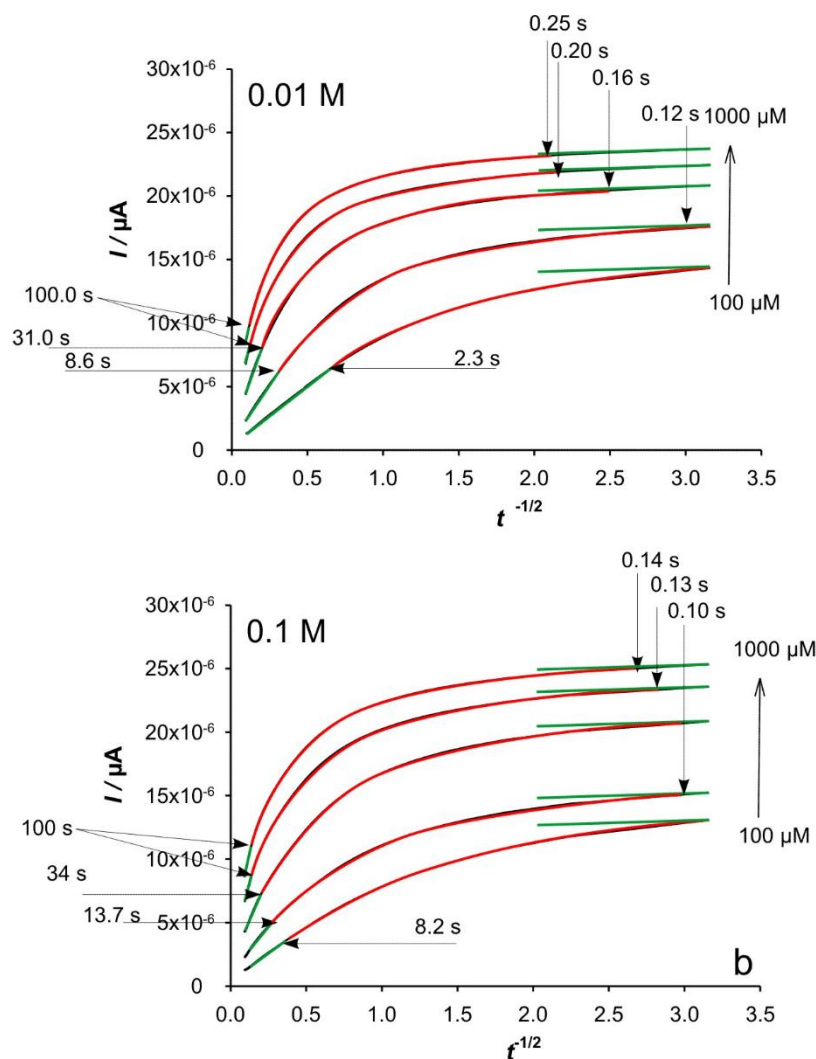




**Slika 3.15.** Poredba kronoamperograma sa slike 3.14., snimljeni pri poluvalnom potencijalu Butler-Volmer (B-V) i Cottrell (Ctrl) za GCE u različitim B-R puferima i pri različitim koncentracijama galne kiseline.



**Slika 3.16.** Ovisnost struje o  $t^{-1/2}$  za GCE u različitim koncentracijama galne kiseline i različite jakosti B-R pufera. Ovisnosti su dobivene iz kronoamperograma na slici 3.15. za potencijale na B-V i Ctrl.



**Slika 3.17.** Analiza ovisnosti  $I$  vs.  $t^{-1/2}$ . Ovisnosti su dobivene iz kronoamperograma na potencijalu B-V u B-R puferima različite ionske jakosti.

Na slici 3.16. su prikazani ovisnosti  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  dobivene iz kronoamperograma prikazanih na slici 3.14., a njihova analiza je prikazana na slici 3.17. Ova analiza uključuje određivanje različitih područja, kako linearnih tako i nelinearnih i njihovo fizikalno značenje. Područja su analizirana prema kriterijima linearnosti i to tako da su za difuzijski dio uzeta linearna područja krivulja. Za kinetički dio, gdje struje teoretski ne ovisi o inverznom korijenu vremena, struja bi trebala biti konstantna. Za oba grafa kao kriterij ove konstantnosti struje je uzet kinetički dio krivulje za koncentraciju galne kiseline od 1000  $\mu M$  u puferu koncentracije 0,01 M. **Radi dobivanja uvida u procese koji se događaju pri cikličkoj voltametriji, potrebno je naglasiti da je vrijeme potrebno za formiranje strujnog vrha (za brzinu posmika od 50  $mV s^{-1}$  i koncentraciju galne kiseline od 100  $\mu M$ ) 3,4 s.**

Budući je ovisnost struje o vremenu, za procese kontrolirane difuzijom, izražena preko izraza 3.10., jasno je da su na slici 3.17., linearna područja ovisnosti  $I$  vs  $t^{1/2}$  ona u kojem dolazi do difuzijske kontrole sveukupnog procesa. Ova područja se nalaze na slici 3.17. kod duljih vremena elektrolize (lijevo). Karakteristično za njih je da je to vrijeme (područje) dulje (odnosno da se ranije uspostavlja difuzijska kontrola) što je manja koncentracija galne kiseline. Ovo vrijedi za puferne obje ionske jakosti. Ovo je očekivano s obzirom da će se difuzijski sloj to brže širiti smanjenjem koncentracija galne kiseline. Ovo se događa zato jer koncentracija unutar PET zone ( $c_0$ ) brže dostiže vrijednost 0. Dakako, s većom koncentracijom galne kiseline u otopini, veći je i nagib Cotrellovog dijela krivulje (linearne ovisnosti  $I$  o  $t^{1/2}$ ) zbog većeg koncentracijskog gradijenta ( $c-c_0$ ) tj. veće koncentracije  $c$ .

**Poredbom vremena u različitim puferima, ali pri istoj koncentraciji galne kiseline, vidljivo je da do uspostave difuzijske kontrole dolazi to ranije što je koncentracija osnovnog elektrolita manja. Ovo vrijedi samo do koncentracije galne kiseline od 400  $\mu\text{M}$ . Ovo zapažanje je u suglasnosti s rezultatima i objašnjenjem iznesenim u analizi CV-a.**

Objašnjenje ovog fenomena može se naći samo u razlici u kinetici HPE. Ova razlika proizlazi od različitog pada membranskog potencijala unutar električnog dvosloja. Za otopinu pufera do 0,01 M i za niže koncentracije galne kiseline do 400  $\mu\text{M}$  do uspostave ponašanja prema Cotrellovoj jednadžbi dolazi ranije nego u 0,1 M otopini, jer je veći udio kinetičke kontrole. Ovaj udio kinetičke kontrole, čini da je koncentracija galne kiseline u PET zoni različita od 0, no konstantna. Zapravo, vrijedi modificirana Cotrellova jednadžba 3.13. Na takav način se uspostavlja difuzijski profil prije nego koncentracija  $c_0$  dostigne vrijednost 0. No treba imati na umu da se zbog toga difuzijski sloj i sporije širi. Prema tome, manji difuzijski put je uzrok što se na grafovima (vidi usporedbu na slici 3.19.) za koncentracije galne kiseline do 400  $\mu\text{M}$  pojavljuje veći nagib difuzijskog dijela krivulje.

**Ovakvom analizom sad postaje jasnija situacija na slici 3.15. te zašto se kronoamperogrami snimljeni u 0,01 M otopini pufera ponašaju kao da su snimljeni u nešto većoj koncentraciji galne kiseline.**

*Dakako, kako su struje kronoamperograma snimljene svake 0,1 s, kao dodatno objašnjenje može se ponuditi da pri nižim koncentracijama galne kiseline za 0,1 M pufer, difuzni sloj biva*

*brže osiromašen galnom kiselinom, što uzrokuje brže produljenje difuzijskog sloja. Pretpostavka za ovako što je ta da se svi ovi procesi uspostave unutar 0,1 s, što snimljeni kronoamperogrami ne pokazuju. Dakle, čini se nemogućim da se prije zabilježenih procesa, dogodio navedeni događaj s obzirom na vremensku skalu cijelog procesa. Vremenska skala procesa je potvrđena i mjerenjima elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, gdje je za konc. galne kiseline od 1000  $\mu\text{M}$  i potencijalu od 0,440 V utvrđeno da se razmatrani procesi odvijaju pri znatno duljim vremenima. Ovo je i očekivano s obzirom na veličinu elektrode.*

Za koncentracije iznad 700  $\mu\text{M}$  može se reći da čisto difuzno područje zapravo iščezava za obje konc. pufera. Razlog tomu je da visoka konc. galne kiseline u masi otopine uzrokuje veliki koncentracijski gradijent, što ima kao posljedicu sporije širenje difuzijskog sloja. Ovo sporije širenje difuzijskog sloja uzrokuje da je konc. galne kiseline u PET zoni (difuznoj zoni) ista za oba pufera. Kada se promotre kronoamperogrami na slici 3.19. za B-V uočava se identičnost u ovom dijelu kronoamperograma.

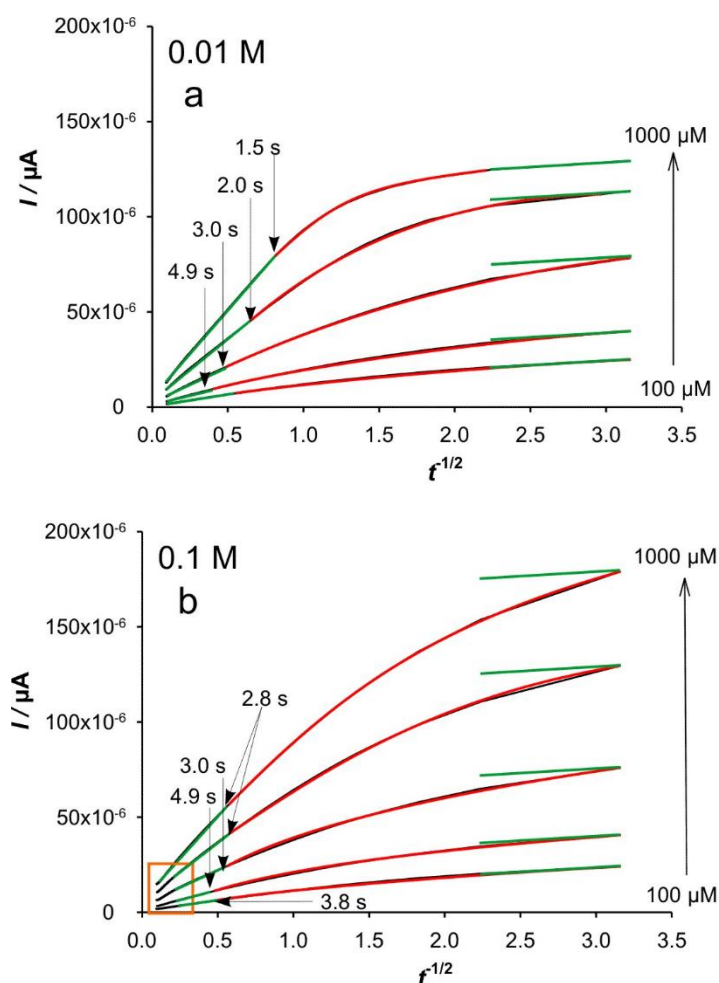
Daljnjom analizom ovih ovisnosti, vidljivo je "linearno" područje (prema odabranom kriteriju) pri malim vremenima. Ovo područje karakterizirano je malom ovisnošću (mala vrijednost  $k$  u izrazu 3.11.)  $I$  vs.  $t^{1/2}$ . Ovo je područje kinetičke kontrole, gdje možemo tvrditi da je struja neovisna o vremenu. Kinetičko područje je to dulje, što je veća konc. galne kiseline i što je niža koncentracija pufera. Ovo je i očekivano obzirom na fenomene pada membranskog potencijala u dvosloju (točnije u PET zoni). Kako je ovaj pad potencijala mali, to je povećanjem konc. galne kiseline potrebno dulje vrijeme za osiromašenje PET zone i početka utjecaja proširenja difuzijskog sloja.

Za razliku od B-R pufera ionske jakosti od 0,01 M, fenomeni u kinetičkom dijelu za 0,1 M otopinu B-R pufera odvijaju se brže, zbog većeg pada membranskog potencijala u PET zoni te slijedno tome i bržeg osiromašenja PET. Kao posljedica, utjecaj proširenja difuzijskog sloja na signal se počinje odvijati ranije. Vidljivo je da čak za koncentraciju 100  $\mu\text{M}$  galne kiseline ova zona nije snimljena, pri odabranim parametrima snimanja kronoamperograma (točka svake 0,1 s).

Nadalje, primjećuje se (slika 3.19.) da je do koncentracija galne kiseline od 400  $\mu\text{M}$  zona mješovite kontrole (crveno) karakterizirana nešto višim strujama u otopini 0,01 M pufera nego li u 0,1 M puferu. Ovo je samo dodatni dokaz da je koncentracija galne kiseline u PET zoni nešto veća za slučaj pufera konc. 0,01 M. Za koncentraciju galne kiseline veće od 700



$\mu\text{M}$ , zbog kinetičkih ograničenja (pad potencijala) u 0,01 M puferu te činjenice da je difuzijski sloj slične debljine, za ove konc. galne kiseline struje su veće za pufer konc. 0,1 M.



**Slika 3.18.** Analiza ovisnosti  $I$  vs.  $t^{-1/2}$ . Ovisnosti su dobivene iz kronoamperograma na potencijalu Cotrella u B-R puferima različite ionske jakosti.

Na slici 3.18. prikazane su analize ovisnosti  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  dobivene iz kronoamperograma prikazanih na slici 3.14. za potencijal Cotrella. Kriteriji analize su isti kao u prethodnom slučaju.

Analiza ovih krivulja je proizašla analizom krivulja na slici 3.19. Razlog tome su velike razlike u strujama snimljenim pri različitim koncentracijama galne kiseline.

Za mjerenja u 0,01 M otopini pufera jasno je da se uspostava difuzijske kontrole događa to ranije što je veća koncentracija galne kiseline. Ovo ponašanje je u suprotnosti s rezultatima koji su dobiveni za potencijale B-V. Pitanje je zašto bi se pri višim koncentracijama galne kiseline to prije uspostavili difuzijski uvjeti prema drugome Fickovom zakonu? Budući su svi uvjeti isti, osim narinutog napona, tada odgovor moramo tražiti u padu potencijala kroz

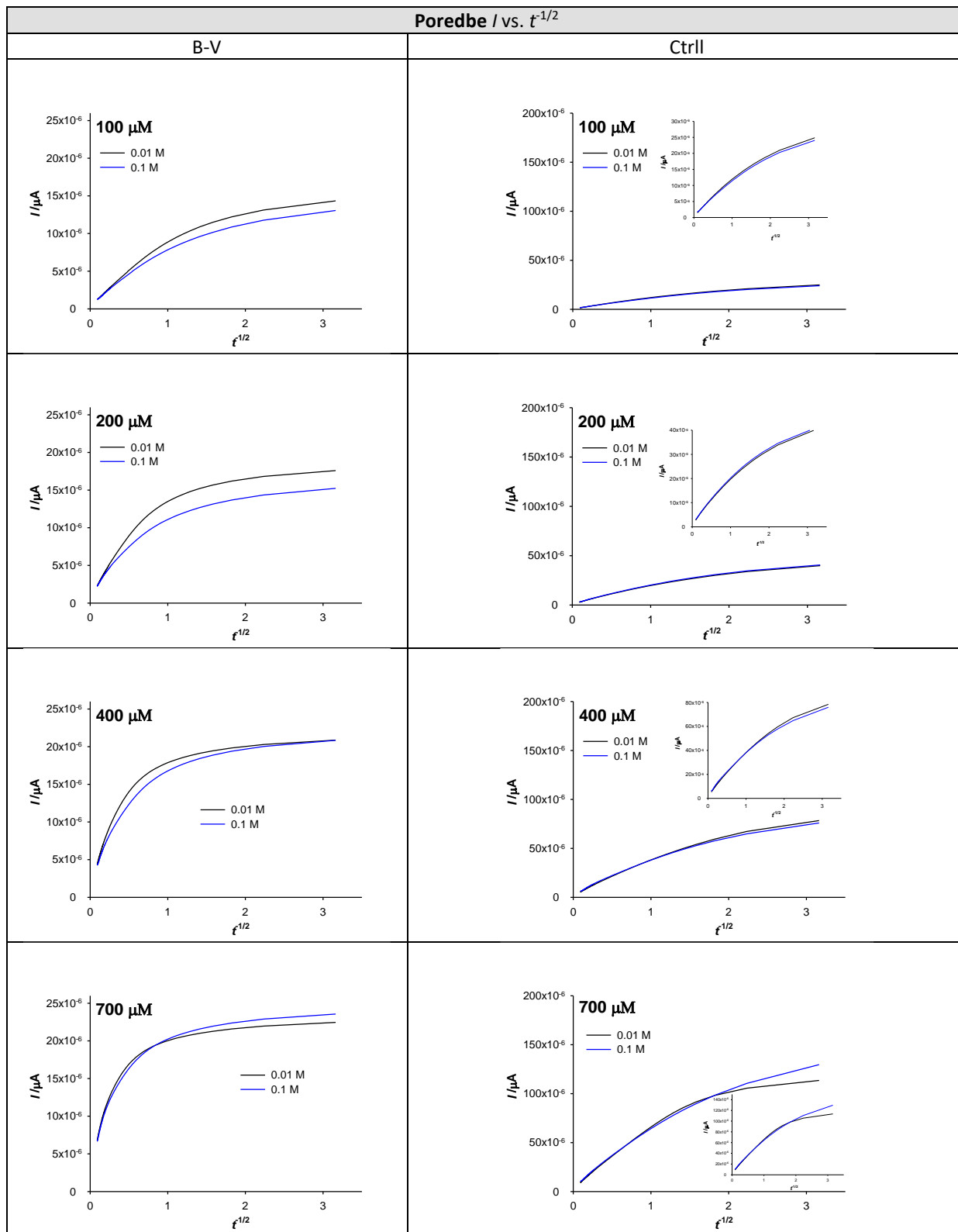
električni dvosloj. Pri velikom anodnom potencijalu može se pretpostaviti da se koncentracija galne kiseline u PET zoni snizi do vrijednosti 0 to brže što je koncentracija nalita niža. Iz slike 3.18.a i slike 3.19. je vidljivo da za visoku konc. galne kiseline od 1000  $\mu\text{M}$  postoji "kinetički" dio krivulje u 0,01 M puferu. Prema navedenom, početak mješovite kontrole bi trebao biti kasnije. No, uspostava difuzijskih uvjeta i pokoravanje Cotrellovoj jednadžbi određeno je i kinetikom reakcije HPE. Kao i u prethodnom slučaju, razlog navedenom je u sporijem širenju difuzijskog sloja. Dakako, zbog kinetičkih ograničenja, ovo je praćeno i s manjim koncentracijskim gradijentom. Prema jednadžbi 3.14. kao rezultat ovih fenomena, nagib Cotrellovog pravca je veći za 0,01 M pufer i koncentracija galne kiseline od 1000  $\mu\text{M}$ .

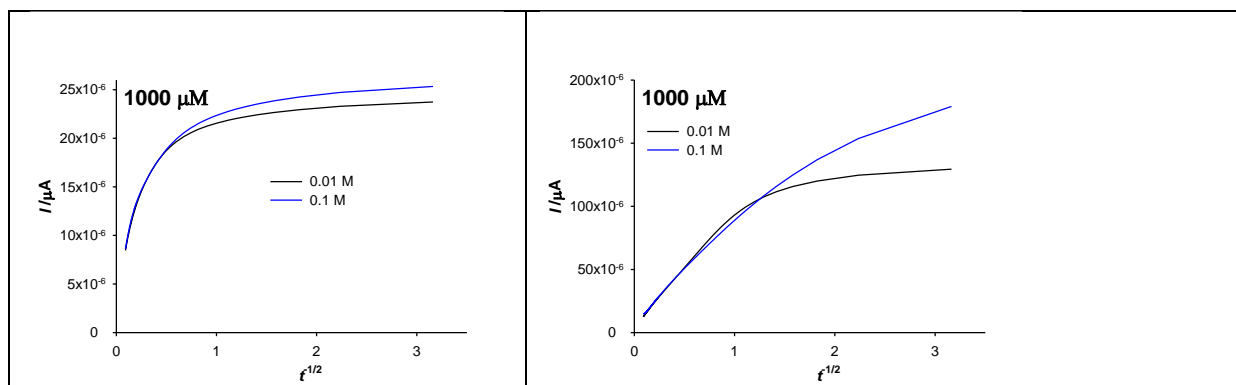
Za niže koncentracije galne kiseline mješovita kontrola je već u tijeku (kada je mjerenje pokrenuto) za odabrane parametre eksperimenta. Ovo znači da je za isto vrijeme difuzijski put dulji, a konc. u PET zoni niža to što je koncentracija galne kiseline niža. Što je put dulji, to je i produžetak difuzijskog puta sporiji, što se manifestira kasnijom uspostavom čisto difuzijske kontrole.

Potvrda ovom modelu se može pronaći u krivuljama za 0,1 M pufer. Za istu koncentraciju galne kiseline kao u slučaju 0,01 M pufera, u ovom puferu je pogonska sila veća. Kako je ona veća to je i čitav proces brži. Tako je ovisnost za npr. 1000  $\mu\text{M}$  u 0,1 M otopini sličnija onoj od 700  $\mu\text{M}$  u 0,01 M otopini pufera, nego onoj od 1000  $\mu\text{M}$ .

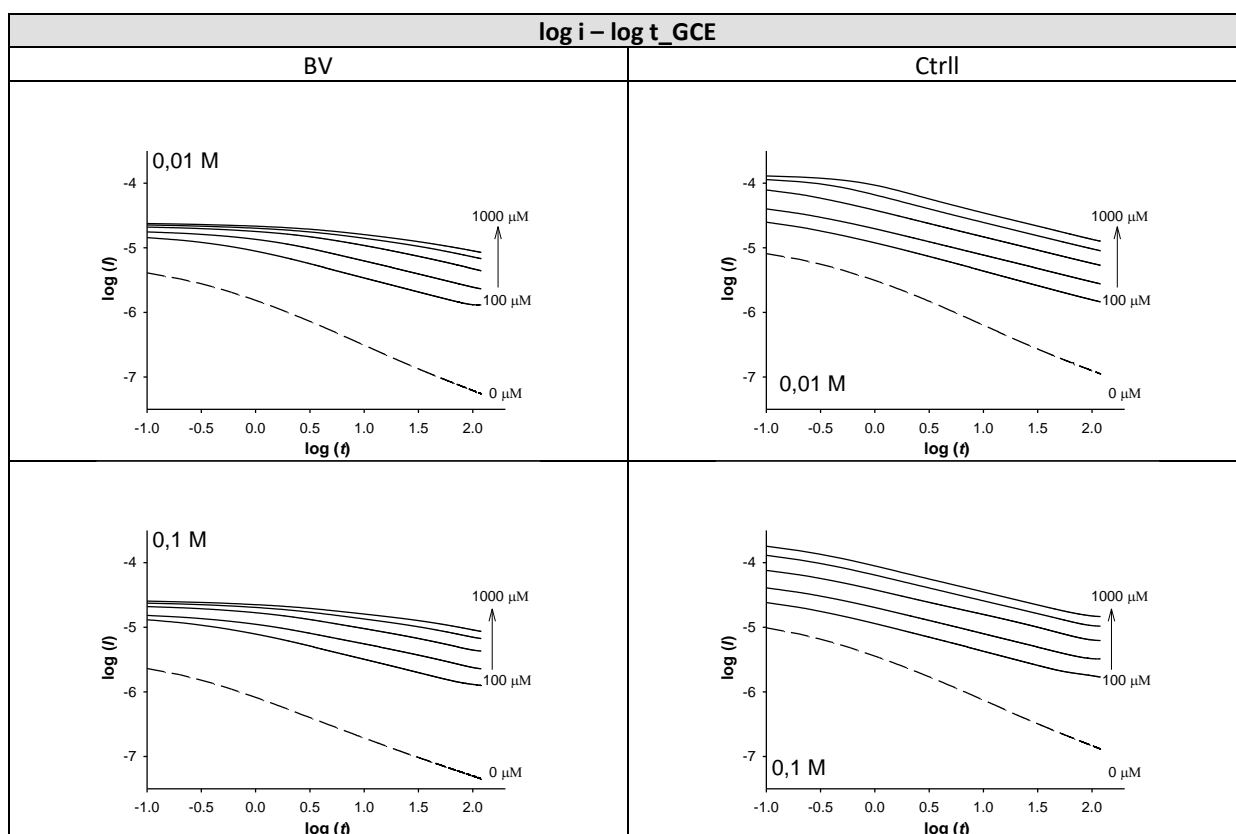
Za koncentracije niže od 400  $\mu\text{M}$  difuzijski procesi počinju u isto vrijeme sugerirajući da je koncentracijski profil, kao i duljina difuzijskog puta slična. Uzrok tomu je manja ovisnost osiromašenja PET zone galnom kiselinom o jakosti pufera za velike anodne prenapone kod nižih koncentracija galne kiseline.

Ono što se još može primijetiti kod ovisnosti dobivenih u 0,1 M otopini pufera je da na kraju elektrolize dolazi do konstantnosti struje. Ovo je posebno vidljivo na slikama koje pokazuju ovisnost  $\log i$  o  $\log t$  (slike 3.20. i 3.22.).





**Slika 3.19.** Poredba ovisnosti  $I$  vs.  $t^{-1/2}$ . Ovisnosti su dobivene iz kronoamperograma na potencijalu B-V i Ctrl u B-R puferima različite ionske jakosti.



**Slika 3.20.** Ovisnost  $\log i$  o  $\log t$  za kronoamperograme na slici 3.14.

Ovisnost  $\log i$  o  $\log t$  za snimljene kronoamperograme je predstavljena na slici 3.17., dok je usporedba u različitim koncentracijama pufera prikazana na slici 3.18. Budući se radi o logaritamskoj skali, procesi su manje raspoznatljivi i diferentni nego li na prethodna dva

prikaza. Ono što je važno su zapravo nagibi linearnog dijela krivulja koji su prikazani u Tablici 3.2.

**Tablica 3.2.** Nagibi lineranog dijela krivulja prikazanih na slici 3.22.

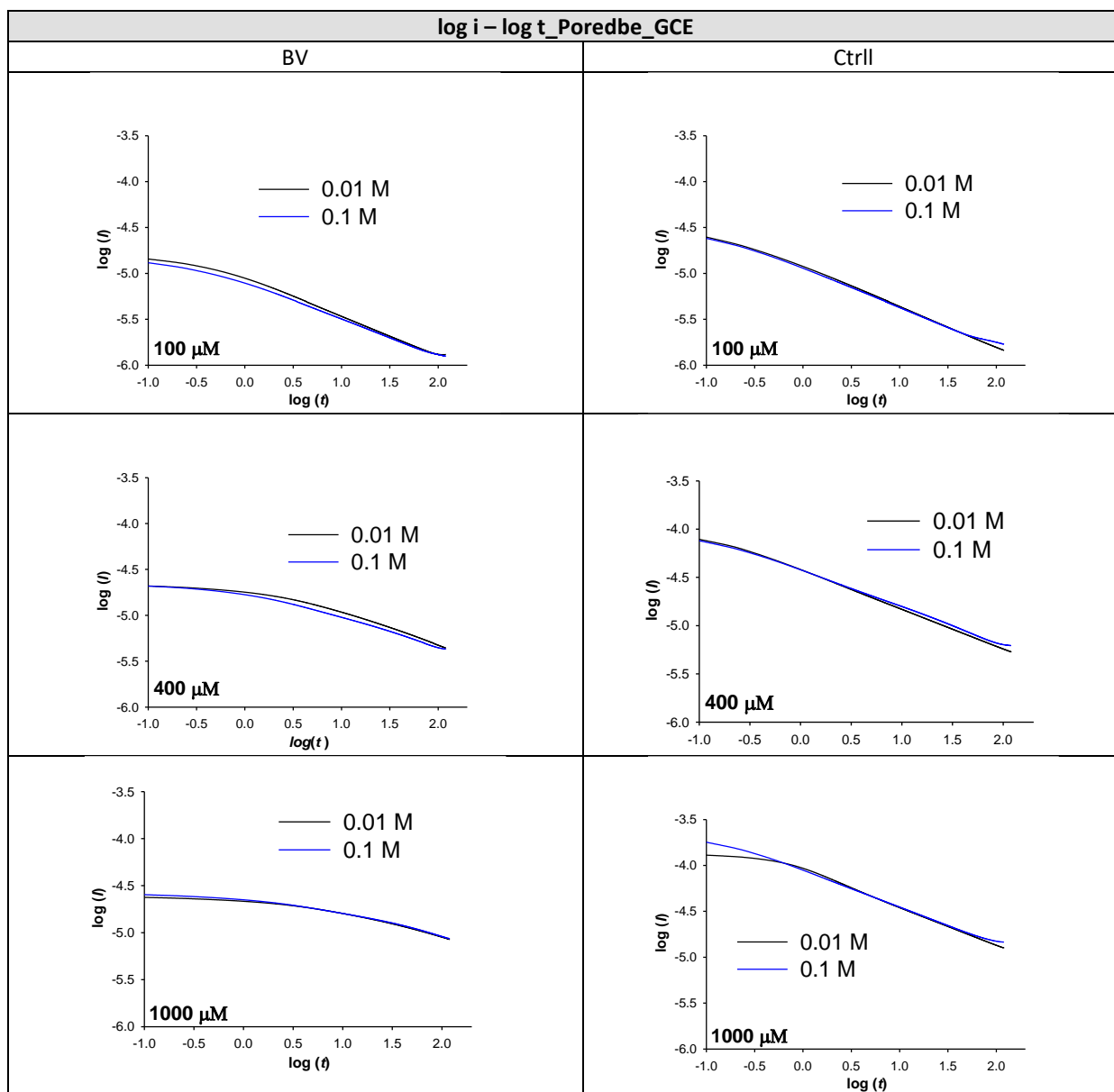
pufer konc.	konc. galne kiseline / $\mu$ M	nagib linearnog dijela krivulje za potencijal B- V/440 mV	nagib linearnog dijela krivulje za potencijal Ctrl/ 660 mV
0,01 M	0	-0.70	-0.70
	100	-0.43	-0.41
	200	-0.40	-0.42
	400	-0.33	-0.42
	700	-0.26	-0.43
	1000	-0.22	-0.45
	0,1 M	0	-0.60
100		-0.41	-0.43
200		-0.34	-0.41
400		-0.30	-0.40
700		-0.24	-0.40
1000		-0.20	-0.40

\* $r^2$  je kod svih regresija iznosio 0,9999

Iz Tablice je vidljivo da se povećanjem konc. galne kiseline nagibi udaljavaju od teorijske vrijednosti za difuzijske procese (-0,5) i to za potencijale B-V u oba pufera. Ovo samo sugerira koliko je sustav daleko od potpune difuzijske kontrole. Rezultati su u skladu s očekivanjima da se povećanjem koncentracije galne kiseline to kasnije uspostavlja kontrola po Cotrellovoj jednadžbi. Nešto bolji nagibi su dobiveni za 0,01 M pufer, što je vidljivo i u usporedba na slici 3.20. Rezultati su u skladu s prethodnim razmatranjima.

Očekivano, konstantniji nagibi zabilježeni su kod potencijala Cotrella. Male razlike u nagibima u skladu su s prethodnim razmatranjima.

Ono što je vidljivo na ovom logaritamskom prikazu je zapravo profiliranje i uspostava stacionarnih uvjeta kod potencijala B-V za konc. galne kiseline od 100  $\mu$ M u 0,1 M otopini pufera, te za potencijal Cotrella u 0,1 M puferu pri skoro svim konc. galne kiseline. Ovo se manifestira smanjenim nagibom (skoro pa konstantošću) krivulje pri kraju elektrolize. Struja je dulje vrijeme konstantna što je konc. galne kiseline niža.



Slika 3.21. Poredba krivulja ovisnosti logi o logt za e kronoamperograme snimljene pri istom potencijalu i istoj koncentraciji galne kiseline.

## 4. ZAKLJUČAK

Analiza eksperimentalnih podataka dobivenih snimanjem cikličkih voltamograma pri različitim brzinama posmika otkriva difuzijsku kontrolu elektrokemijskog procesa. Devijacije od difuzijske kontrole mogu se uočiti kod 0,01 M pufera pri bržim posmicima kako u visini strujnog vrha, tako i u njegovom položaju (potencijalu).

Za sve brzine posmika, visina strujnih vrhova je niža u 0,01 M puferu bez razlike u njihovom položaju (potencijalu). Pri sporijim posmicima, uzrok ove pojave je veća udaljenost zone prijenosa elektrona od difuzijskog sloja.

U 0,01 M puferu, kod brzih posmika, uz niži strujne vrhove dolazi i do pomaka njegovog potencijala. Zbog kratkog vremena elektrolize javlja se nepotpuno osiromašenje difuzne zone s galnom kiselinom, što uzrokuje niži koncentracijski gradijent. Širenje difuzijskog sloja je pod kinetičkom kontrolom tj. procesima koji se odvijaju u PET zoni. Predložena je modificirana Butler-Volmerova jednažba za ovo područje u koju je uključen koncentracijski gradijent.

Kod brzih posmika uočen je pad anodnog prijenosnog koeficijenta u 0,01 M puferu. Na osnovu ove analize predložen je smisao prijenosnog koeficijenta kao faktora kojim se izražava promjena u padu efektivnog potencijala.

Za razliku od kronoamperograma snimljenih na potencijalima difuzijskog dijela cikličkog voltamograma, kronoamperogrami snimljeni na kinetičkom dijelu pokazuju razlike kada je snimanje obavljeno u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita i do koncentracije galne kisline od 700  $\mu\text{M}$ . Za ove koncentracije do uspostave difuzijske kontrole dolazi to ranije što je koncentracija osnovnog elektrolita manja. Ovaj fenomen je objašnjen širenjem difuzijskog sloja koje se ne odvija prema Cotellovoj jednažbi, odnosno radi se o miješanoj kontroli. Ova razmatranja potvrdila su pretpostavke iznesene analizom rezultata cikličke voltametrije.

Dodatnom derivacijom i analizom kronoamperogramskih rezultata dokazalo se da je sustav to više pod difuzijskom kontrolom što je veći narinuti potencijal, ali i (neočekivano) niža koncentracija pufera.

## 5. LITERATURA

- [1] S.P. Kazazić, *Antioksidacijska i antiradikalska aktivnost flavonoida*. Arh Hig Rada Toksikol, **2004**, 55, 279-290.
- [2] B. Badhani, N. Sharma, R. Kakkar, *Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic*, Royal society of chemistry. **2015**, 5, 27540-27557.
- [3] M. Šeruga, I. Novak, L. Jakobek, *Determination of polyphenols content and antioxidant activity of some red wines by differential pulse voltammetry, HPLC and spectrophotometric methods*, Food Chem. **2011**, 124 (3)
- [4] H. Wang, D. Chen, Y. Wei, Y. Chang, J. Zhao, *A simple and sensitive assay of gallic acid based on localized surface plasmon resonance light scattering of silver nanoparticles through modified tollens process*, Anal. Sci. **2011**, 27 (9)
- [5] M. Badea, F. di Modugno, L. Floroian, D.M. Tit, P. Restani, S. Bungau, C. Iovan, G. E. Badea, L. Aleya, *Electrochemical strategies for gallic acid detection: potential for application in clinical, food or environmental analyses*, Sci. Total Environ. 672, **2019**, 129–140.
- [6] N. Raja, T. Kokulnathan, S.-M. Chen, W.-C. Liao, T.S. Priya, *Amperometric detection of gallic acid based on electrochemically activated screen printed carbon electrode*, Int. J. Electrochem. Sci. **2017**. 4620–4629
- [7] P.A. Kilmartin, H. Zou, A.L. Waterhouse, *Correlation of wine phenolic composition versus cyclic voltammetry response*, Am. J. Enol. Viticult. 53, **2002**, 294–302
- [8] M. Chen, H. Lv, X. Li, Z. Tian, X. Ma, *Determination of gallic acid in tea by a graphene modified glassy carbon electrode*, Int. J. Electrochem. Sci. **2019**, 4852–4860
- [9] R. Abdel-Hamid, A. Bakr, E.F. Newair, F. Garcia, *Simultaneous voltammetric determination of gallic and protocatechuic acids in mango juice using a reduced graphene oxide-based electrochemical sensor*, Beverages 5
- [10] S. Sarafraz, H.-A. Raee-Pour, M. Khayatkashani, Asa Ebrahimi, *Electrochemical determination of gallic acid in camellia sinensis (L.) Kuntze, Viola odorata L., Commiphora*



wightii (Arn.) Bhandari, and Vitex agnus-castus L. by MWCNTsCOOH Modied CPE“, J. Nanostruct. 9, **2019**, 384–395.

[11] P. Gopal, T. M. Reddy, V. N. Palakollu, *Development, characterization and application of a carbon-based nanomaterial composite as an electrochemical sensor for monitoring natural antioxidant (Gallic Acid) in beverages*, Chemistryselect **2017**, 2 (13)

[13] M. Sheikh-Mohseni, *Sensitive electrochemical determination of gallic acid: application in estimation of total polyphenols in plant samples*, Anal. Bioanal. Chem. Res. 3, **2016**, 217–224.

[14] S. M. Ghoreishi, M. Behpour, M. Khayatkashani, M. H. Motaghedifard, *Simultaneous determination of ellagic and gallic acid in punica granatum, myrtus communis and itriphal formulation by an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with multiwalled carbon nanotubes*, Anal. Methods 3 (3), **2011**, 636

[15] I. Streeter, G. Wildgoose, L. Shao, G. Compton, *Cyclic voltammetry on electrode surfaces covered with porous layers: an analysis of electron transfer kinetics at single-walled carbon nanotube modified electrodes*, Sens. Actuat. B Chem. 133 (2), **2008**, 462–466

[16] J. Sims, N. V. Rees, J.F. Dickinson, R. G. Compton, *Effects of thin-layer diffusion in the electrochemical detection of nicotine on basal plane pyrolytic graphite (BPPG) electrodes modified with layers of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-BPPG)*, Sens. Actuat. B Chem. 144 (1), **2010**, 153–158

[17] P. J .F. Harris, *Struktura srodnih fullerenu komercijalnih staklastih ugljika* Filozofski časopis. 84 (29), **2003**, 3159–3167

[18] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb; Media print, **2010**

[19] O. A. Farghaly, R. S. A. Hameed, A. A. H. Abu-Nawwas: *Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques*. International Journal of Electrochemical Science 9: 3287- 3318, **2014**

[20] D. Skoog,; F. Holler,; S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis* **2007**

[21] Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *Cyclic Voltammetry*, Journal of Chemical Education, 60, 702 **1983**

[22] Carriedo, Gabino A. *The use of cyclic voltammetry in the study of the chemistry of metal-carbonyls: An introductory experiment*. J. Chem. Educ. **1988**, 65, 1020.

[23] A. J. Bard , L. R. Faulkner, H. S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 3rd Edition*