

Utjecaj ionske snage osnovnog elektrolita na elektrokemijski odziv: Galna kiselina na elektrodi od jednozidnih ugljikovih nanocijevčica

Medved, Marijana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:550479>

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](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UTJECAJ IONSKE SNAGE OSNOVNOG ELEKTROLITA NA
ELEKTROKEMIJSKI ODZIV: GALNA KISELINA NA ELEKTRODI
OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA**

DIPLOMSKI RAD

MARIJANA MEDVED

Matični broj: 344

Split, listopad 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
MATERIJALI

UTJECAJ IONSKE SNAGE OSNOVNOG ELEKTROLITA NA
ELEKTROKEMIJSKI ODZIV: GALNA KISELINA NA
ELEKTRODI OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

DIPLOMSKI RAD

MARIJANA MEDVED

Matični broj: 344

Split, listopad 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
MATERIALS

THE EFFECTS OF THE IONIC STRENGTH OF THE
SUPPORTING MEDIA ON THE ELECTROCHEMICAL
RESPONSE: GALIC ACID AT THE SINGLE WALL CARBON
NANOTUBES ELECTRODE

MASTER THESIS

MARIJANA MEDVED

Parent number: 344

Split, October 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijska tehnologija: Materijali

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Elektrokemija

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

Komentor: doc. dr. sc. Andrzej Leniart, Kemijski fakultet, Sveučilište u Lodzu, Poljska

UTJECAJ IONSKE SNAGE OSNOVNOG ELEKTROLITA NA ELEKTROKEMIJSKI ODZIV: GALNA KISELINA NA ELEKTRODI OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA

Marijana Medved, 344

Sažetak: Proučavano je elektrokemijsko ponašanje galne kiseline na elektrodama od staklastog ugljika modificiranim jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama, SWCNT (*single-walled carbon nanotubes*) u otopinama osnovnog elektrolita Britton-Robinson pufera, različite ionske jakosti, pri pH vrijednosti 3.6. Elektrokemijski fenomeni ispitivani su elektrokemijskim metodama: cikličkom voltametrijom i kronoamperometrijom. Dobiveni rezultati upućuju na to da je sveukupni proces, za realna vremena u kojima se provodi elektrokemijsko određivanje, većim dijelom pod kontrolom različitih difuzijskih procesa u samom poroznom sloju. Ovi procesi mogu se podijeliti na četiri podprocesa, ovisno o ionskoj jakosti osnovnog elektrolita. Na osnovu dobivenih rezultata, razjašnjeni su procesi koji utječu na oblik cikličkih voltamograma i to u svijetlu promijene brzine posmika, koncentracije galne kiseline te ionske jakosti osnovnog elektrolita. Ova razjašnjenja mogu biti korisna i za razjašnjenje drugih elektrokemijskih procesa koji se događaju u poroznim elektroaktivnim slojevima, ali i u razjašnjenju principa elektrokemijskog djelovanja („elektrokatalize“) ugljikovih nanomaterijala.

Ključne riječi: galna kiselina, elektrokemijske metode, difuzija, adsorpcija, efektivni pad potencijala, jednozidne ugljikove nanocjevčice, elektrokataliza

Rad sadrži: 47 stranica, 23 slika, 2 tablica, 34 literaturnih reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Ivana Smoljko | predsjednik |
| 2. prof. dr. sc. Zoran Grubač | član |
| 3. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk | mentor |

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

BASIC DOCUMENTATION CARD

MASTER THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical Technology, Materials

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Electrochemistry

Mentor: Associate Professor Marijo Buzuk, PhD

Co-mentor: Assistant Professor Andrzej Leniart, Sub-department of Electroanalysis and Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Poland

THE EFFECTS OF THE IONIC STRENGTH OF THE SUPPORTING MEDIA ON THE ELECTROCHEMICAL RESPONSE: GALIC ACID AT THE SINGLE WALL CARBON NANOTUBES ELECTRODE

Marijana Medved, 344

Abstract: The electrochemical behaviour of gallic acid was studied on glassy carbon electrodes modified with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in Britton-Robinson buffer solutions of varying ionic strength at pH 3.6. The elucidation of electrochemical phenomena was carried out using electrochemical methods: cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results obtained in this way indicate that the overall process, during real-time electrochemical determination, is largely controlled by different diffusion processes within the porous layer itself. These processes can be divided into four subprocesses depending on the ionic strength of the basic electrolyte. Based on the results obtained, the processes that control the appearance of cyclic voltammograms were explained, considering changes in scan rate, gallic acid concentration, and the ionic strength of the basic electrolyte. These explanations can be useful for understanding other electrochemical processes that occur in porous electroactive layers, as well as for elucidating the principles of the electrochemical action ("electrocatalysis") of carbon nanomaterials.

Keywords: gallic acid, electrochemical methods, diffusion, adsorption, effective potential drop, single-walled carbon nanotubes, electrocatalysis

Thesis contains: 47 pages, 23 figures, 2 tables, 34 references

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|-------------------------------------|--------------|
| 1. Ivana Smoljko, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Zoran Grubač, PhD, Full Prof. | member |
| 3. Marijo Buzuk, PhD, Assoc. Prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

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 veljače do rujna 2023. godine, te pod komentorstvom doc. dr. sc. Andrzeja Leniart na Zavodu za elektroanalizu i elektrokemiju, Kemijski fakultet, Sveučilište u Lodzu, Poljska (Assistant Professor Andrzej Leniart, Sub-department of Electroanalysis and Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Poland) tijekom svibnja 2023. godine.

Ovim putem zahvaljujem svojim roditeljima, braći te svim prijateljima koji su bili uz mene tokom mog cjelovitog studiranja i motivirali me da nastavim.

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnim savjetima, strpljenju i utrošenom vremenu tijekom izrade ovog rada.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Ispitati elektrokemijsku reakciju galne kiselina na elektrodi od staklastog ugljika modificiranom jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama, SWCNT (*single-walled carbon nanotubes*) te fenomene koji utječu na navedenu reakciju.
2. Razjasniti fenomene koji kontroliraju elektrokemijsku reakciju, elektrokemijskim metodama (cikličkom voltametrijom i kronoamperometrijom) promjenom eksperimentalnih parametara reakcije.
3. Razjasniti procese prijenosa mase elektroaktivne tvari u poroznom sloju jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT).

SAŽETAK

Proučavano je elektrokemijsko ponašanje galne kiseline na elektrodama od staklastog ugljika modificiranim jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama, SWCNT (*single-walled carbon nanotubes*) u otopinama osnovnog elektrolita Britton-Robinson pufera, različite ionske jakosti, pri pH vrijednosti 3.6. Elektrokemijski fenomeni ispitivani su elektrokemijskim metodama: cikličkom voltametrijom i kronoamperometrijom. Dobiveni rezultati upućuju na to da je sveukupni proces, za realna vremena u kojima se provodi elektrokemijsko određivanje, većim dijelom pod kontrolom različitih difuzijskih procesa u samom poroznom sloju. Ovi procesi mogu se podijeliti na četiri podprocesa, ovisno o ionskoj jakosti osnovnog elektrolita. Na osnovu dobivenih rezultata, razjašnjeni su procesi koji utječu na oblik cikličkih voltamograma i to u svijetlu promijene brzine posmika, koncentracije galne kiseline te ionske jakosti osnovnog elektrolita. Ova razjašnjenja mogu biti korisna i za razjašnjenje drugih elektrokemijskih procesa koji se događaju u poroznim elektroaktivnim slojevima, ali i u razjašnjenju principa elektrokemijskog djelovanja („elektrokatalize“) ugljikovih nanomaterijala.

Ključne riječi: galna kiselina, elektrokemijske metode, difuzija, adsorpcija, efektivni pad potencijala, jednozidne ugljikove nanocjevčice, elektrokataliza

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of gallic acid was studied on glassy carbon electrodes modified with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in Britton-Robinson buffer solutions of varying ionic strength at pH 3.6. The elucidation of electrochemical phenomena was carried out using electrochemical methods: cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results obtained in this way indicate that the overall process, during real-time electrochemical determination, is largely controlled by different diffusion processes within the porous layer itself. These processes can be divided into four subprocesses depending on the ionic strength of the basic electrolyte. Based on the results obtained, the processes that control the appearance of cyclic voltammograms were explained, considering changes in scan rate, gallic acid concentration, and the ionic strength of the basic electrolyte. These explanations can be useful for understanding other electrochemical processes that occur in porous electroactive layers, as well as for elucidating the principles of the electrochemical action ("electrocatalysis") of carbon nanomaterials.

Keywords: gallic acid, electrochemical methods, diffusion, adsorption, effective potential drop, single-walled carbon nanotubes, electrocatalysis

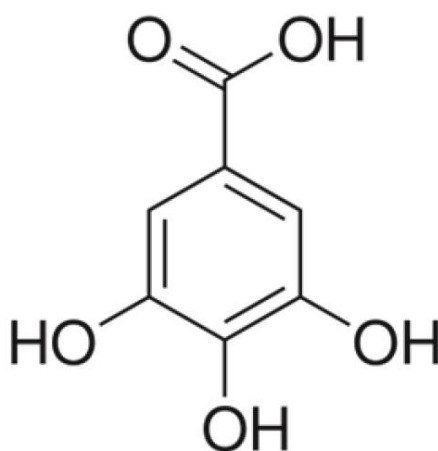
SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. OPĆI DIO..... | 1 |
| 1.1. Galna kiselina | 1 |
| 1.2. Određivanje i elektrokemija galne kiseline | 3 |
| 1.3. JEDNOZIDNE UGLJIKOVE NANOCJEVČICE (SWCNT)..... | 4 |
| 1.3.1. Svojstva SWCNT | 4 |
| 1.3.2. Struktura SWCNT..... | 4 |
| 1.3.3. Modifikacije SWCNT | 6 |
| 1.4. Voltometrija u razrijeđenim otopinama elektrolita: migracija i ostali efekti | 11 |
| 1.4.1. Potencijali i polja u voltometriji | 11 |
| 1.4.2. Raspodjela iona oko nabijene elektrode | 12 |
| 1.4.3. Elektrode prekrivene poroznim filmom | 16 |
| 1.5. Elektroanalitičke metode..... | 17 |
| 1.5.1. Ciklička voltometrija (CV) | 17 |
| 1.5.2. Kronoamperometrija (CA) | 20 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 22 |
| 2.1. Kemikalije..... | 22 |
| 2.1.1. Priprava Britton-Robinson pufera (B-R) (c = 0,1 M; pH = 3,6; V=1 L) | 22 |
| 2.1.2. Priprava galne kiseline (c = 0,05 M; V = 50 mL) | 22 |
| 2.1.3. Priprava otopine NaOH za pripremu elektrode (c = 0,2 M)..... | 22 |
| 2.1.4. Priprava sumporne kiseline (H ₂ SO ₄) (c = 0,5 M; V = 0,5 L)..... | 22 |
| 2.1.5. Priprava suspenzije SWCNT (c = 0,5 mg mL ⁻¹ ; V = 10 mL)..... | 22 |
| 2.2. Procedure | 23 |
| 2.2.1. Procedura cikličkih voltometrijskih mjerenja..... | 23 |
| 2.2.2. Procedura kronoamperometrijskih mjerenja | 25 |
| 2.3. Aparatura i elektrodni materijal | 27 |
| 2.3.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja..... | 27 |
| 2.3.2. Elektrokemijska ćelija | 27 |
| 2.3.3. Elektrode..... | 28 |
| 2.3.4. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT | 29 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 30 |
| 4. ZAKLJUČAK..... | 41 |
| 5. POPIS KRATICA I SIMBOLA | 42 |
| 6. LITERATURA | 44 |

1. OPĆI DIO

1.1. Galna kiselina

Galna kiselina (3,4,5-trihidroksibenzojeva kiselina), $C_7H_6O_5$ (slika 1) je organska kiselina kristalne strukture koja može biti bezbojne do lagano žućkaste boje. Topljiva je u vodi, eteru, glicerolu i alkoholu, dok je u petrolejskom eteru, benzenu, kloroformu gotovo netopljiva.¹



Slika 1. Struktura galne kiseline¹

Galna kiselina je endogeni biljni polifenol kojeg pronalazimo u čaju, grožđu, bobičastom voću i drugom voću. Također je pronalazimo u određenim vrstama drveća poput hrasta (*Quercus robur*), kestena (*Castanea sativa* L.) i dr.² Planarne je strukture koja se sastoji od aromatskog prstena, tri fenolne hidroksilne skupine vezane na aromatski prsten u orto položaju te jedne karboksilne grupe.³

Poznata je po svojim antioksidativnim, protuupalnim, antimutagenim i antikancerogenim svojstvima. Ovisno o koncentraciji prisutni metalni ioni mogu inducirati, olakšati ili ubrzati nastajanje oksidativnog stresa. Navedeno svojstvo omogućuje galnoj kiselini da djeluje kao induktor apoptoze kancerogenih staničnih linija. Pokazuje selektivnu citotoksičnost prema stanicama raka, zbog čega se koristi kao dodatak vitaminima i prehranbenih suplementima za smanjenje rizika od raka.² Pruža efektivnu zaštitu protiv oksidativnog stresa uzrokovanog reaktivnim kisikovim

vrstama (ROS) poput superoksida, vodikovog peroksida, hidroksil radikala i hipokloraste kiseline, HClO.³

Ima široku primjenu u raznim industrijama, npr. kao aditiv u hrani i kozmetici. Koristi se u proizvodnji papira, za stabilizaciju kolagena tijekom obrade kože, osnovna je sirovina za tinte, boje te razvijače boje. Najvažniju primjenu ima u farmaceutskoj industriji kao sirovina za halucinogene alkaloidne, meskalina, trimetoprima (antibiotik široke primjene). Adsorpcijom na metalne površine djeluje kao netoksični inhibitor korozije. Služi kao antioksidativni standard pri analizi fenolnog sastava biljnih ekstrakta.^{3,4}

Dobiva se hidrolizom taninske kiseline sumpornom kiselinom pri 110 – 120 °C. Zagrijavanjem galna kiselina se konvertira u pirogolol ili 1,2,3-trihidroksibenzen, koji se primjenjuju u laboratorijima zbog svojeg svojstva vezanja kisika te u proizvodnji azo- bojila i razvijača fotografija.⁴

1.2. Određivanje i elektrokemija galne kiseline

Trenutno najčešće korištena direktna metoda za određivanja galne kiseline je kromatografija. Osim kromatografije, često se koriste i elektrokemijske metode te kapilarna elektroforeza. Svaka od ovih metoda zahtjeva prikladnu pripremu uzorka koja znatno poboljšava osjetljivost, selektivnost i točnost određivanja. Najčešće korištena separacijska metoda je tekućinska kromatografija (*liquid chromatography*, LC), odnosno specifično tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (*high performance liquid chromatography*, HPLC). Ove tehnike imaju sposobnost određivanja vrlo niskih koncentracija analita u prisutnosti velikog broja drugih vrsta unutar uzorka, uključujući onih sličnih svojstava galnoj kiselini.⁵

U zadnje vrijeme sve više se istražuju metode određivanja galne kiseline elektrokemijskim tehnikama poput voltometrije, amperometrije i polarografije. Elektrokemijske tehnike bazirane su na oksidaciji hidroksilnih skupina galne kiseline. Prednost ovih tehnika je u većoj selektivnosti, osjetljivosti, manjim financijskim ulaganjima, kraćem vremenu provođenja analize te jednostavnosti korištenja. Oksidacija galne kiseline spor je proces za čije odvijanje je potreban visoki potencijal.⁵

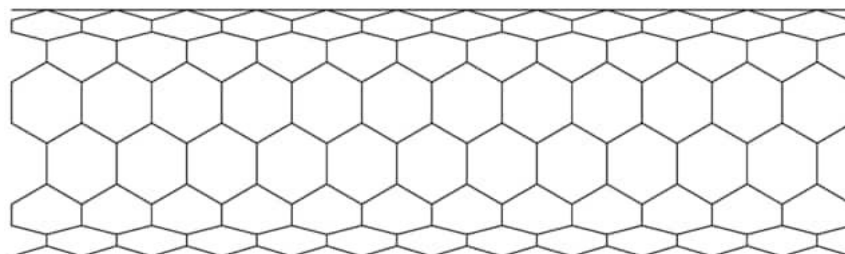
Osim kromatografije i elektrokemijskih metoda, koriste se i kemiluminiscentne tehnike koje su temeljene na sposobnosti luminiscencije kemijskih vrsta. Također se koriste spektroskopija i kapilarna elektroforeza visoke učinkovitosti, ali u znatno manjoj mjeri.⁵

1.3. JEDNOZIDNE UGLJIKOVE NANOCJEVČICE (SWCNT)

1.3.1. Svojstva SWCNT

Jednozidne ugljikove nanocjevčice, SWCNT (*single-walled carbon nanotubes*) su šuplji dugački cilindri (1D) sastavljeni od ugljikovih atoma unutar matrice u obliku pčelinjeg saća (slika 2).⁶ SWCNT karakteriziraju električna i termalna vodljivost, fleksibilnost, mehanička snaga te iznimno mala gustoća. Svoju primjenu pronalaze u nanoelektronici, proizvodnji termoelektrične struje, emisiji svjetlosti, elektrokemijskoj pohrani energije, kao senzori te u biomedicini.⁷

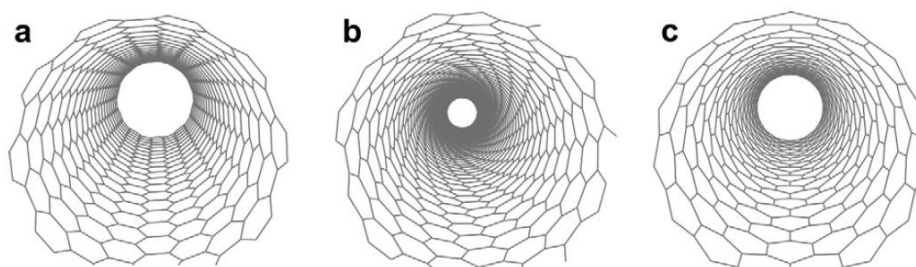
SWCNT su idealni za proučavanje jednodimenzionalne fizike i snažnih Coulombovih interakcija. Njihova električna svojstva određena su raspodjelom ugljikovih atoma i simetrijom. Mogu se ponašati kao metali ili poluvodiči ovisno o njihovoj kiralnosti i promjeru. Poluvodiči temeljeni na SWCNT-u imaju potencijal u proizvodnji fotonaponskih uređaja, dok se metalne nanocjevčice smatraju idealnim materijalom za konstrukciju raznih elektroničkih uređaja poput električnih kablova.^{6,8}



Slika 2. SWCNT⁹

1.3.2. Struktura SWCNT

SWCNT nastaje uvijanjem jednoslojnog sp^2 ugljika (grafena) u oblik cilindra na čijim se krajevima nalaze fullereneve kapice.^{8,10} Orijehtacija uvijanja i promjer nastalog cilindra određuju svojstva SWCNT-a.¹⁰ Ugljikove nanocjevčice se, s obzirom na građu zida, najčešće nalaze u konfiguraciji stolice, kiralne strukture i cik-cak (slika 3). Promjer je općenito u nanometrima, dok je dužina često u mikronima, pa nekad čak i u centimetrima, što im daje jednodimenzionalnu (1D) nanostrukturu.^{8,11}



Slika 3. Shematski prikaz tipičnih SWCNT konfiguracija: a) stolica, b) kiralna, c) cik-cak¹²

Poput fulerena, idealna SWCNT ne sadrži funkcionalne grupe, odnosno ove cilindrične aromatske makromolekule su kemijski inertne. No, zbog kuta zakretanja dolazi do lokalnog naprezanja te se stoga očekuje da će ugljikove nanocjevčice biti reaktivnije od ravnog sloja grafena. Općenito, ugljikove nanocjevčice dijelimo u dvije regije: kapice na krajevima i cilindar. Fulerenske kapice predstavljaju reaktivni dio SWCNT, neovisno o promjeru nanocjevčice. Naprezanje kod nepolarnih konjugiranih organskih molekula nastaje kao posljedica prijelaza trigonalnih planarnih konjugiranih atoma ugljika u tetraedarski oblik te nepravilnog rasporeda π -orbitala među susjednim ugljikovim atomima. Posljedica navedenog naprezanja je reaktivnost fulerenskih kapica.⁸

Cilindrični dio SWCNT i fulerenske kapice znatno se razlikuju po strukturi. Kao posljedica uvijanja jednoslojnog grafena, cilindrični dio ima 1D, a fulerenske kapice imaju dvodimenzionalnu (2D) nanostrukturu. Dakle, neovisno o promjeru SWCNT uvijek će doći do veće deformacije ugljikovih atoma na fulerenskim kavicama.⁸

Glavnim uzrokom naprezanja unutar ugljikovih nanocjevčica smatra se nepravilan raspored π -orbitala. Reaktivnost nanocjevčica posljedica je njihove geometrije i intermolekularnih interakcija. Prijelaz planarne strukture u tetraedarsku i nepravilni raspored π -orbitala kod SWCNT su u obrnuto proporcionalnom odnosu sa povećanjem promjera nanocjevčica, odnosno povećanjem promjera dolazi do smanjenja naprezanja.⁸

1.3.3. Modifikacije SWCNT

Tijekom proizvodnje ugljikovih nanocjevčica dolazi do nastajanja defekata. Pretpostavlja se da oko 2 % ugljikovih atoma u SWCNT se nalazi u neheksagonskom prstenu. Također postoje prazni prostori u nanocjevčicama te zaostala onečišćenja od metalnih katalizatora koji se koriste tokom proizvodnje. Ugljikove nanocjevčice karakteriziraju jake van der Waalsove interakcije zbog kojih nisu topljive u svim otapalima. Sve od navedenog znatno utječe na željena svojstva ugljičnih nanocjevčica.¹³

Kako bi dobili SWCNT željenih svojstava provode se modifikacije istih na dva načina:

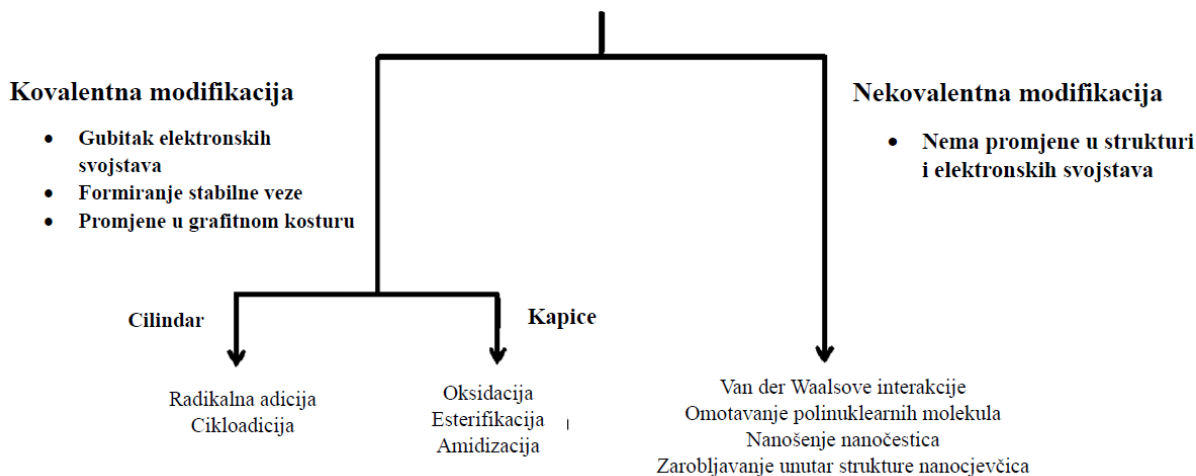
- kovalentnom modifikacijom
- nekovalentnom modifikacijom

U svrhu povećanja topljivosti u raznim otapalima i proizvodnje novih hibridnih materijala provodi se uvođenje funkcionalnih grupa na ugljikove nanocjevčice. Prvi način je kovalentno vezanje funkcionalnih grupa na konjugirani kostur nanocjevčica, a drugi način je adsorpcija supramolekula ili omotavanjem raznih funkcionalnih skupina oko cjevčica. Kovalentna modifikacija funkcionalnim skupinama obično se provodi oksidacijom. Općenito, oksidacijom ugljikovih nanocjevčica nastaju funkcionalne skupine koje sadrže kisik (većinom karboksilna), što uzrokuje otvaranje nanocjevčica.¹³

Prisutnost defekata u strukturi SWCNT poput prostornih šupljina i pentagon-heksagon parova uzrokuje povećanu kemijsku reaktivnost grafitne nanostrukture. Smatra se da kovalentnom modifikacijom cilindričnog dijela cjevčica nastaje sp^3 konfiguracija ugljika, zbog koje dolazi do gubitka svojstava ugljikovih nanocjevčica poput visoke vodljivosti i iznimnih mehaničkih svojstava. Vezanjem velikog broja funkcionalnih skupina ugljikove nanocjevčice mogu postati izolirajući materijali.¹³

Kod nekovalentne modifikacije provodi se adsorpcija ili omotavanje polinuklearnih aromatskih vrsta, polimera, surfaktanta ili biomolekula. Glavna prednost ovakve modifikacije ugljikovim nanocjevčica je mogućnost uvođenja novih funkcionalnih skupina bez narušavanja strukture i električne mreže cjevčica.¹³

Modifikacija ugljikovih nanocjevčica



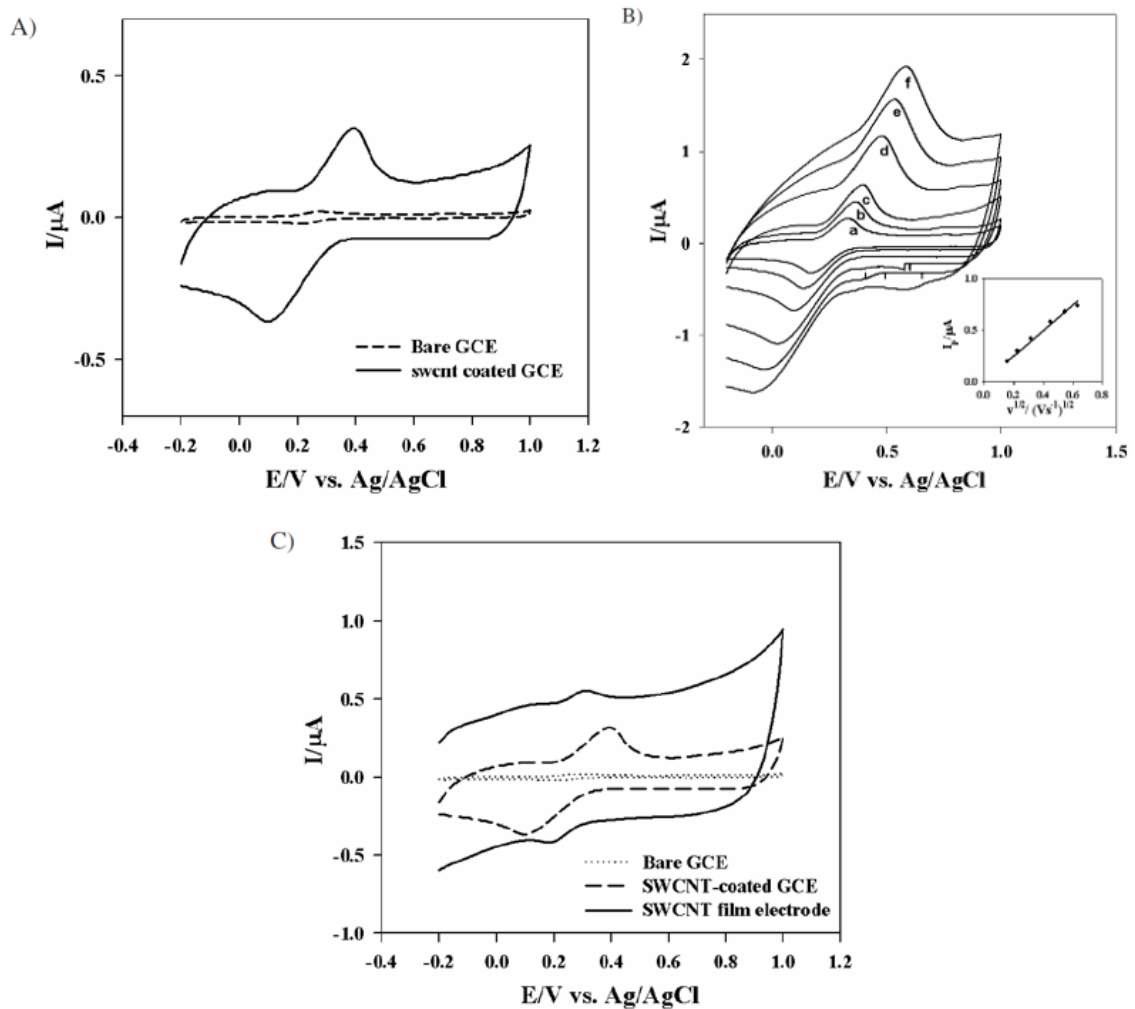
Slika 4. Shema modifikacije ugljikovih nanocjevčica¹³

Nažalost, nije poznata povezanost između fizikalnih i kemijskih svojstava SWCNT i njihovog elektrokemijskog ponašanja, što onemogućuje sistematsku optimizaciju svojstava SWCNT za određeni analit. Ponašanje ugljikovih nanocjevčica uvelike ovisi o parametrima sinteze i mogućnosti pročišćavanja/modifikacije u svrhu uklanjanja zaostalog metalnog katalizatora i amorfni ugljikovih nečistoća. Na elektrokemijsko ponašanje ugljikovih elektroda utječe veliki broj faktora poput mikrostrukture, čistoća površine elektrode i kemijska svojstva površine. Stoga je očekivano da ugljične nanocjevčice pokazuju široki spektar elektrokemijskih svojstva.¹⁴

S kemijskog stajališta očekivalo bi se da ugljikove nanocjevčice imaju slična elektrokemijska svojstva kao i druge ugljikove elektrode. No, za razliku od drugih ugljikovih nanomaterijala poput C_{60} i C_{70} , ugljikove nanocjevčice pokazuju znatno drugačija elektrokemijska svojstva. Voltamogrami za C_{60} imaju nekoliko izraženih parova redoks valova, dok SWCNT voltamogrami pokazuju samo jednoliku široku krivulju. Takav voltamogram može biti posljedica: a) velikog broja vrhova sa minimalnim razmakom, koji nastaju kao posljedica geometrijskih značajki SWCNT i b) ugljikove nanocjevčice ponašaju se kao jedna cjelina koja ima veliku efektivnu površinu (za razliku od pojedinačnih redoks aktivnih molekula).¹⁵

Za proučavanje elektrokemijskog ponašanja SWCNT može se koristiti redoks par poznatih elektrokemijskih svojstava poput $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$. Na slici 5 prikazani su voltamogrami za GCE (elektroda od staklastog ugljika) te GCE modificirana sa

SWCNT. Dolazi do povećanja jakosti struje i potencijala od vrha do vrha u usporedbi s nemodificiranom GCE. Vidljivo je da navedene promjene nisu posljedica samo korištenog redoks para, već ovise i o prirodi površine elektrode. GCE radna elektroda pokazala je slabiju vrijednost struju u redoks vrhovima tijekom redoks reakcija u usporedbi sa GCE modificirane sa SWCNT.¹⁵



Slika 5. Prikaz a) Voltamograma za GCE i GCE modificirane sa SWCNT pri brzini posmika 100 mV s^{-1} , b) Voltamograma za GCE modificiranu sa SWCNT pri različitim brzinama posmika, c) Usporedbe voltamograma od GCE, GCE modificirane sa SWCNT i SWCNT-film elektrode.¹⁵

Modificirana GCE i SWCNT-film pokazuju izvrsni elektrokatalitički efekt prema redoks reakciji $K_4Fe(CN)_6$. SWCNT sadrži veliki broj aktivnih mjesta, čime se povećava osjetljivost elektrode prema navedenom kompleksu. U usporedbi s GCE, GCE modificirana sa SWCNT ima znatno bolju mogućnost detekcije $K_4Fe(CN)_6$ redoks vrhova. SWCNT-film elektroda omogućuju detekciju kompleksa redoks parova pri fiksnom potencijalu sa velikom osjetljivošću i stabilnošću.¹⁵

Kako se sve više povećava minijaturizacija sustava, sve veća je potreba za smanjivanjem veličine senzora za primjenu u raznim područjima. Smanjenje dimenzija senzora je neizbježno za istraživanje sustava nano veličina.¹⁶ Glavne prednosti elektroda modificiranim ugljikovim nanocjevčicama je njihov mali promjer i velika dužina, njihova elektroaktivnost koja je jednako dobra ili bolja od bilo koje druge ugljikove elektrode te velika površina modificirane elektrode. No, postoje i određeni problemi vezani za pripremu i primjenu elektroda modificiranih ugljikovim nanocjevčicama, koji su većinom vezani za proces modifikacije elektroda.¹⁷

Senzori temeljeni na ugljikovim nanocjevčicama nalaze primjenu kao biosenzori, za analizu hrane i određivanje polutanata okoliša, kao i određivanje pesticida i fungicida u poljoprivrednim proizvodima. Koriste se za razvoj medicinskih instrumenata visoke osjetljivosti. Korištenje ugljikovih nanočestica kao elektrokemijskih senzora je još u samom začetku.¹⁷

U tablici 1i navedeno je nekoliko primjera elektrokemijskih senzora baziranih na SWCNT za analizu galne kiseline.

Tablica 1. Primjeri elektrokemijskih senzora baziranih na SWCNT za analizu galne kiseline, GA

| Senzor | Razlog korištene kombinacije | Osjetljivost prema GA |
|--|---|--|
| GCE modificirana sa SWCNT ¹⁸ | poboljšana kinetika prijenosa elektrona | granica detekcije: $3 \cdot 10^{-7} \text{M}$ |
| GCE/SWCNT-politirozin (GCE modificirana s kovalentno modificiranim SWCNT pomoću politirozina) ¹⁹ | Politirozin korišten za sprječavanje aglomeracije SWCNT. | visoka osjetljivost |
| GCE modificirana nanokompozitom SiO ₂ /SWCNT ²⁰ | Hidroksilne i silanolne skupine na površni SiO ₂ pridonose boljoj interakciji GA s elektrodom. | visoka osjetljivost |
| SPCE (<i>screen-printed electrode</i>) modificirana sa SWCNT ²¹ | jednokratna upotreba elektrode, male dimenzije, visoka osjetljivost, mogućnost detekcije niskih koncentracija analita | visoka osjetljivost |
| poliPCV/f-SWCNT/GCE (GCE modificirana s kovalentno modificiranim SWCNT pomoću poliaminobenzen sulfonske kiseline i poli(pirokatehol ljubičica) ²² | PCV omogućuje dobru rezoluciju analitičkog signala i visoku osjetljivost. | granica detekcije: $1,2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ |

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

1.4.1. Potencijali i polja u voltimetriji

Voltometrija obuhvaća grupu elektroanalitičkih metoda kod kojih se analit analizira mjerenjem električne struje kao funkcije potencijala u uvjetima koji potiču polarizaciju indikatorske ili radne elektrode. Kako bi se poboljšala polarizacija radne elektrode veličina radne elektrode je u rasponu od par mikrometara do nekoliko milimetara.²³ Općenito, voltometrija se provodi u otopinama u kojima se nalazi 50 do 100 puta više osnovnog elektrolita od analita.^{23,24}

Osnovni elektrolit dodaje se otopini kako bi se osigurala velika ionska jakost otopina, odnosno kako bi električno polje bilo homogeno, težilo prema nuli s udaljenosti od elektrode i dolazilo do njegovih minimalnih promjena tokom oksidacije i redukcije analita. Pri ovakvim uvjetima prijenos reaktanata iz mase otopine do površine elektrode odvija se isključivo putem difuzije koja nastaje kao posljedica razlike koncentracija na površini elektrode i otopine. U ovakvim sustavima električno polje ima utjecaj samo u uskom području oko elektrode, što je od kritične važnosti za postizanje prijenosa elektrona putem kvantno-mehaničkog tuneliranja koje je moguće samo na udaljenosti 1 – 2 nm od elektrode.^{23,24,25}

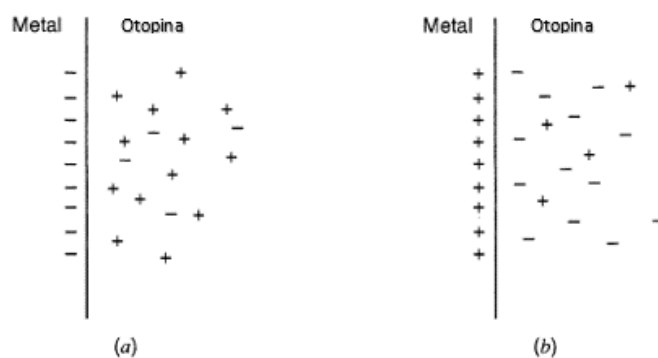
Korištenje velikih količina osnovnog elektrolita može uzrokovati razne probleme kao što je npr. adsorpcija iona na elektrodu. Često je nepoželjno korištenje velikih količina soli prilikom analitičke analize bioloških komponenti. Također u nekim je otapalima nemoguća disocijacija dovoljne količine soli.²⁴

Kada se razmatraju otopine sa niskom koncentracijom elektrolita, osim difuzije, mora se uzeti u obzir i efekt migracije. Migracija predstavlja proces prijenosa iona pod utjecajem električnog polja. Elektrostatsko privlačenje (ili odbijanje) između ionskih vrsta i elektrode je to veće što je koncentracija elektrolita manja. Općenito, u masi otopine koncentracijski gradijenti su mali te se transport iona odvija uglavnom putem migracije. U području oko elektrode imamo kombinaciju difuzije i migracije iona. U istom trenutku na različitim lokacijama može prevladavati jedan ili drugi transport.^{23,26}

1.4.2. Raspodjela iona oko nabijene elektrode

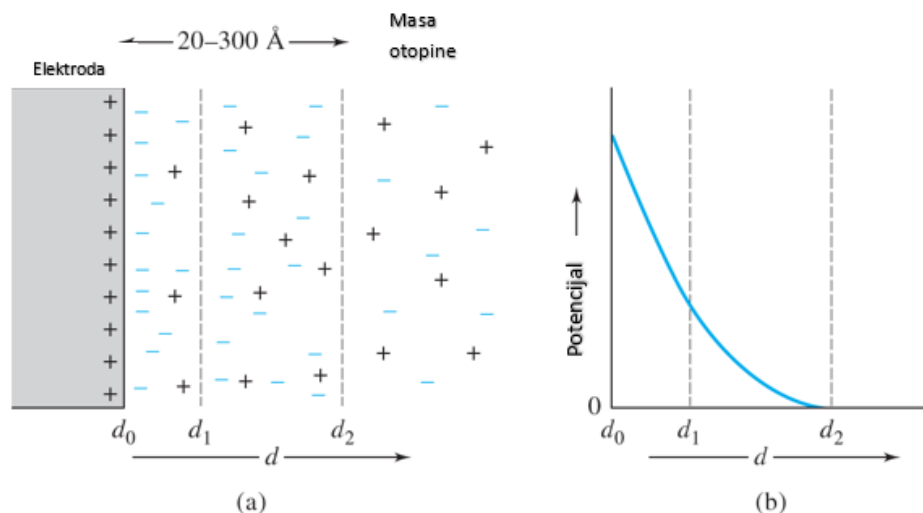
Elektroda može donirati ili prihvatiti elektrone samo od vrsta koje se nalaze u sloju otopine neposredno u blizini elektrode (obično nekoliko nanometara). Kako unutar tog sloja dolazi do raznih fizikalnih i kemijskih procesa, područje neposredno uz elektrodu može imati kompoziciju koja se znatno razlikuje od mase otopine.²³

Pri nekom potencijalu metalna elektroda će imati naboj q^M , a otopina naboj q^S (slika 6). Hoće li naboj na elektrodi biti pozitivan ili negativan ovisit će o potencijalu unutar sloja otopine oko elektrode i samom sastavu otopine. Naboj elektrode, q^M , predstavlja višak ili manjak elektrona unutar tankog međufaznog sloja na metalnoj površini, dok naboj unutar mase otopine q^S , potječe od viška aniona ili kationa u blizini elektrode.²⁶



Slika 6. Prikaz raspodjele naboja u međufaznom sloju kada je naboj elektrode a) negativan i b) pozitivan²⁶

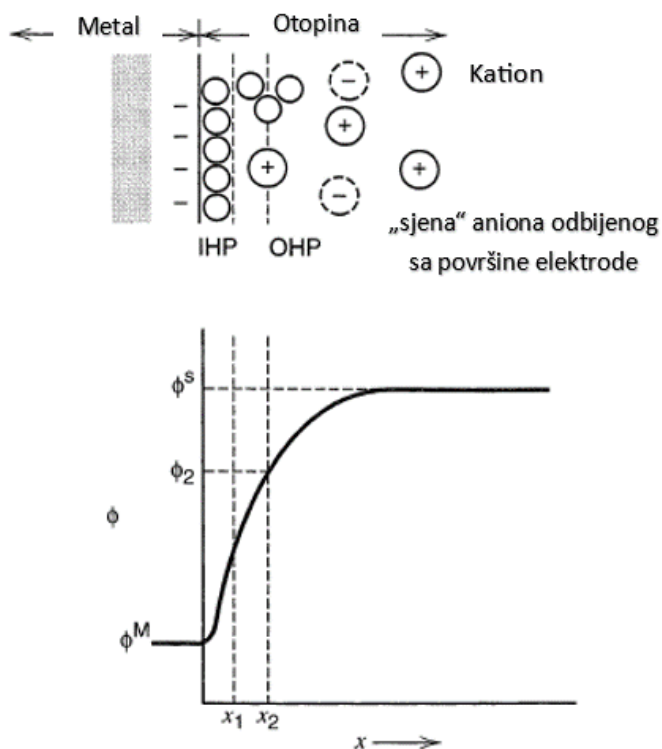
Dakle, primjenom potencijala na elektrode dolazi do stvaranja naboja na njihovoj površini, što za posljedicu ima privlačenje suprotno nabijenih iona, odnosno odbijanje istovrsno nabijenih vrsta. U području kontakta elektrode i otopine unutar kojega se nalaze ioni i orijentirani dipoli naziva se difuzni dvosloj. On se sastoji od unutarnjeg kompaktnog sloja (d_0 do d_1) unutar kojega dolazi do linearnog pada potencijala s udaljenosti od elektrode i difuznog sloja (d_1 do d_2) unutar kojeg je pad potencijala eksponencijalan što je prikazano na slici 7.^{23,26}



Slika 7. Prikaz električnog dvosloja nastao djelovanje potencijala na elektrodu²³

Unutarnji kompaktni sloj još zvan Sternov sloj, može podijeliti na unutarnji Helmholtzov sloj, IHP (*inner Helmholtz plane*) i vanjski Helmholtzov sloj, OHP (*outer Helmholtz plane*). Unutar IHP sloja nalaze se specifično adsorbirani ioni ili molekule (najčešće otapala) na udaljenosti x_1 od elektrode, dok se ostali ioni mogu približiti samo do OHP sloja na udaljenosti x_2 od metalne površine (slika 8). Interakcije između prisutnih neadsorbiranih iona i nabijene metalne površine ostvaruju se samo putem elektrostatskih sila, odnosno njihova interakcija je gotovo neovisna o kemijskim svojstvima iona. Takvi ioni nalaze se unutar difuznog sloja koji se proteže od OHP sloja u masu otopine.²⁶

Struktura difuznog dvosloja utječe na brzinu elektrodnih procesa. Tako npr. ako promatramo ione koji nisu specifično adsorbirani, oni se mogu približiti elektrodi do OHP sloja, zbog čega će ukupni potencijal koji djeluje na njega biti manji od razlike potencijala između elektrode i otopine za $\phi_2 - \phi^S$ (ϕ_2 – unutarnji potencijal na OHP, ϕ^S – unutarnji potencijal mase otopine), tj. za pad potencijala unutar difuznog sloja.²⁶

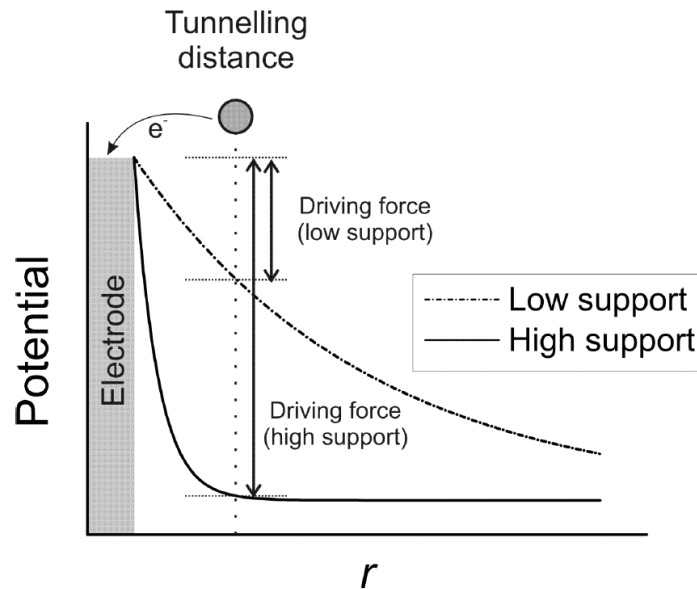


Slika 8. Prikaz potencijalnog profila unutar dvosloja u odsutnosti specifično adsorbiranih iona²⁶

Dodatkom velike količine inertnog osnovnog elektrolita dolazi do kompresije električnog dvosloja na jako usko područje oko površine elektrode, što kompenzira negativan/pozitivan naboj nastao kao posljedica elektrolize tako da smanji lokalni otpor otopine. Takvi sustavi općenito su znatno lakši za analiziranje, jer se može pretpostaviti da je električno polje dalje od ravnine prijenosa elektrona (*plane of electron transfer*, PET), tj. u masi otopine iznosi nula. Time je gradijent električnog potencijala limitiran unutar električnog dvosloja.²⁷

Kako je već spomenuto, nije uvijek poželjno koristiti velike količine osnovnog elektrolita. U sustavima s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita moraju se uzeti u obzir dodatni aspekti. U takvim sustavima ne dolazi do efektive neutralizacije viška negativnog/pozitivnog naboja nastalog tijekom elektrolize te stoga električno polje u

masi otopine ne iznosi nula. Dolazi do promjene režima transporta iona unutar otopine te efektivnosti transporta iona pri PET. Također debljina električnog dvosloja veća je pri niskim koncentracijama osnovnog elektrolita te će njegov odgovarajući električni potencijal utjecati na koncentracijske profile prisutnih ionskih vrsta i kinetiku njihovog transfera.²⁷



Slika 9. Prikaz pada potencijala elektrode pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita²⁸

Iz slike 9. uočljivo je da je pad potencijala unutar električnog dvosloja znatno manji u otopinama s niskom koncentracijom osnovnog elektrolita (deblji dvosloj) od onog u otopinama visoke koncentracije osnovnog elektrolita. Kod visoke koncentracije elektrolita moguć je prijelaz elektrona čak i van dvosloja. Stoga će u sustavima s visokom koncentracijom osnovnog elektrolita doći će do izmjene većeg broja elektrona. Kako bi se postigao isti efekt u razrijeđenoj otopini, potrebno je primijeniti veći potencijal.^{27,28}

1.4.3. Elektrode prekrivene poroznim filmom

Većina elektrokemijskih reakcija odvija se na dodirnoj površini dviju ili više faza. Dakle, područje reakcije je od znatne važnosti prilikom određivanja uspješnosti elektrokemijskog procesa (kao i svake površinske reakcije). Postoje različiti načini povećanja dodirne površine elektrode i elektrolita u elektrokemijskoj ćeliji, kao što je korištenje bipolarnih elektroda, modifikacija površine nanošenjem sloja velike dodirne površine te korištenje poroznih elektroda.²⁹

Kada se koristi porozna elektroda, cijela debljina elektrode može sudjelovati u elektrokemijskim procesima. Dolazi do promjene u elektrokemijskim parametrima reakcije te time i smanjenja ograničenja izazvanog difuzijom i ohmskim padom (naspram planarne elektrode).²⁹

Kod reakcija kojima je potrebna visoka energija aktivacije porozne elektrode omogućavaju ekonomičnost volumena, jer se reakcija odvija unutar pora. Također u reakcijama gdje dolazi do transporta reagirajućih vrsta u dubinu elektroda, korištenjem poroznih elektroda omogućuje se znatno veći pristup elektrolitima elektrodi. Još jedna od prednosti poroznih elektroda je bolja kontrola prenapona.²⁹

Tijekom izrade poroznih elektroda postoje određeni izazovi: dobivanje elektrode prikladne debljine, optimizacija poroznosti, odnos veličine i broja pora, pad tlaka na elektrodama, raspodjela struje na elektrodi itd.²⁹

Nadalje, za porozne elektrode svojstva poput brzine reakcije i difuzija različito se opisuju nego za planarne elektrode. Npr. difuzija iona unutar ograničenog prostora pora se znatno razlikuje od difuzije u masi otopine.²⁹

Porozna elektroda definira se kao čvrsti kompozit koji sadrži međusobno povezane prazne prostore koji svojim volumenom mijenjaju elektrokemijsko ponašanje elektrode (naspram planarne). Karakterizirana je čvrsta matrica koja ima dovoljno veliku frakciju praznog prostora čije dimenzije su male u odnosu na dimenzije elektrode. Dobrom poroznom elektrodom smatra se ona kojoj su pore međusobno povezane čime omogućuju protok elektrolita.²⁹

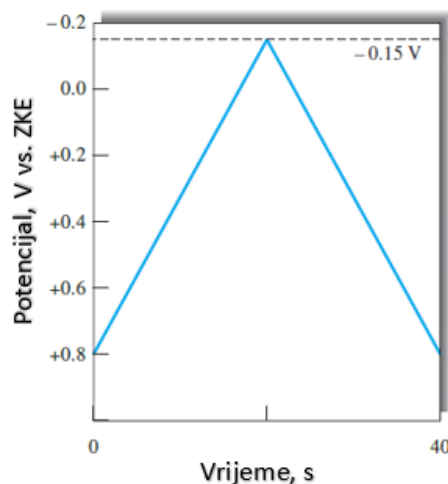
1.5. Elektroanalitičke metode

Elektroanalitičke metode obuhvaćaju grupu kvalitativnih i kvantitativnih analitičkih metoda baziranih na električnim svojstvima otopine analita unutar elektrokemijske ćelije. Njihova prednost je u selektivnosti, osjetljivosti, većina instrumenata je relativno jeftina te neke od metoda daju informaciju o aktivnosti, a ne koncentraciji kemijskih vrsta. Neka od karakterističnih svojstava sustava koji se mogu odrediti njima su stehiometrija, brzina prijenosa naboja, stupanj adsorpcije ili kemisorpcije, konstante ravnoteže kemijskih reakcija itd.²³

1.5.1. Ciklička voltometrija (CV)

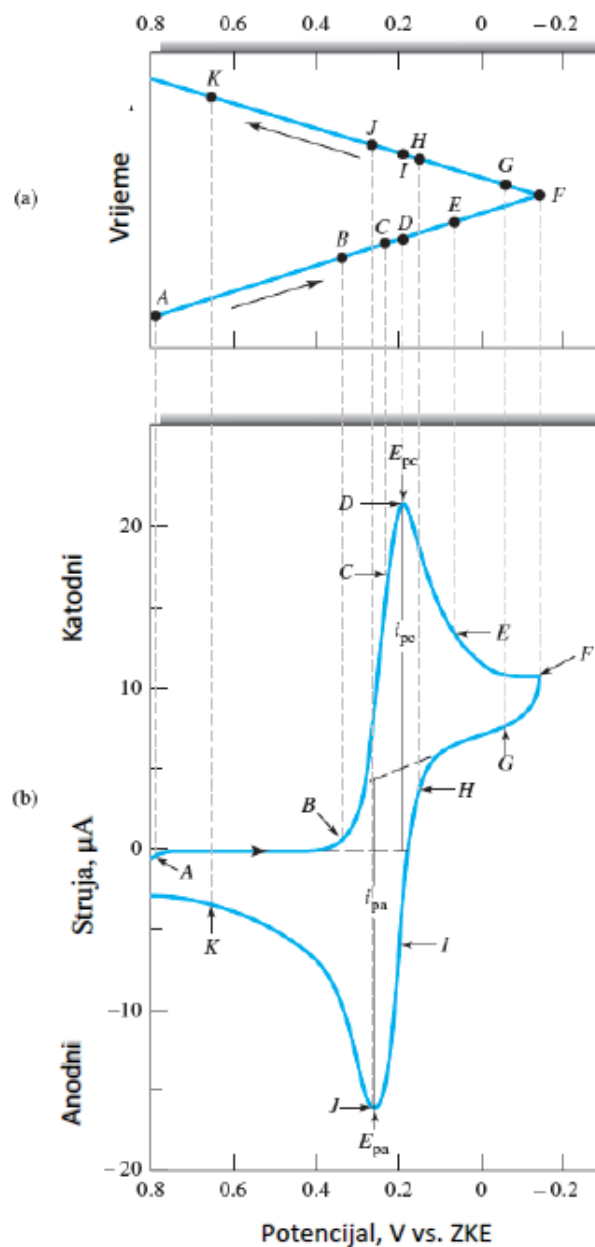
Ciklička voltometrija (CV) je popularna elektrokemijska tehnika koja se često koristi za analizu redukcijskih i oksidacijskih procesa različitih kemijskih vrsta. Nezamjenjiva je u proučavanju transfera elektrona uslijed kemijskih reakcija koje se odvijaju u prisutnosti katalizatora. Također nalazi primjenu u procjeni stupnja neželjenih efekata nastalih npr. kao posljedica kapaciteta električnog dvosloja.^{27,30}

Elektrodni potencijal kontroliran je razlikom potencijala između radne i referentne elektrode.³¹ Izmjerena električna struja male stacionarne elektrode u otopini bez prisutnosti miješanja nastaje kao posljedica primjene napona trokutastog valnog oblika prikazanog na slici 10. Prvo dolazi do linearne promjene potencijala od +0,8 V do -0,15 V. Kada se postigne završni potencijal -0,15 V dolazi do obrnutog smjera posmika promjene potencijala od -0,15 V do +0,8 V. Spomenuti ciklus obično se ponavlja nekoliko puta pri čemu do promjene smjera posmika dolazi između potencijala -0,15 V i +0,8 V. Smjer posmika može biti negativan (od većeg prema nižem potencijalu) ili pozitivan (od nižeg prema većem potencijalu) što ovisi o radnoj otopini.²³



Slika 10. Prikaz trokutastog valnog oblika primijenjenog napona²³

Na slici 11 prikazana je izmjerena električna struja primjenom trokutastog oblika vala napona prikazanog pod a). Pri potencijalu od +0,8 V primijećena je slaba anodna struja, koja gotovo odmah poprimi vrijednost nula. Nastala struja posljedica je oksidacije prisutnih vrsta. Između +0,7 V i +0,4 V nije izmjerena struja što znači da u tom području potencijala ne dolazi do oksidacije/redukcije kemijskih vrsta sustava. Kod potencijala manjeg od +0,4 V nastaje odziv katodne struje (točka B) kao posljedica redukcije. Daljnjom redukcijom dolazi do smanjenja koncentracije vrsta koje je moguće reducirati što se očituje kao nagli rast struje u području između točaka B i D. Struja u samom vrhu sastoji se od pobudne struje potrebne za prilagodbu površinske koncentracije reaktanata na ravnotežnu koncentraciju prema Nernstovoj jednadžbi i normalne difuzijske struje. Nakon te točke dolazi do naglog pada struje (od D do F) zbog sve većeg širenja difuzijskog sloja od površine elektrode. U točki F postiže se vrijednost sklopnog potencijala te dolazi do promjene smjera posmika. Iako je došlo do promjene smjera struja je i dalje katodna jer je potencijal dovoljno negativan da dođe do redukcije prisutnih vrsta. Kako potencijal postaje sve pozitivniji tako dolazi do prestanka redukcije te vrijednost struje dosegne nulu i postane anodina. Anodna struja nastane kao posljedica ponovne oksidacije vrsta koje su se prethodno reducirale i nakupile u području površine elektrode.²³



Slika 11. a) Prikaz promjene potencijala s vremenom i b) Prikaz cikličkog voltamograma istog sustava. (NAPOMENA: predznak struja je prema US konvenciji)²³

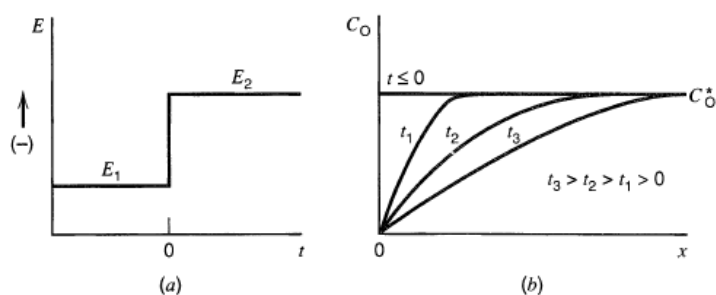
Važne varijable cikličnog voltamograma su katodni vršni potencijal E_{pc} , anodni vršni potencijal E_{pa} , vršna katodna struja i_{pc} , i vršna anodna struja i_{pa} .²³

Najčešća eksperimentalna konfiguracija za CV sastoji se od elektrokemijske ćelije sa tri elektrode: radne, referentne i protuelektrode, koje su uronjene u elektrolitnu otopinu i spojene na potenciostat. Potenciostat omogućuje kontrolu potencijala između referentne i radne elektrode uz minimalnu interferenciju omskog pada. Protuelektroda provodi elektricitet od izvora kroz otopinu do radne elektrode. Potencijal radne elektrode

mijenja se linearno s vremenom. Referentna elektroda ima konstantni potencijal tokom eksperimenta. Pretvarač struje u napon mjeri dobivenu struju tokom eksperimenta pomoću kojeg iz dobivenih podataka se konstruira voltamogram.^{23,32}

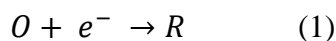
1.5.2. Kronoamperometrija (CA)

Kronoamperometrija je vremenski ovisna tehnika u kojoj se primjenjuje napon sa kvadratnim oblikom vala na radnu elektrodu. Struja elektrode mjeri se kao funkcija vremena, a mijenja se u ovisnosti o povećanju/smanjenju difuzijsko sloja na površini radne elektrode. CA se koristi za mjerenje ovisnosti napona i vremena za različite procese na elektrodi koji su kontrolirani difuzijom (što ovisi o koncentraciji analita). Difuzijski sloj je područje oko elektrode u kojima je koncentracija analita različita od one u masi otopine. Primjenom prikladnog potencijala dolazi do pada lokalne koncentracije analita na nulu.^{33,34}



Slika 12. a) Prikaz promjene napona sa kvadratnim oblikom vala pri kojemu O nije aktivan pri E_1 , ali je reduciran pri E_2 ; b) Prikaz koncentracijskih profila pri različitim vremenima eksperimenta²⁶

Promotrimo sustav sa slike 12 koji sadrži oksidirani oblik O redoks para poznate početne koncentracije. Primjenom potencijala E_1 prisutna kemijska vrsta nije elektrokemijski aktivna. Primjenom negativnijeg potencijala E_2 kinetika redukcije prisutnih vrsta je toliko brza da oksidacijski oblik O u području elektrode prijeđe potpuno u reducirani oblik R (koncentracija O oblika jednaka nuli):



Ovaj proces zahtjeva jako veliku struju jer se odvija momentalno. Redukcijom svih oksidiranih kemijskih vrsta u području elektrode došlo je do nastajanja koncentracijskog gradijenta čime se ostvaruje kontinuirani dotok oksidiranog oblika O do površine

elektrode. Kako dovedeni oblik O ne može postojati u području elektrode pri E_2 , dolazi do njegove eliminacije redukcijom. Protok O oblika je proporcionalan razvijenoj električnoj struji, što je proporcionalno koncentracijskom gradijentu na površini elektrode. No, s vremenom dolazi do pada koncentracije prisutnog O oblika, odnosno dolazi do smanjenja nagiba koncentracijskih profila na površini elektrode s vremenom i pada vrijednosti struje, što je prikazano na slici 12. b.²⁶

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Kemikalije

2.1.1. Priprava Britton-Robinsson pufera (B-R) (c = 0,1 M; pH = 3,6; V=1 L)

Britton-Robinsson pufer pripremljen je otapanjem 6,2 g borne kiseline, 6,3 mL koncentrirane fosforne kiseline (w = 85 %) i 5,7 mL koncentrirane octene kiseline (w = 99,8 %) u destiliranoj vodi do konačnog volumena od 1 L. pH je namješten pomoću NaOH. Britton-Robinsson puferi manje ionske jakosti pripremljeni su razrjeđivanjem pripremljenog pufera destiliranom vodom. Ovim razrjeđivanjem pH pripremljenih pufera se nije značajnije mijenjao. Tako je pH 0,01 M pufera iznosio 3,68, dok je pH vrijednost 0,001 M pufera iznosila 3,75.

2.1.2. Priprava galne kiseline (c = 0,05 M; V = 50 mL)

Galna kiselina je pripremljena otapanjem 0,43 g galne kiseline u odmjerne tikvici od 50 mL dodatkom destilirane vode do volumena od 50 mL.

2.1.3. Priprava otopine NaOH za pripremu elektrode (c = 0,2 M)

Otopina NaOH je pripremljena otapanjem 8 g NaOH u 1 L vodovodne vode.

2.1.4. Priprava sumporne kiseline (H₂SO₄) (c = 0,5 M; V = 0,5 L)

Sumporna kiselina je pripremljena razrjeđivanjem 3,9 mL koncentrirane sumporne kiseline (w = 96 %) na 500 mL.

2.1.5. Priprava suspenzije SWCNT (c = 0,5 mg mL⁻¹; V = 10 mL)

Izvagano je 5 mg SWCNT-a i dodano u 10 mL dimetilformamida (DMF). Dobivena smjesa homogenizirana je dva sata u ultrazvučnoj kupelji.

2.2. Procedure

2.2.1. Procedura cikličkih voltametrijskih mjerenja

| METODA | UVJETI | OTOPINA | NAMJENA |
|--|--|---|--|
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 3 kruga | nema galne kiseline, samo pufer u otopini | |
| CV* | -0,2 – 1,2 V; 100 mV; 5 krugova | 0,5 M sumporna kiselina | čišćenje elektrode |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 3 kruga | nema galne kiseline, samo pufer u otopini | |
| CA* | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M (<i>podatak preliminarnih mjerenja</i>) | nema galne kiseline, samo pufer u otopini | CA nakon CV |
| dodatak 20 µL za 10⁻⁵ M | | | |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug | 10 ⁻⁵ M | istovjetnost sa CA nakon CV |
| dodatak 200 µL za 10⁻⁴ M | | | |
| CA1 | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 10 ⁻⁴ M | CA nakon CV |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug | samo pufer u otopini | istovjetnost koncentracijskog profila |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug | 10 ⁻⁴ M | istovjetnosti koncentracijskog profila |

| | | | |
|---|--|-------------------------|---|
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug | 10 ⁻⁴ M | istovjetnost koncentracijskog profila |
| CA2 | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 10 ⁻⁴ M | provjera identičnosti CA1 |
| dodatak 200 μL za 2 · 10⁻⁴M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 2 · 10 ⁻⁴ M | CA nakon CV |
| dodatak 400 μL za 4 · 10⁻⁴M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 4 · 10 ⁻⁴ M | CA nakon CV |
| dodatak 600 μL za 7 · 10⁻⁴M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 7 · 10 ⁻⁴ M | CA nakon CV |
| dodatak 600 μL za 10⁻³M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 10 ⁻³ M | CA nakon CV |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug | samo pufer u otopini | provjera potencijala Cotrella |
| CV* ciklička voltometrija CA* kronoamperometrija | | | |

2.2.2. Procedura kronoamperometrijskih mjerenja

| METODA | UVJETI | OTOPINA | NAMJENA |
|---|--|---|---|
| CV | -0,2 – 1,2 V; 100 mV; 5 krugova | 0,5 M sumporne kiseline | čišćenje elektrode |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 3 kruga | nema galne kiseline, samo pufer u otopini | |
| CA | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M (<i>podatak preliminarnih mjerenja</i>) | nema galne kiseline, samo pufer u otopini | CA nakon CV |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 3 kruga | nema galne kiseline, samo pufer u otopini | |
| dodatak 20 mL za 10⁻⁵M | | | |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 kruga | 10 ⁻⁵ M | istovjetnost sa CA nakon CV |
| dodatak 200 mL za 10⁻⁴M | | | |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 kruga | samo pufer u otopini | istovjetnost koncentracijskog profila |
| CA1 | potencijal Cotrella na 10 ⁻³ M | 10 ⁻⁴ M | CA nakon CV |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 kruga | 10 ⁻⁴ M | istovjetnost koncentracijskog profila |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 kruga | 10 ⁻⁴ M | istovjetnost koncentracijskog profila |

| | | | |
|--|---|-------------------------|----------------------------------|
| CA2 | potencijal Cotrella na 10^{-3} M | 10^{-4} M | provjera identičnosti CA1 |
| dodatak 200 mL za $2 \cdot 10^{-4}$M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10^{-3} M | $2 \cdot 10^{-4}$ M | CA nakon CV |
| dodatak 400 mL za $4 \cdot 10^{-4}$M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10^{-3} M | $4 \cdot 10^{-4}$ M | CA nakon CV |
| dodatak 600 mL za $7 \cdot 10^{-4}$M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10^{-3} M | $7 \cdot 10^{-4}$ M | CA nakon CV |
| dodatak 600 mL za 10^{-3}M | | | |
| CA | potencijal Cotrella na 10^{-3} M | 10^{-3} M | CA nakon CV |
| CV | -0,2 – 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 kruga | samo pufer u otopini | provjera potencijala Cotrella |

2.3. Aparatura i elektrodni materijal

2.3.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Za provođenje svih mjerenja korišten je potenciostat (Autolab PGSTAT 302N) koji je povezan na osobno računalo (PC), kojim upravljamo putem GPES 4.9 Softwarea (Eco Chemie). Mjerenja su provedena pri različitim brzinama posmika u području potencijala od -0,5 V do 1,0 V. Za postizanje homogenosti sustava korišteno je magnetsko miješalo.



Slika 13. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

2.3.2. Elektrokemijska ćelija

Tijekom elektrokemijskih mjerenja korištena je GCE elektroda.

Elektrokemijska ćelija (slika 14) je pripremljena prije svakog mjerenja na isti način:

- ispiranje koncentriranom dušičnom kiselinom (radi uklanjanja nečistoća ili ostataka prethodnog mjerenja)
- ispiranje vodovodnom vodom
- ispiranje destiliranom vodom
- ispiranje etanolom
- ispiranje destiliranom vodom



Slika 14. Korištena elektrokemijska ćelija

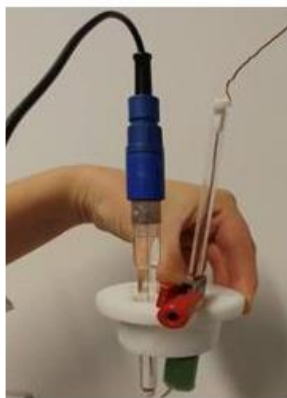
2.3.3. Elektrode

Prije početka mjerenja GCE ($P = 0,28 \text{ cm}^2$) elektroda je pripremljena na način:

- mehanička priprema:
 - brušenje papirima finoće 1200, 2000 redom (prije brušenja papir se namoči vodom, a brusi se na mekanoj podlozi)
 - poliranje pomoću paste od aluminijevog (III) oksida veličine čestica $1 \mu\text{m}$, a zatim od $0,05 \mu\text{m}$
- elektrokemijska priprema:
 - u $0,5 \text{ M}$ sumporne kiseline u području potencijala od $-0,2 \text{ V}$ do $+1,2 \text{ V}$, bez miješanja
 - ciklizacija (10 ciklusa)

Za referentnu elektrodu je uzeta srebro/srebrov-klorid (Ag/AgCl) elektroda koja je prije svakog mjerenja isprana prvo vodovodnom, a zatim destiliranom vodom.

Za protuelektrodu korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena pomoću koncentrirane dušične kiseline te potom isprana vodovodnom, a zatim destiliranom vodom.

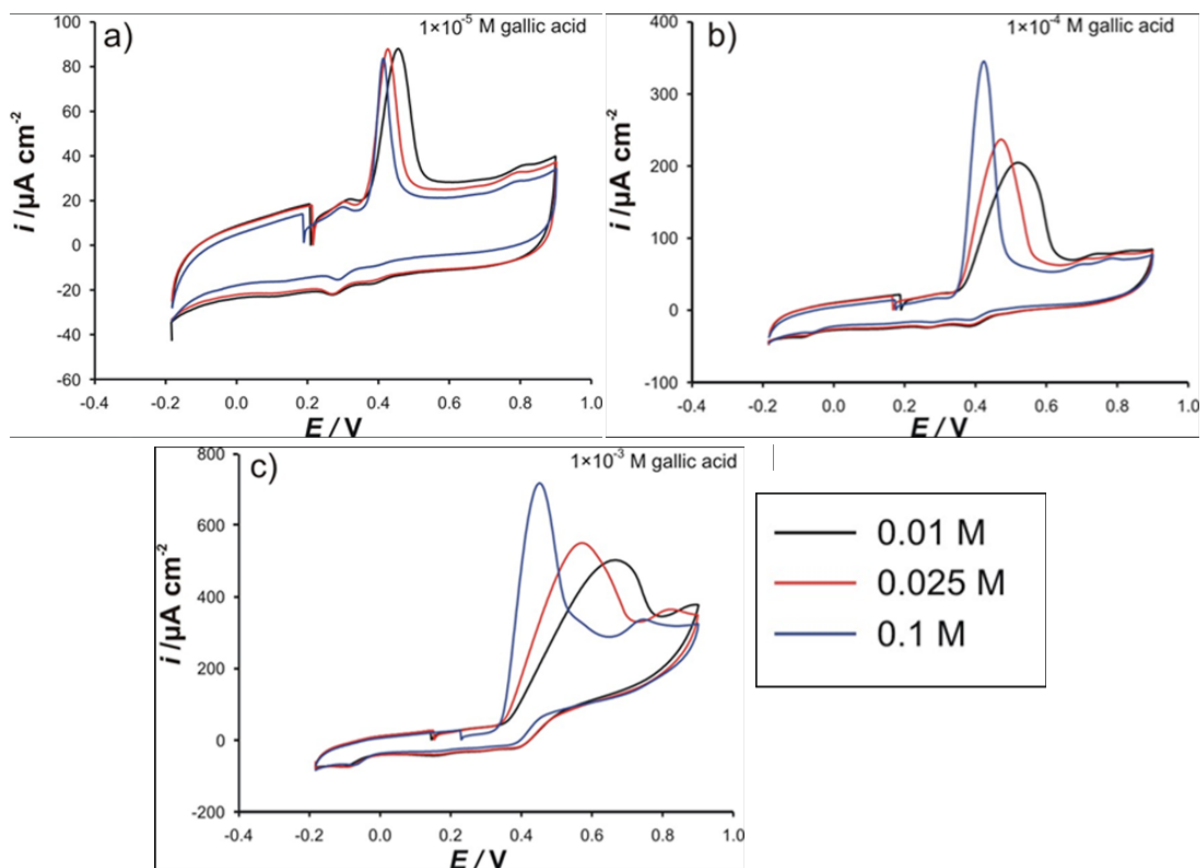


Slika 15. Referentna elektroda (lijevo) i protuelektroda (desno)

2.3.4. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT

Na prethodno elektrokemijski ili mehanički pripremljenu GCE naneseo je 15 μL suspenzije SWCNT, nakon čega je elektroda sušena u trajanju od 30 minuta u sušioniku na 50 °C. Potom je elektroda ciklizirana u 0.5 M sumporne kiseline (10 ciklusa) u području potencijala od -0,2 V do 1,2 V, te potom u mjernom puferu u području potencijala -0,2 V do 0,9 V.

3. REZULTATI I RASPRAVA

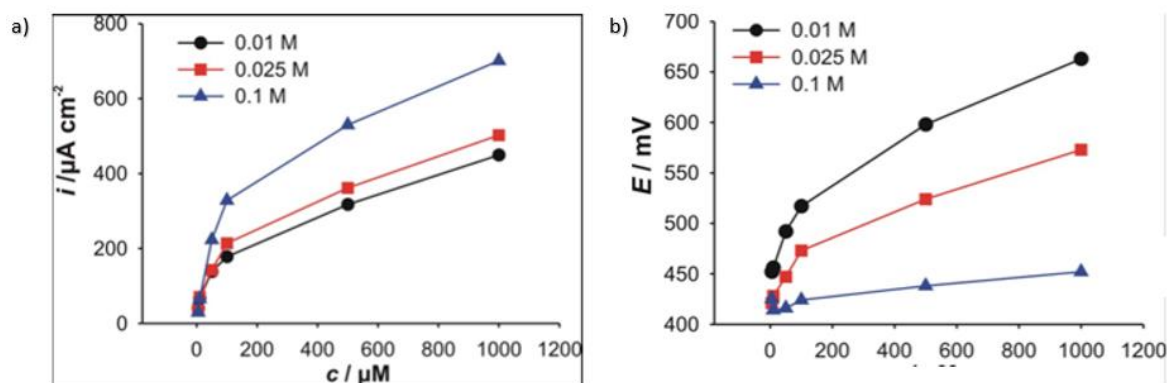


Slika 16. Ciklički voltamogrami snimljeni pri brzini posmika 50 mV s^{-1} pri različitim koncentracijama galne kiseline u prisutnosti različitih koncentracija osnovnog elektrolita.

Na slici 16, prikazani su ciklički voltamogrami snimljeni brzinom posmika 50 mV s^{-1} u različitim koncentracijama galne kiseline u prisutnosti osnovnog elektrolita različite koncentracije. Porastom koncentracije galne kiseline dolazi do izraženijeg utjecaja koncentracije osnovnog elektrolita na oblik voltamograma u smislu njegove širine, visine, razvučenosti, čak i simetrije vrha. Očekivano, kinetički dio ovih voltamograma ima manji nagib to što je koncentracija osnovnog elektrolita manja. Jasno je da se radi o utjecaju pada efektivnog potencijala, odnosno pada potencijala u ravni prijenosa elektrona, PET (*plane of electron transfer*). Pri koncentracijama manjim od $100 \mu\text{M}$ (ovdje prikazano $10 \mu\text{M}$, slika 16a) ovaj fenomen nije naglašen pri nižim koncentracijama osnovnog elektrolita, što sugerira ovisnost o koncentraciji elektroaktivnih tvari, odnosno utjecaj prijenosa mase i na kinetički dio voltamograma.

Fenomen „*self-support*“ se ovdje može isključiti obzirom da se radi o koncentraciji osnovnog elektrolita koji je 100 puta veći od koncentracije elektroaktivne tvari. Dakle, što je koncentracija galne kiseline manja, to je manji utjecaj prijenosa mase na elektrokemijski signal.

Broj izmijenjenih naboja (površina „ispod strujnog vala“) pri koncentraciji od 10 μM to je veći što je manja koncentracija osnovnog elektrolita. Objašnjenje se može naći u fenomenima vezanih za prijenos mase. Veći efektivni naboj (veća koncentracija osnovnog elektrolita) dovodi do bržeg širenja difuzijskog sloja, što uzrokuje manji kvocijent $\Delta c/\delta$. Ovo sugerira manji prijenos mase za isto vrijeme elektrolize. Kao rezultat javlja se oštiji vrh s porastom efektivnog naboja (koncentracije osnovnog elektrolita), a broj izmijenjenih elektrona je manji.



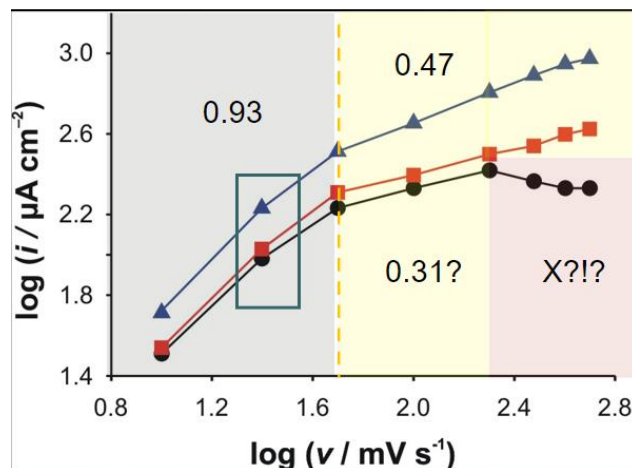
Slika 17. Ovisnost gustoće struje strujnog vrha (a) i potencijala strujnog vrha (b) pri različitim koncentracijama galne kiseline i osnovnog elektrolita.

Analizom ovisnosti strujnih vrhova o koncentraciji galne kiseline pri različitim koncentracijama osnovnog elektrolita dobivaju se ovisnosti prikazane na slici 17a jasno se vide dvije linearne ovisnosti s prijelomnicom između 50 i 100 μM galne kiseline. Područje nižih koncentracija galne kiseline karakterizirano je većim nagibom. Već smo utvrdili da elektrokemijska reakcija pri ovim koncentracijama galne kiseline, nije toliko kinetički limitirana te se može smatrati da je oksidacija galne kiseline „potpuna“. Isti trend može se vidjeti i u ovisnosti potencijala o koncentraciji prikazanog na slici 17b. Dakako, uobičajeno tumačenje pomaka potencijala strujnih vrhova u ovisnosti o koncentraciji zasniva se na ograničenjima pripisanim sporoj kinetici faradejske reakcije. No, kako smo ustanovili, pri ovim koncentracijama galne kiseline dominantni efekti su oni vezani za prijenos mase. Budući da je taj utjecaj manji s porastom koncentracije osnovnog elektrolita, tada je pomak potencijala strujnog vrha to manji za najveću

koncentraciju osnovnog elektrolita, a najveći za najmanju njegovu koncentraciju. Pri višim koncentracijama galne kiseline ovisnost visine strujnog vrha o koncentraciji galne kiseline je manji za sve koncentracije osnovnog elektrolita (manifestira se sličnijim nagibom – slika 17a). Sličnost vrijednosti nagiba za sve koncentracije osnovnog elektrolita sugerira istu kontrolu elektrokemijskog procesa. Prema tome, pri ovim koncentracijama galne kiseline elektrokemijska reakcija je više pod utjecajem kinetičke kontrole. Ovaj pad nagiba je praćen i padom nagiba ovisnosti potencijala o koncentraciji galne kiseline, ali i o koncentraciji osnovnog elektrolita (slika 17b). Za visoke koncentracije elektroaktivne vrste (galna kiselina) i visoke koncentracije osnovnog elektrolita postoje manja kinetička ograničenja, nego u slučaju niske koncentracije osnovnog elektrolita pri istim koncentracijama galne kiseline. Ovo se manifestira pomakom potencijala strujnog vrha a anodnijim vrijednostima. Razlog ovome je nemogućnost oksidacije galne kiseline u istom vremenu za niže koncentracije osnovnog elektrolita, tijekom kojeg dolazi do promjene potencijala.

Visine strujnih vrhova u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita, a za istu koncentraciju galne kiseline, se ne razlikuju za koncentracije galne kiseline manje od 50 μM galne kiseline (usporediti sliku 16a i sliku 16b te 17a). Kao što je već i naglašeno, kod nižih koncentracija galne kiseline nema značajnog utjecaja osnovnog elektrolita na visinu i položaj strujnih vrhova. Ovo sugerira da je oksidacija galne kiseline pri ovoj brzini posmika potpuna za odabranu brzinu posmika (50 mV s^{-1}). No, postoji i drugo područje, gdje postoji manji (ali sličniji) nagib ovisnosti struje o koncentraciji (slika 17a): ovi podaci sugeriraju da je u ovom području (koncentracija galne kiseline veće od $100 \mu\text{M}$) elektrokemijski proces oksidacije galne kiseline kontroliran istim fenomenom (pretpostavljamo nestacionarnom difuzijom). No, gdje se odvija ova difuzija? Je li u sloju SWCNT ili otopini ili se pak radi o mješovitoj kontroli?

Bitno je uočiti da se ova sličnost javlja pri višim koncentracijama galne kiseline. Vrijednosti visine strujnih vrhova veće su za više koncentracije osnovnog elektrolita, zbog većeg efekta pada potencijala u poroznom sloju SWCNT. No, sličnost nagiba sugerira istu kontrolu. Pretpostavka je da se radi o tankoslojnoj difuziji u stacionarnim uvjetima, tj. da je parametar koji kontrolira signal kinetički.



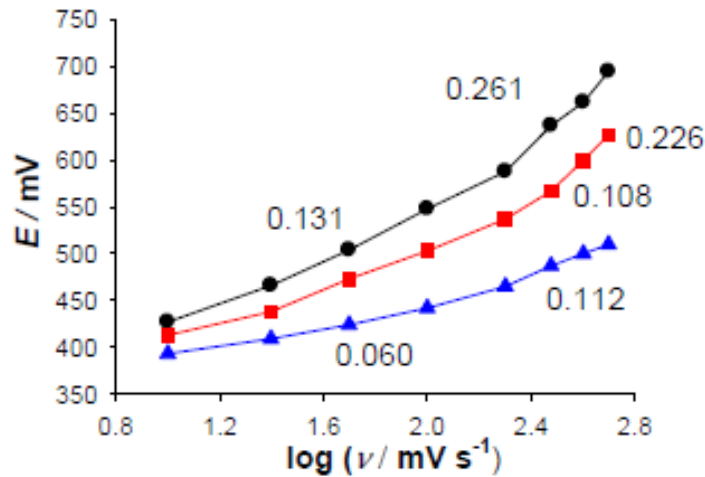
Slika 18. Ovisnost logaritma gustoće struje strujnog vrha o logaritmu brzine posmika pri koncentraciji galne kiseline $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Za potvrdu ovih pretpostavki odgovor bi se mogao dobiti kroz mjerenja pri različitim brzinama posmika.

Ova mjerenja mogu razjasniti pod kojom se kontrolom odvija proces. Slika 18 sugerira da se proces ne može opisati kao adsorpcijski, bar ne pri većim brzinama posmika. Slika 18 otkriva da za sve koncentracije osnovnog elektrolita, pri nižim brzinama posmika postoji područje karakterizirano s većim nagibom (0,94). Vrijednost ovog nagiba sugerira da je elektrokemijska reakcija kontrolirana adsorpcijom. Vrijednost nagiba od 0,47 za 0,1 M osnovnog elektrolita je blizu teoretskog nagiba (prema Randles-Sevciku 0,5) za difuzijski kontroliranu reakciju. Nešto je manji nagib za 0,025 M osnovnog elektrolita (0,31). Što ovaj nagib sugerira? Može li nam išta reći ova ovisnost o difuzijskim problemima? Kako tumačiti ove rezultate?

$$\log i = \log k + \frac{1}{2} \log v \quad (2)$$

Također vrijednosti nagiba ovisnosti potencijala o logaritamskoj vrijednosti brzine posmika pokazuje za sve koncentracije osnovnog elektrolita dvije linearne ovisnosti s tim da se vrijednosti oba nagiba povećavaju s nižom koncentracijom osnovnog elektrolita.



Slika 19. Ovisnost potencijala strujnog vrha o logaritmu brzine posmika.

$$\text{nagib} = \frac{1}{2} \cdot \left(2,303 \frac{RT}{\alpha_a n F} \right) \quad (3)$$

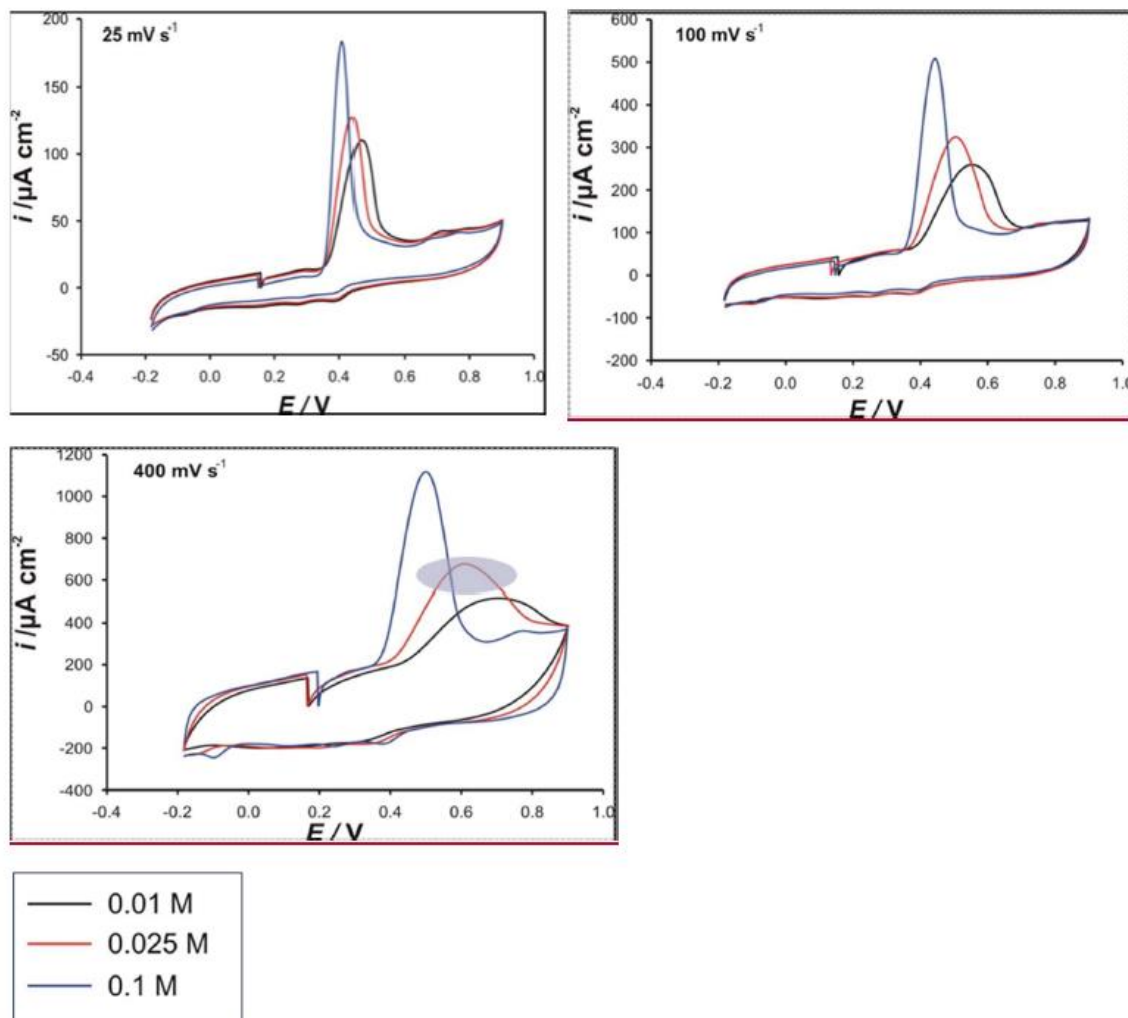
Za difuzijski kontrolirane procese, prema izvedenoj Tafelovoj jednadžbi (jednadžba (3)) izračunati su (prema nagibima) prijenosni koeficijenti anodne reakcije (α_a) prikazani u tablici 2. Veća brzina posmika je iznad 250 mV s^{-1} .

Tablica 2. Izračunati prijenosni koeficijenti anodne reakcije (α_a) pomoću izvedene Tafelove jednadžbe

| koncentracija osnovnog elektrolita, M | α_a pri manjoj brzini posmika | α_a pri većoj brzini posmika |
|--|--|---|
| 0.100 | 0.42 | 0.223 |
| 0.025 | 0.23 | 0.110 |
| 0.010 | 0.19 | 0.090 |

Izračunate vrijednosti prijenosnog koeficijenta α_a , zahtijevaju pomnije razmatranje u kontekstu povezivanja efektivnog pada potencijala i difuzijskih uvjeta unutar sloja SWCNT i mase otopine. Ova analiza prelazi okvire ovog rada. Ukratko: povećanjem brzine posmika raste i efektivni pad potencijala u sloju (zbog efekta sabijanja dvosloja) čime se uspostavljaju difuzijski uvjeti (II. Fickov zakon) prema izvedenoj Randless-Sevcikovoj jednadžbi (jednadžba (1)). No, daljnjim povećanjem brzine posmika, vrijeme za difuziju kroz sloj će biti nedovoljno za daljnji donos galne kiseline ka aktivnim centrima SWCNT te dolazi do odstupanja od difuzijskih uvjeta, što se

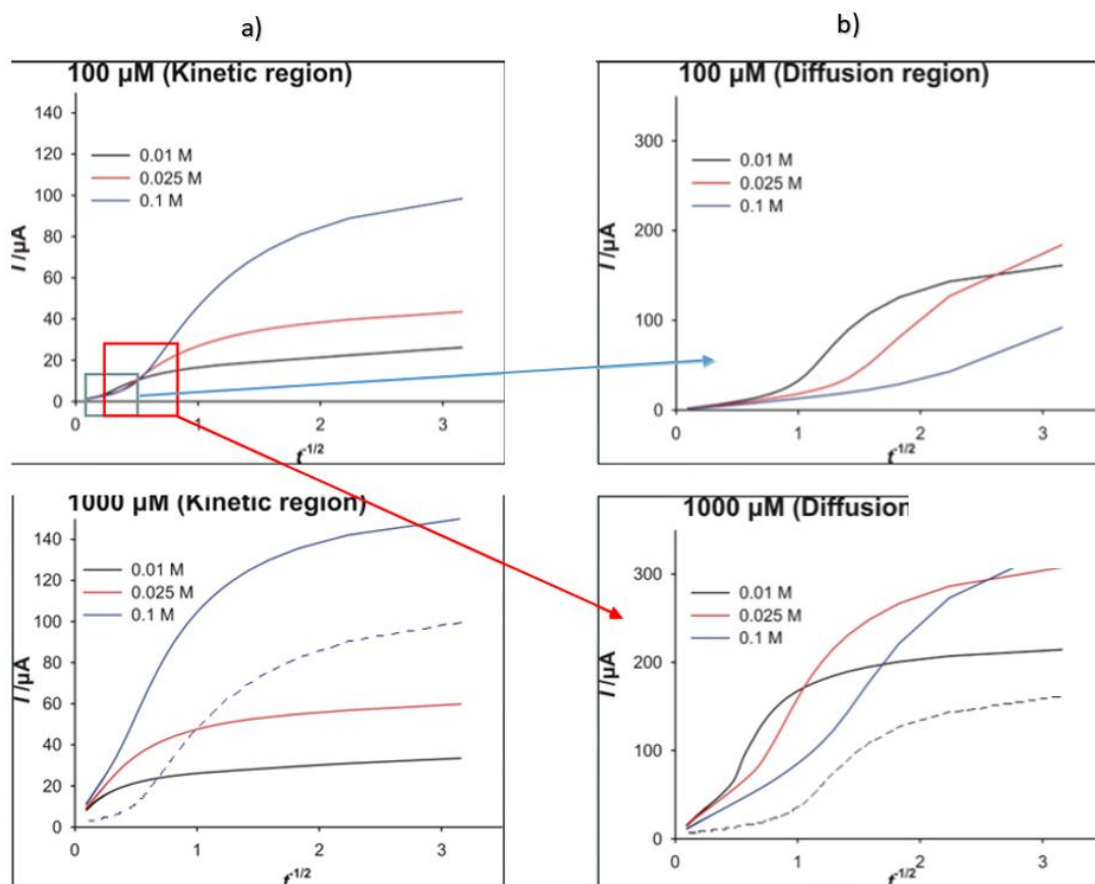
manifestira padom prijenosnog koeficijenta. Što se tiče razlika između koncentracija osnovnog elektrolita, za niže koncentracije osnovnog elektrolita prijenosni koeficijent je to manji s nižom koncentracijom osnovnog elektrolita i odražava efektivni pad potencijala. No, je li to sve baš tako? Potrebno je promotriti CV prikazane na slici 20.



Slika 20. Ovisnost gustoće struje strujnog vrha o potencijalu pri različitim brzinama posmika. Ciklički voltamogrami snimljeni pri različitoj brzini posmika i za različite koncentracije osnovnog elektrolita pri koncentraciji galne kiseline od $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Ono što se može primijetiti na ovim poredbama (slika 20) je da to što je brzina posmika veća, pri ovoj koncentraciji galne kiseline, to su više izraženi stacionarni difuzijski uvjeti. Tako se pri 400 mV s^{-1} može uočiti čak i difuzijski plato (uspostava stacionarnih uvjeta) na cikličkom voltamogramu. Naravno plato je to manji s porastom koncentracije osnovnog elektrolita zbog većeg efektivnog pada potencijala i bržeg osiromašenja SWCNT sloja. Prema tome postavlja se pitanje: Može li se tvrditi da cijeli signal

potječe od tankoslojne difuzije i to pri svim brzinama posmika za ovu koncentraciju galne kiseline? Za uvid u procese koji se događaju u realnom vremenu možemo posegnuti za kronoamperometrijom.



Slika 21. Snimljeni kronoamperogrami (CA) pri dva potencijala a) za kinetičko (0.41 V) i b) za difuzijsko područje (0.60 V) područje oksidacije galne kiseline.

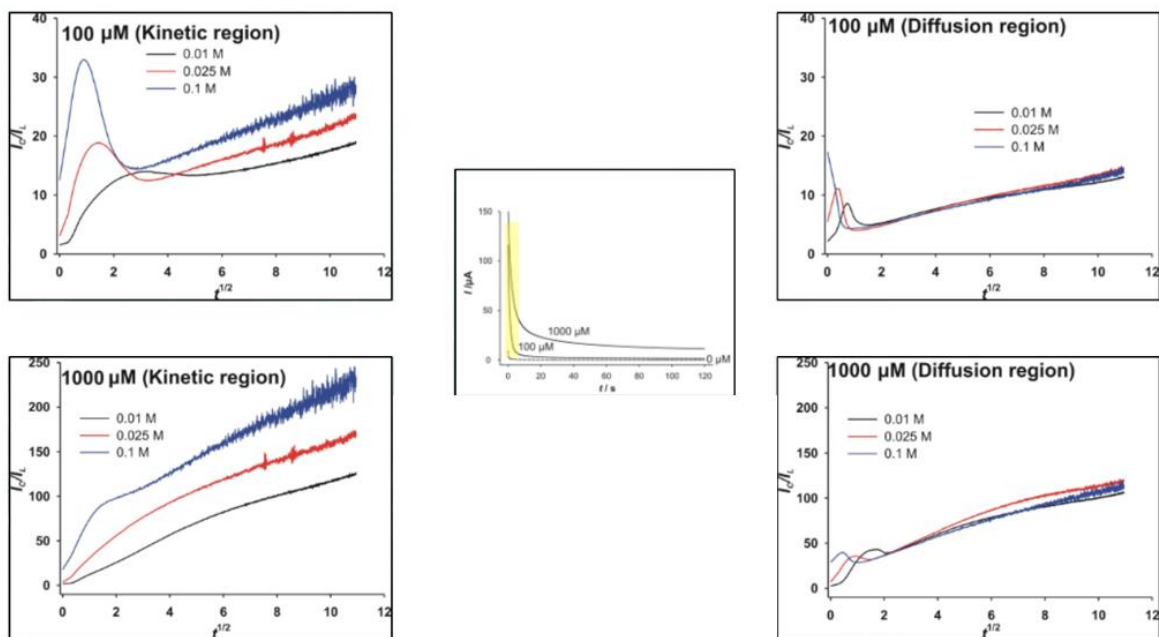
Sva prethodna razmatranja imala su dva stupnja slobode, a to su promjena potencijala i promjena vremena. S obzirom na pretpostavku da dolazi do odvijanja procesa u SWCNT sloju, jedini način da „snimimo“ što se događa u sloju s vremenom je snimanjem kronoamperograma (CA). Ovo je promatrano pri dva potencijala: jedan za kinetički dio, a drugi za difuzijski dio strujnog vala. Rezultati snimljenih CA su predstavljeni u obliku ovisnosti gustoće struje o drugom korijenu vremena i pokazuju zanimljive ovisnosti. Za CA snimljene u kinetičkom dijelu jasno se vidi plato (struja je konstanta) kroz dulji vremenski period (područje I na slici 23) Ovo sugerira stacionarnost difuzijskog sloja (difuzijski sloj se ne širi). On je to širi što je manji pad efektivnog napona (manja koncentracija osnovnog elektrolita). Nakon toga dolazi do pada struja, što odgovara procesu širenja difuzijskog sloja (područje II na slici 23).

Kako su nagibi ovog dijela to veći sa povećanjem efektivnog naboja, ovo sugerira brže širenje difuzijskog sloja.

Za koncentracije od 100 μM nakon ovo ovoga područja vidljiva je pojava i promjene nagiba s tendencijom ravnanja (područje IV na slici 23). Ovo sugerira veći udio granične difuzne struje. No, ovaj plato se ne postiže niti pri velikim vremenima elektrolize. Razlog je da ovaj dio opisuje difuziju i prijelaz galne kiseline u sloj SWCNT. Prema tome ovaj dio se može okarakterizirati kao miješana difuzijska zona, gdje se bilježe procesi kontrolirani donosom mase iz mase otopine i njenom difuzijom (prodorom) u sloj.

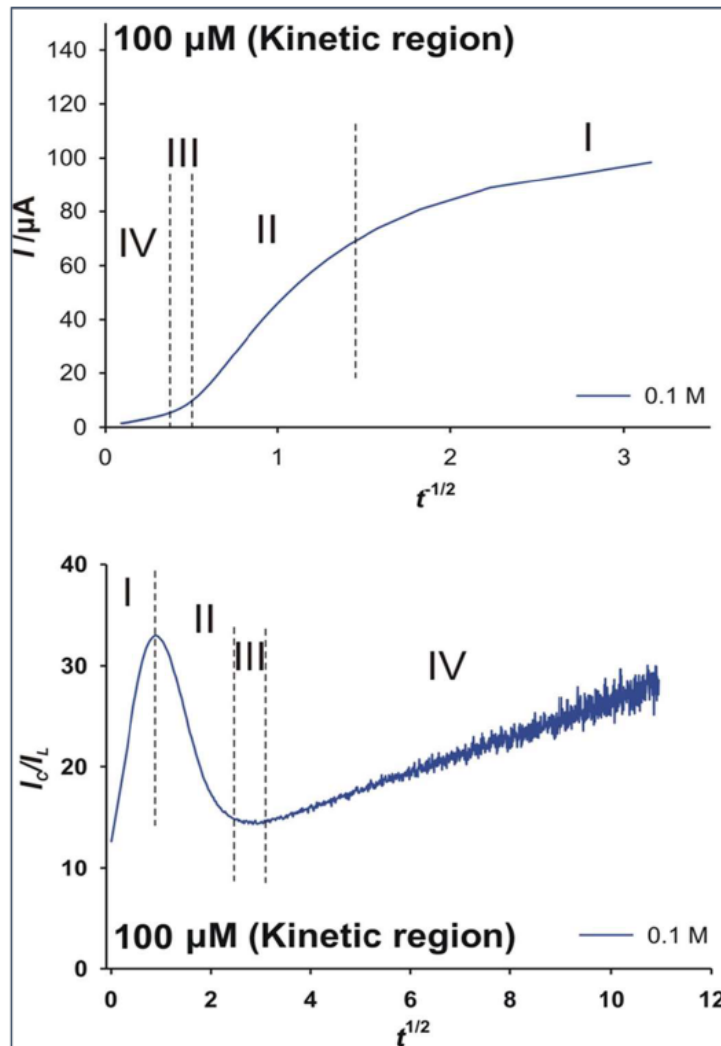
Za koncentraciju 1000 μM difuzijski sloj se nije proširio „do kraja“ (naravno zbog težeg iscrpljivanja galne kiseline u sloju pri njenim višim koncentracijama) te izostaje miješana difuzijska zona.

Povećanjem potencijala, dolazi do bržeg iscrpljivanja i formiranja gore navedenih zona. Tako za visoke koncentracije osnovnog elektrolita (za veći pad efektivnog potencijala) nije vidljiv kinetički dio. On postaje sve vidljiviji za niže koncentracije osnovnog elektrolita. Nadalje, trend nagiba, u zoni gdje se difuzijski sloj širi, je obrnut u usporedbi onima u kinetičkom dijelu. Ovo sugerira sporije širenje difuzijskog sloja. Zašto se sloj sporije širi za 0,1 M, nego za 0,01 M? Zato jer su promjene u debljini difuzijskog sloja manje to što je on deblji, a deblji je za veće koncentracije osnovnog elektrolita.



Slika 22. Ovisnost I_c/I_L o $t^{1/2}$. I_c struja u prisutnosti galne kiseline; I_L je osnovna struja bez prisustva galne kiseline. Uvjeti su isti kao i za Sliku 21.

Na slici 22 prikazana su prethodno opisana područja za ovisnost i o $t^{1/2}$, gdje je I_c struja u prisutnosti galne kiseline; I_L je osnovna struja bez prisutnosti galne kiseline.



Slika 23. Analiza rezultata kronoamperometrijskih mjerenja - područja odvijanja različitih procesa.

Na slici 22 prikazane su ovisnosti I_c/I_L o $t^{1/2}$ za snimljene kronoamperograme pri 100 μM i 1000 μM galne kiseline pri dva potencijala (kao i za sliku 21). Za razliku od slike 21, ovi rezultati pokazuju i nova područja (glede kontrole cjelokupnog elektrokemijskog procesa).

U odnosu na analizu kroz CA za 100 μM galne kiseline može se uočiti novo područje, odnosno područje u kojem je struja konstantna (područje III), odmah nakon što se difuzijski sloj proširi. Ovo područje je vidljivo za mjerenja provedena i na „kinetičkom“ i „difuzijskom“ potencijalu. Pri nižim koncentracijama osnovnog elektrolita i u kinetičkom području ovo područje je šire. Ovi rezultati potvrđuju zaključke i objašnjenja iz analize CV (širi vrhovi pri nižoj koncentraciji potpore). Pri višim potencijalima nije zabilježen kinetički dio (područje II) za najveću koncentraciju

osnovnog elektrolita, zbog brzine. Nadalje, pri visokim koncentracijama galne kiseline na potencijalu kinetičkog dijela nije moguće iscrpiti sloj u zadanim vremenima elektrolize. Za to vrijeme dolazi do prijenosa mase iz otopine u sloj, a imamo ovisnost bez granične difuzijske struje u sloju (područje IV izostaje).

Slika 22 (gore lijevo; gore desno): Prvo što se uočava je pomak krivulje prema višim vremenima uz smanjenje koncentracije pufera. Da bismo shvatili o čemu se radi, potrebno je pokušati opisati što znače oblici krivulja. Dakle, uzlazni dio krivulje predstavlja povećanje struje bez utjecaja difuzije – čisto kinetičko područje (područje I). Zašto nije konstantan? Razlog je taj što u ovom području zabilježena struja bez galne kiseline (I_L) opada znatno brže od Faradayeve struje (I_F). Razlog pripisujemo (nefaradejskim) pseudokapacitivnim reakcijama (u SWCNT-ima) - karakterističnim za ugljikove nanomaterijale, posebno za SWCNT-ove. U prilog ovome ide i činjenica da se kapacitet dvosloja napunio u vremenskom okviru milisekunde. Pri višim potencijalima (slika 22, gore desno) nije zabilježen kinetički dio za najvišu koncentraciju osnovnog elektrolita (0,1 M) zbog brzine reakcije (izvedene s korakom od $0,1 \text{ mV s}^{-1}$). Vidljivo je za nižu koncentraciju osnovnog elektrolita i za veće koncentracije galne kiseline („sporost“ oksidacije) da se reakcija odvija pod kinetičkom kontrolom, čime se potvrđuje zaključci izvedeni iz analize cikličkih voltamograma. Slijedi pad struja, što je posljedica pada Faradayeve struje (I_C) zbog uspostavljanja nestacionarne difuzije u sloju (tankoslojna difuzija prema II. Fickovom zakonu). I_L struje više nisu problem jer je do tada uspostavljena konstantan profil I_C .

Slika 22 (dolje lijevo; dolje desno): Za visoke koncentracije galne kiseline na potencijalu kinetičkog dijela, nije moguće uočiti ni nestacionarno područje (područje II) niti difuznu struju (stacionarno stanje), jer galne kiseline ima toliko u sloju da nije moguće iscrpiti sloj u zadanim vremenima elektrolize. Za to vrijeme dolazi do prijenosa mase iz otopine u sloj, jer je vrijeme elektrolize već toliko dugo da dolazi i do difuzije iz otopine. Tako je ovo ono gdje dolazi do difuzije u SWCNT-e, ali i istovremenog prijelaza galne kiseline preko granične površine faza (SWCNT-otopina) - dakle radi se o tzv. miješanoj zoni.

4. ZAKLJUČAK

- Elektrokemijska reakcija oksidacije galne kiseline, kao i svi procesi vezani za prijenos mase do elektrode modificirane pomoću SWCNT-a odvijaju se u modificiranom sloju.
- Ionska jakost pufera ima ključnu ulogu u kontrolnom mehanizmu sveukupne elektrokemijske reakcije.
- Ovi fenomeni znatno utječu na oblik CV. Promjenom parametara poput koncentracije galne kiseline, koncentracije pufera, brzine posmika moguće je kontrolirati elektrokemijsku osjetljivost i potpunost elektrokemijske reakcije.
- Kronoamperometrijska mjerenja pokazuju da se procesi unutar sloja (čak pri određenim parametrima i van sloja) mogu podijeliti u nekoliko područja kinetičko, difuzijsko – nestacionarno, difuzijsko – stacionarno te dio koji opisuje difuzijske procese u otopini te maseni prijenos kroz heterogenu fazu površina. Ove procese moguće je kontrolirati narinutim potencijalom, ionskom jakošću pufera, koncentracijom galne kiseline te brzinom posmika.

5. POPIS KRATICA I SIMBOLA

| | |
|--------------------------------|--|
| ROS | reaktivne kisikove vrste (<i>reactive oxidative species</i>) |
| HClO | hipoklorasta kiselina (<i>hypochlorous acid</i>) |
| H ₂ SO ₄ | sumporna kiselina (<i>sulfuric acid</i>) |
| LC | tekućinska kromatografija (<i>liquid chromatography</i>) |
| HPLC | tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (<i>high performance liquid chromatography</i>) |
| SWCNT | jednozidne ugljikove nanocjevčice (<i>single-walled carbon nanotubes</i>) |
| M | molarna (<i>molar</i>) |
| 1D | jednodimenzionalno (<i>one-dimensional</i>) |
| 2D | dvodimenzionalno (<i>two-dimensional</i>) |
| GCE | elektroda od staklastog ugljika (<i>glassy carbon electrode</i>) |
| mV s ⁻¹ | milivolt po sekundi (<i>millivolt per second</i>) |
| SPCE | (<i>screen-printed electrode</i>) |
| nm | nanometar (<i>nanometer</i>) |
| <i>q</i> | naboj (<i>charge</i>) |
| <i>d, x</i> | duljina (<i>length</i>) |
| IHP | unutarnji Helmholtzov sloj (<i>inner Helmholtz plane</i>) |
| OHP | vanjski Helmholtzov sloj (<i>outer Helmholtz plane</i>) |
| ϕ | unutarnji potencijal (<i>inner potential</i>) |
| PET | ravnina prijenosa elektrona (<i>plane of electron transfer</i>) |
| CV | ciklička voltometrija (<i>cyclic voltammetry</i>) |
| CA | kronoamperometrija (<i>chronoamperometry</i>) |
| E | potencijal (<i>potential</i>) |

| | |
|---------------------|---|
| V | volumen (<i>volume</i>) |
| <i>c</i> | molarna koncentracija (<i>molar concentration</i>) |
| g | gram (<i>gram</i>) |
| mL | mililitar (<i>milliliter</i>) |
| mg mL ⁻¹ | miligram po mililitri (<i>milligram per milliliter</i>) |
| mg | miligram (<i>milligram</i>) |
| DMF | dimetilformamid (<i>dimethylformamide</i>) |
| L | litra (<i>liter</i>) |
| <i>w</i> | maseni udio (<i>mass fraction</i>) |
| <i>P</i> | površina (<i>surface</i>) |
| μL | mikrolitra (<i>microliter</i>) |
| V | napon (<i>voltage</i>) |
| Ag | srebro (<i>silver</i>) |
| AgCl | srebrov klorid (<i>silver chloride</i>) |
| <i>i</i> | gustoća struje (<i>current density</i>) |
| μA | mikroamper (<i>microampere</i>) |
| <i>v</i> | brzina posmika (<i>scan rate</i>) |
| α_a | prijenosni koeficijent anodne reakcije (<i>anodic transfer coefficient</i>) |
| μM | mikromolarna (<i>micromolar</i>) |
| <i>I</i> | struja (<i>current</i>) |
| <i>t</i> | vrijeme (<i>time</i>) |

6. LITERATURA

- [1] *F.H.A. Fernandes, H.R.N. Salgado*, Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. (2015), doi: 10.1080/10408347.2015.1095064.
- [2] *S. Verma, A. Singh, A. Mishra*, Gallic acid: Molecular rival of cancer, *Environmental Toxicology and Pharmacology*. **35** (2013) 473-485, doi: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2013.02.011>.
- [3] *B. Badhani, N. Sharma, R. Kakkar*, Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications, *RSC Adv*. **35** (2015) 27540-27557, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA01911G>.
- [4] *I. Goldberg, J.S. Rokem*, *Organic and Fatty Acid production, Microbial*, Elsevier Inc. (2009) 421-442.
- [5] *D. Wianowska, M. Oslzowy-Tomczyk*. A Concise Profile of Gallic Acid – From Its Natural Sources through Biological Properties and Chemical Methods of Determination, *Molecules*. **28** (2023) 1186, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28031186>.
- [6] *S. Nanot, N.A. Thompson, K. Ji-Hee, W. Xuan, W.D. Rice, E.K. Hároz, Y. Ganesan, C.L. Pint, J. Kono*, Single-Walled carbon nanotubes, *Springer Handbook of Nanomaterials*. (2013) 105-146, doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25208-z>.
- [7] *M.V. Kharlamova, C. Kramberger*, Applications of Filled Single-Walled Carbon Nanotubes: Progress, Challenges, and Perspectives, *Nanomaterials*. **11** (2021) 2863, doi: <https://doi.org/10.3390/nano11112863>.
- [8] *S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon*, Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res*. **35** (2002) 1105-1113.

- [9] URL: https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/search/308068-56-6?focus=products&gclid=CjwKCAjw2K6lBhBXEiwA5RjtCZwyST2F7YNb1G_LkJo0npH82eCoDosJLTICHNkv8nMeybPMFSxw0RoCrUQQA_vD_BwE&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=308068-56-6&type=cas_number (10.7.2023.)
- [10] *S.-Y. Guo, P.-X. Hou, F. Zhang, C. Liu, H.-M. Cheng*, Gas Sensors Based on Single-Wall Carbon Nanotubes, *Molecules*. **27** (2022) 5381, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules27175381>.
- [11] *A.S.R. Bati, L. Yu, M. Batmunkh, J.G. Shapter*, Recent Advances in Applications of Sorted Single-walled Carbon Nanotubes, *Advanced Functional Materials*. **29** (2019), doi: 10.1002/adfm.201902273.
- [12] *L. Meng, X. Zhang, Q. Lu, Z. Fei, P.J. Dyson*, Single Walled Carbon Nanotubes As Drug delivery Vehicles: Targeting Doxorubicin to tumors, *Elsevier Biomaterials*. **33** (2012) 1689-1698, doi: 10.1016/j.biomaterials.2011.11.004.
- [13] *N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis*, Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.* **110** (2010) 5366-5397, doi: <https://doi.org/10.1021/cr100018g>.
- [14] *E. Leppänen, E. Gustafsson, N. Wester, I. Varjos, S. Sainio, T. Laurila*, Geometrical and chemical effects on the electrochemistry of single-wall carbon nanotubes (SWCNT) network electrodes, *Electrochimica Acta*. **466** (2023), doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143059>.
- [15] *M. Muzibur Rahman, I. Cheol Jeon*, Studies of Electrochemical Behaviour of SWNT-film Electrodes, *J. Braz. Chem. Soc.* **18** (2007) 1150-1157.
- [16] *C. Hierold, A. Jungen, C. Stampfer, T. Helbling*, Nano Electromechanical sensors based on carbon nanotubes, *Sensors and actuators A*. **136** (2007) 51-61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.02.007>.
- [17] *H. Beitollahi, F. Movahedifar, S. Tajik, S. Jahani*, A Review on the Effects of Introducing CNT sin the Modification Process of Electrochemical Sensors, *Electroanalysis*. **31** (2018) 1195-1203, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201800370>.

- [18] *F. Della Pelle, D. Compagnone*, Nanomaterials-Based Sensing and Biosensing of Phenolic Compounds and Related Antioxidant Capacity in Food, *Sensors*. **18** (2018), doi: <https://doi.org/10.3390/s18020462>.
- [19] *M. Eguílaz, A. Gutiérrez, F. Gutierrez, J. M. González-Domínguez, A. Ansón-Casaos, J. Hernández-Ferrer, N. F. Ferreyra, M. T. Martínez, G. Rivas*, Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with polytyrosine: Characterization and analytical applications for the sensitive quantification of polyphenols, *Analytica Chimica Acta*. **909** (2016) 51-59, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.031>.
- [20] *M. Guo, G. Zhu, Y. Mishchenko, A. Butenko, V. Kovalenko, T. Rozhkova, H. Zhao*, Highly sensitive electrochemical detection of gallic acid in tea samples by using single-walled carbon nanotubes@silica dioxide nanoparticles decorated electrode, *International Journal of Electrochemical Science*. **18** (2018) 1452-3981, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100291>.
- [21] *S. Deshaies, L. Garcia, F. Veran, L. Mouls, C. Saucier, F. Garcia*, Red Wine Oxidation Characterization by Accelerated Ageing Tests and Cyclic Voltammetry, *Antioxidants*. **10** (2021), doi: <https://doi.org/10.3390/antiox10121943>.
- [22] *G. Ziyatdinova, E. Guss, E. Morozova, H. Bundikov, R. Davletshin, V. Vorobev, Y. Osin*, Simultaneous voltammetric determination of gallic and ellagic acids in cognac and brandy using electrode modified with functionalized SWNT and poly(pyrocatechol violet). *Food Anal. Methods* **12** (2019) 2250–2261, doi: <https://doi.org/10.1007/s12161-019-01585-6>.
- [23] *D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch*, Principles of Instrumental Analysis. Vol. 7, Cengage Learning, Boston, 2016, str. 572-594; 654-690.
- [24] *E.J.F. Dickinson, J.G. Limon-Petersen, N.V. Rees, R.G. Compton*, How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively „Diffusional“? A Theoretical and Experimental Investigation, *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 11157-11171, doi: 10.1021/jp901628h.
- [25] *J.G. Limon-Petersen, I. Streeter, N.V. Rees, R.G. Compton*, Quantitative Voltammetry in Weakly Supported Media: Effects of the Applied Overpotential and Supporting Electrolyte Concentration on the One Electron Oxidation of Ferrocene in Acetonitrile, *J. Phys. Chem.* **113** (2009), 333-337, doi: 10.1021/jp809302m.

- [26] *A.J. Bard, L.R. Faulkner*, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, str. 1-44; 137-226.
- [27] *R.G. Compton, E. Laborda, K.R. Ward*, Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes, Imperial College Press, London, 2014, str. 1-43; 145-158.
- [28] *R.G. Compton, C. Batchelor-Mcauley, E.J.F. Dickinson*, Understanding Voltammetry: Problems and Solutions, Imperial College Press, London, 2012, str. 47-49.
- [29] *S. Santhanagopalan, R.E. White*, Porous Electrodes, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. (2009) 110-120, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00027-7>.
- [30] *N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey*, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, J. Chem, Educ. **95** (2018) 197-206, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [31] *W. Vielstich*, Cyclic Voltammetry, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Applications. Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2009.
- [32] *F. Marken, A. Neudeck, A.M. Bond*, Electroanalytical Methods. Springer, Berlin, 2009, str. 57-106, doi: https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- [33] *O.J. Guy, K.-A.D. Walker*, Graphene Functionalization for Biosensor Applications, Elsevier (2016) 85-141, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6>.
- [34] *B. Rezaei, N. Irannejad*, Electrochemical detection techniques in biosensor applications, Electrochemical Biosensors, Elsevier (2019) 11-43, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816491-4.00002-4>.