

Pasivacija elektrode od jednozidnih ugljikovih nanocijevčica tijekom elektrolize galne kiseline i njena prevencija

Lončar, Ana

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:167:541352>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-04**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PASIVACIJA ELEKTRODE OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH
NANOCJEVČICA TIJEKOM ELEKTROLIZE GALNE KISELINE I
NJENA PREVENCIJA**

DIPLOMSKI RAD

ANA LONČAR

Matični broj: 357

Split, listopad 2023.

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

**PASIVACIJA ELEKTRODE OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH
NANOCJEVČICA TIJEKOM ELEKTROLIZE GALNE KISELINE I
NJENA PREVENCIJA**

DIPLOMSKI RAD

ANA LONČAR

Matični broj: 357

Split, listopad 2023.

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

ELECTRODE FOULING OF SINGLE-WALLED CARBON
NANOTUBE ELECTRODE DURING ELECTROLYSIS OF GALLIC
ACID AND ITS PREVENTION

DIPLOMA THESIS

ANA LONČAR

Parent number: 357

Split, October 2023.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij Kemijska tehnologija: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Elektrokemija

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

Komentor: doc. dr. sc. Barbara Burnat, Kemijski fakultet, Sveučilište u Lodzu, Poljska

PASIVACIJA ELEKTRODE OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA TIJEKOM ELEKTROLIZE GALNE KISELINE I NJENA PREVENCIJA

Ana Lončar, 357

Sažetak: Pasivacija elektrode produktima elektrokemijske reakcije je fenomen koji može u velikoj mjeri utjecati na karakteristike elektrokemijskih senzora. Jedni od najpoznatijih spojeva koji pokazuju ovaj fenomen su fenoli. Zbog mnogih korištenih elektrokemijskih metoda za određivanje fenola, ali i zbog elektrodegradacije fenola u procesima pročišćavanja otpadnih voda, ovaj fenomen zahtjeva pomnija razmatranja u kontekstu pronalaženja metoda kojim bi se radne elektrode očistile od pasivacijskih produkata, čime bi se znatno smanjili troškovi održavanja postrojenja, vrijeme servisiranja postrojenja i produljio vijek trajanja elektroda. U ovom radu, proučeni su elektrokemijski fenomeni koji se javljaju pri oksidaciji galne kiseline na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanocjevčicama. Koristeći cikličku voltametriju, prirode pojave, koje se odvijaju u poroznom sloju ugljikovih nanocjevčica, a koje su ključne za pasivaciju elektrode su objašnjene te je predložen kemijski/elektrokemijski tretman sloja koji uvelike može poboljšati reproducibilnost elektrokemijskog odziva, odnosno smanjiti pasivaciju elektrode.

Ključne riječi: galna kiselina, elektroda od jednozidnih ugljikovih nanocjevčica, pasivacija elektrode, ciklička voltametrija

Rad sadrži: 46 stranice, 34 slike, 1 tablica, 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

- | | |
|-------------------------------------|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović | - predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Maša Buljac | - član |
| 3. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk | - član-mentor |

Datum obrane: 17. listopada 2023.

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 Chemical Technology: Materials

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Electrochemistry

Supervisor: Marijo Buzuk, Assoc. Prof. PhD.

Co-supervisor: Barbara Burnat, Asst. Professor, PhD Sub-department of Electroanalysis and Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Poland

ELECTRODE FOULING OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE ELECTRODE DURING ELECTROLYSIS OF GALLIC ACID AND ITS PREVENTION

Ana Lončar, 357

Abstract: The passivation of electrodes by products of electrochemical reactions is a phenomenon that can significantly affect the characteristics of electrochemical sensors. Some of the most well-known compounds that exhibit this phenomenon are phenols. Due to the widespread use of electrochemical methods for the determination of phenols, as well as the electrodegradation of phenols in wastewater treatment processes, this phenomenon requires careful consideration in the context of finding methods to clean working electrodes from passivation products, thereby reducing the maintenance costs of facilities, downtime for servicing, and extending the lifespan of electrodes. In this study, electrochemical phenomena occurring during the oxidation of gallic acid on electrodes modified with carbon nanotubes were investigated. Using cyclic voltammetry, the nature of the processes occurring in the porous layer of carbon nanotubes, which are crucial for electrode passivation, was explained, and a chemical and electrochemical treatment of the layer was proposed that can significantly improve the reproducibility of the electrochemical response and reduce electrode passivation.

Keywords: gallic acid, single-walled carbon nanotube electrode, cyclic voltammetry, electrode fouling

Thesis contains: 46 pages, 34 figures, 1 table, 22 references.

Original in: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---------------------------------------|-------------|
| 1. Ladislav Vrsalović, Full Prof. PhD | chairperson |
| 2. Maša Buljac, Asst. Prof. PhD | member |
| 3. Marijo Buzuk, Assoc. Prof. PhD. | supervisor |

Defence date: October 17th, 2023.

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 veljače do listopada 2023. godine, te pod komentorstvom doc. dr. sc. Barbare Burat na Zavodu za elektroanalizu i elektrokemiju, Kemijski fakultet, Sveučilište u Lodzu, Poljska tijekom svibnja 2023. godine.

The master's thesis was conducted at the Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology in Split, under the supervision of Marijo Buzuk, Assoc. Prof. PhD., during the period from February to October 2023. and co-supervised by Barbara Burnat, Asst. Professor, PhD at the Department of Electroanalysis and Electrochemistry, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Poland, in May 2023.

Ovim putem zahvaljujem svojoj obitelji, pogotovo roditeljima i bratu, te svim svojim prijateljima i kolegama koji su bili uz mene kroz moje dugotrajno i mukotrpno studiranje.

Zahvaljujem svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta na uloženom trudu i radu kako bi nama studentima prenijeli što više znanja.

Posebna zahvala mom mentoru izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnoj pomoći, strpljenju i prenesenom znanju prilikom izrade diplomskog rada.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Elektrokemijskim mjerenjima ispitati pojave koje se događaju na modificiranim elektrodama s ugljikovim nanocjevčicama.
2. Kvantitativno ispitati pasivaciju elektrode kada su mjerenja rađena u galnoj kiselini.
3. Utvrditi ključne vrste koje imaju pasivacijsku ulogu.
4. Predložiti metodu i proceduru za poboljšanje reproducibilnosti elektrokemijskog signala.

SAŽETAK

Pasivacija elektrode produktima elektrokemijske reakcije je fenomen koji može u velikoj mjeri utjecati na karakteristike elektrokemijskih senzora. Jedni od najpoznatijih spojeva koji pokazuju ovaj fenomen su fenoli. Zbog mnogih korištenih elektrokemijskih metoda za određivanje fenola, ali i zbog elektrodegradacije fenola u procesima pročišćavanja otpadnih voda, ovaj fenomen zahtjeva pomnije razmatranja u kontekstu pronalaženja metoda kojim bi se radne elektrode očistile od pasivacijskih produkata, čime bi se znatno smanjili troškovi održavanja postrojenja, vrijeme servisiranja postrojenja i produžio vijek trajanja elektroda. U ovom radu, proučeni su elektrokemijski fenomeni koji se javljaju pri oksidaciji galne kiseline na elektrodama modificiranim s ugljikovim nanocjevčicama. Koristeći cikličku voltametriju, prirode pojave, koje se odvijaju u poroznom sloju ugljikovih nanocjevčica, a koji su ključni za pasivaciju elektrode su objašnjeni te je predložen kemijski/elektrokemijski tretman sloja koji uvelike može poboljšati reproducibilnost elektrokemijskog odziva, odnosno smanjiti pasivaciju elektrode.

Ključne riječi: galna kiselina, elektroda od jednozidnih ugljikovih nanocjevčica, pasivacija elektrode, ciklička voltametrija

ABSTRACT

The passivation of electrodes by products of electrochemical reactions is a phenomenon that can significantly affect the characteristics of electrochemical sensors. Some of the most well-known compounds that exhibit this phenomenon are phenols. Due to the widespread use of electrochemical methods for the determination of phenols, as well as the electrodegradation of phenols in wastewater treatment processes, this phenomenon requires careful consideration in the context of finding methods to clean working electrodes from passivation products, thereby reducing the maintenance costs of facilities, downtime for servicing, and extending the lifespan of electrodes. In this study, electrochemical phenomena occurring during the oxidation of gallic acid on electrodes modified with carbon nanotubes were investigated. Using cyclic voltammetry, the nature of the processes occurring in the porous layer of carbon nanotubes, which are crucial for electrode passivation, was explained, and a chemical and electrochemical treatment of the layer was proposed that can significantly improve the reproducibility of the electrochemical response and reduce electrode passivation.

Keywords: gallic acid, single-walled carbon nanotube electrode, cyclic voltammetry, electrode fouling

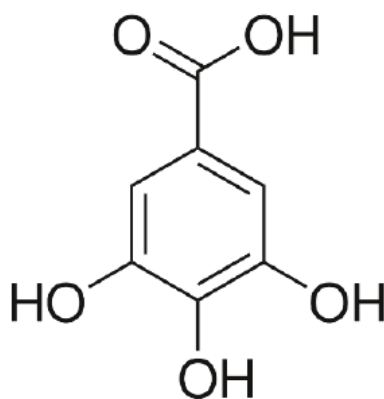
SADRŽAJ

1.	OPĆI DIO.....	1
1.1	GALNA KISELINA	1
1.2	ODREĐIVANJE GALNE KISELINE.....	2
1.3	ELEKTRODA OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA (SWCNT).....	4
1.3.1	Svojstva jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT)	4
1.3.2	Struktura jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT).....	5
1.3.3	Dobivanje i svojstva elektrode od jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT).....	6
1.3.4	Modifikacije elektrode od jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT)	7
1.4	ELEKTROANALITIČKE METODE	7
1.4.1	Ciklička voltometrija (CV)	7
1.4.2	Kronoamperometrija (CA).....	10
1.5	PASIVACIJA ELEKTRODE (<i>FOULING EFFECT</i>).....	11
2.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
2.1.	KEMIKALIJE	14
2.1.1.	Priprava Britton-Robinson pufera (B-R).....	14
2.1.2.	Priprava galne kiseline.....	14
2.1.3.	Priprava otopine NaOH za prilagođavanje pH.....	14
2.1.4.	Priprava otopine NaOH za pripremu elektrode.....	14
2.1.5.	Priprava sumporne kiseline (H ₂ SO ₄)	14
2.1.6.	Priprava SWCNT suspenzije	15
2.1.7.	Priprava ekvimolarne otopine heksacijanoferata	15
2.2.	PROCEDURA CIKLIČKIH VOLTAMETRIJSKIH MJERENJA	15
2.3.	APARATURA I ELEKTRODNI MATERIJAL.....	17
2.3.1.	Uređaj za elektrokemijska mjerenja	17
2.3.2.	Elektrokemijska ćelija	18
2.3.3.	Elektrode	19
2.3.4.	Modifikacija radne elektrode sa SWCNT	20
3.	REZULTATI I RASPRAVA.....	21
4.	POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	42
5.	ZAKLJUČAK.....	43
6.	LITERATURA	44

1. OPĆI DIO

1.1 GALNA KISELINA

Čista galna kiselina ($C_6H_2(OH)_3COOH$) ili 3,4,5-trihidroksibenzojeva kiselina bezbojni je kristalinični organski prah. Molekula galne kiseline je planarna. Između triju hidroksidnih skupina postoje dvije intramolekularne vodikove veze pri čemu su vodikovi atomi tih triju hidroksilnih skupina orijentirani u istom smjeru oko prstena. Navedeni vodikovi atomi formiraju intramolekulske i intermolekulske vodikove veze. Kristalna struktura stabilizirana je svim prisutnim vodikovim vezama. [1]



Slika 1. Struktura galne kiseline

Galna kiselina i njoj strukturno slični spojevi nađeni su u voću, povrću, orašastim plodovima te mnogim drugim biljkama. U prirodi se najčešće nalazi u esterskom obliku. Esteri galne kiseline koriste se u širokom rasponu industrija, kao antioksidansi u hrani, u kozmetici i farmaceutskoj industriji. Privukla je veliku pozornost i u medicini zbog svojih antimikrobnih, antiviralnih i antitumorskih svojstava. Nadalje, galna kiselina posjeduje sposobnost neutralizirati peroksidne radikale te djelovati antioksidativno čak i pri želučanom pH. [1]

Biosinteza galne kiseline sužena je na dva moguća puta. Prvi put uključuje oksidaciju 3-dehidrošikiminske kiseline (DHS) do diketo intermedijera praćenu spontanom aromatizacijom do galne kiseline. Drugi, alternativniji način, objašnjava nastanak galne kiseline dehidratacijom DHS djelovanjem enzima šikimat dehidrogenaze. [2]

Industrijski, galna kiselina dobiva se hidrolizom taninske kiseline uz pomoć sumporne kiseline pri temperaturama između 110°C i 120°C. U tom procesu galna kiselina oslobađa se alkalnom hidrolizom. Zagrijavanjem u prisutnosti sumporne kiseline galna kiselina prelazi u rufigalol, diketon poznat po svom toksičnom djelovanju na uzročnika malarije. [3]

1.2 ODREĐIVANJE GALNE KISELINE

Pri određivanju galne kiseline mogu se primjenjivati razne analitičke metode. Najčešće korištene metode uključuju kromatografiju, spektroskopiju i elektrokemijske metode.

Pod kromatografijom se podrazumijevaju sve metode razdvajanja koje se temelje na različitoj raspodjeli komponenata između dvije faze, jedne nepokretne (stacionarne) i druge pokretne (mobilne). Galna kiselina najčešće se određuje kromatografskim metodama. Moguće ju je odrediti tankoslojnom kromatografijom, plinskom kromatografijom (vrlo često spregnuta sa masenom spektrometrijom), a najčešće se koristi tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti. [4,5]

Spektroskopija je znanstvena djelatnost koja uz pomoć apsorpcije, emisije ili rasipanja elektromagnetskog zračenja na atomima, molekulama ili ionima, kvantitativno i kvalitativno ispituje materiju i fizikalne procese. Svaki atom, molekula ili ion ima karakterističan sustav energijskih stanja ovisno o njihovim sastavu i strukturi. Interakcijom zračenja s tvari dolazi do prijelaza između energijskih stanja atoma ili molekula; može doći do apsorpcije, emisije ili fluorescencije. Galna kiselina ima maksimum apsorpcije pri valnoj duljini od 272,5 nm. Ovakav apsorpcijski maksimum može se pripisati sumi apsorpcija glavne kromoforne skupine (benzoični klaster) i triju hidroksidnih supstituentata čija bi teroretski izračunata maksimalna apsorpcija trebala biti pri 269 nm. Naravno, moguća su neznatna odstupanja od te vrijednosti [5]. UV-VIS spektroskopija koristi se za određivanje ukupnih fenola pri čemu se galna kiselina koristi kao standard, a rezultat se izražava u njenim ekvivalentima.

Elektrokemija je grana kemije koja proučava međuodnos električnih i kemijskih utjecaja. Proučava kemijske promjene uzrokovane ili prolaskom električne struje

kroz sustav ili nastankom električne energije kao rezultata kemijskih reakcija. Ove reakcije događaju se unutar elektrokemijske ćelije koja je sastavljena od najmanje dvije elektrode (indikatorske, koja daje odziv na traženi analit te referentne koja ima stalan potencijal) i otopine elektrolita. Signal odziva dobiva se kao posljedica odvijanja kemijske reakcije na radnoj elektrodi, a u direktnoj je vezi ili sa signalom pobude ili prisutnošću određene kemijske vrste u otopini. [6]

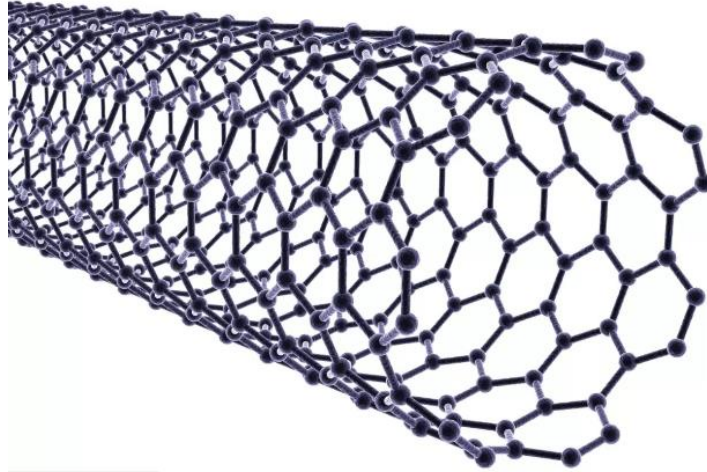
Jedan od najbitnijih faktora za učinkovito i točno mjerenje je odabrana elektroda čiji izbor ponajviše ovisi o redoks potencijalu ispitivane tvari te pozadinskoj struji u području potencijala odabranog za mjerenje. Pri odabiru elektrode u obzir treba uzeti i dostupnost, toksičnost, električnu provodnost, dostupan raspon potencijala te mehanička svojstva. [7]

Galna kiselina se zbog svojih antioksidacijskih tj. redukcijskih svojstava može odrediti elektrokemijskim metodama. Velika prednost ovih metoda je njihova jednostavnost, točnost, brzina, selektivnost, niska cijena, mogućnost minijaturizacije itd. Međutim kod fenola javlja se problematika onečišćenja elektrode (pasivacija) što može smanjiti senzorski signal i dovesti do netočnosti rezultata. [8]

Za određivanje galne kiseline koristi se nekoliko različitih elektrokemijskih senzora na bazi ugljika. Među njih spadaju elektroda od modificiranog staklastog ugljika, elektrode od nanomaterijala na bazi ugljika, modificirane sitotiskane elektrode te modificirane elektrode od ugljikove paste. [9]

1.3 ELEKTRODA OD JEDNOZIDNIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA (SWCNT)

1.3.1 Svojstva jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT)

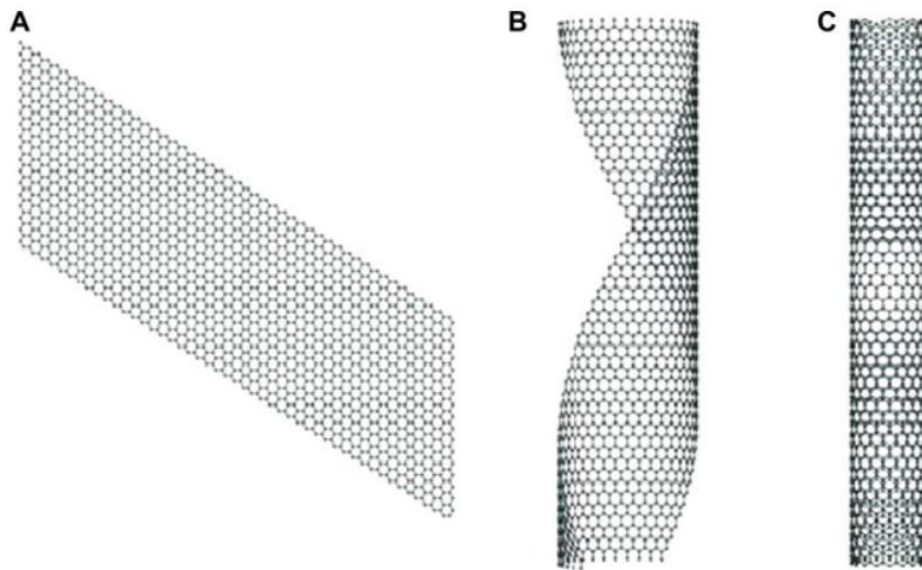


Slika 2. Građa SWCNT

Ugljikove nanocjevčice jednostrukih stjenki (SWCNT) posjeduju nadmoćna elektronička svojstva te imaju veliki potencijal za buduću nanoelektroničku primjenu. Posebna svojstva koja SWCNT posjeduju u direktnoj su vezi s njihovom strukturom i kiralnošću [10]. Imaju izuzetna mehanička, električna, optička i termička svojstva. Pojedinačne SWCNT su znatno čvršće od čelika, s vlačnom čvrstoćom i do sto puta većom od one za čelik. Bolji su vodiči struje i od bakra i od zlata, a korištene kao poluvodiči omogućuju bolju mobilnost elektrona nego silicij. SWCNT imaju specifičnu optičku apsorpciju i fluorescentni odziv pri čemu svaka kiralnost pokazuje svoj karakterističan apsorpcijski i fluorescentni spektar. Općenito, prevlake formirane sa SWCNT su izrazito transparentne u vidljivom i infracrvenom području spektra. Toplinska vodljivost SWCNT pri sobnoj temperaturi usporediva je s onom dijamanta za kojeg se smatra da ima najveću izmjerenu toplinsku vodljivost od svih poznatih materijala pri navedenoj temperaturi. [11]

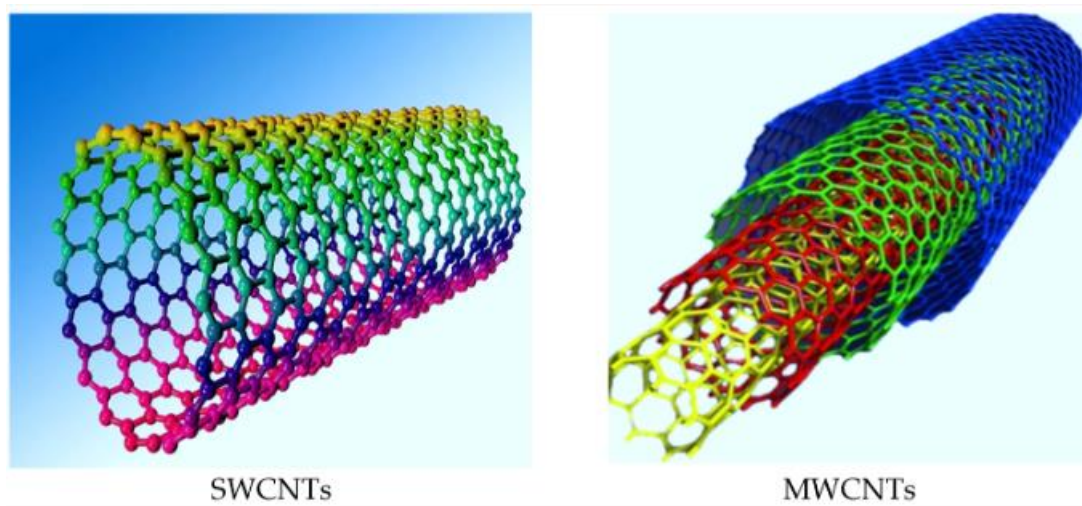
1.3.2 Struktura jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT)

Ugljikove nanocjevčice su alotropska modifikacija ugljika nanometarskog promjera i mikrometarske duljine pri čemu omjer duljine i promjera prelazi tisuću. Unutar strukture atomi su raspoređeni u šesterokute, isto kao i u grafitu. Struktura ugljikovih nanocjevčica sastoji se od uvijene cilindrične grafitne plohe (zване grafen) smotane u bešavni cilindar promjera reda veličine nanometra. Grafitnu plohu moguće je smotati na više načina pri čemu nastaju različiti tipovi ugljikovih nanocjevčica.



Slika 3. (A) Ravna grafitna ploha; (B) Djelomično smotana grafitna ploha; (C) SWCNT

Za ugljikove nanocjevčice može se smatrati da su jednodimenzionalne s obzirom na omjer njihove duljine i promjera. Najbitnije strukture su SWCNT i MWCNT (višezidne ugljikove nanocjevčice). SWCNT predstavlja strukturu cilindra u kojoj je namotana samo jedna grafitna ploha dok MWCNT sadrži više koncentrično namotanih grafitnih ploha. Unutar SWCNT postoje dva zasebna područja s različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Prvo područje odnosi se na bočnu stjenku cjevčica, a drugi na same završetke cjevčica. [12]



Slika 4. Razlika u građi između SWCNT i MWCNT

SWCNT vrlo su bitna inačica ugljikovih nanocjevčica jer za razliku od ostalih varijanti pokazuju bitna električna svojstva te su izuzetni vodiči. Proizvodnja je izuzetno skupa te je pronalazak jeftinijih načina proizvodnje ključan za budućnost ugljikove nanotehnologije.

Hibridizacija ugljikovih atoma u ugljikovim nanocjevčicama je sp^2 i sastoje se od rešetke nalik pčelinjim sačama gdje je svaki ugljikov atom povezan s trima susjednim ugljikovim atomima. [11]

1.3.3 Dobivanje i svojstva elektrode od jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT)

Ugljikove nanocjevčice najčešće se dobivaju trima tehnikama: lučnim pražnjenjem (*arc discharge*), laserskom ablacijom (*laser ablation*) te kemijskim taloženjem para (*chemical vapor deposition - CVD*). [12]

Većina elektroda za elektrokemijsko ispitivanje, a koje su obložene jednozidnim ugljikovim nanocjevčicama proizvodi se taloženjem SWCNT-a raspršenih u suspenzijama na vodljive čvrste podloge. Koriste se razne metode kao što su modificiranje sloj po sloj, modificiranje poboljšano električnim poljem, modificiranje poboljšano magnetskim poljem te modificiranje površine elektroda kapanjem suspenzije SWCNT-a. Međutim, ovim metodama jako je teško dobiti ravnomjeran

SWCNT sloj zbog udruživanja između pojedinačnih SWCNT. Samostalne i visoko provodne SWCNT filmove moguće je dobiti kemijskim taloženjem para (CVD). [13]

Elektrode na bazi ugljika koriste se u elektroanalitici zbog niske cijene, širokog raspona potencijala, kemijske inertnosti te prikladnosti za razne kvantitativne i kvalitativne metode.

1.3.4 Modifikacije elektrode od jednozidnih ugljikovih nanocjevčica (SWCNT)

Savršene jednozidne ugljikove nanocjevčice postoje samo u teoriji, njihova savršena sp^2 struktura uvijek sadrži različite vrste defekata. Mjesta defekata imaju veliku reaktivnost te se kemijske reakcije preferiraju na tim mjestima. Sami završetci cjevčica reaktivniji su u usporedbi s bočnim zidovima. [14]

Ugljikove nanocjevčice moguće je modificirati uz korištenje različitih kemijskih reakcija. Postoje dva načina modificiranja: kovalentno (molekule vezane za nanocjevčice) i nekovalentno (molekule se vežu za bočnu stjenku nanocjevčice van der Waalovim silama). [15]

1.4 ELEKTROANALITIČKE METODE

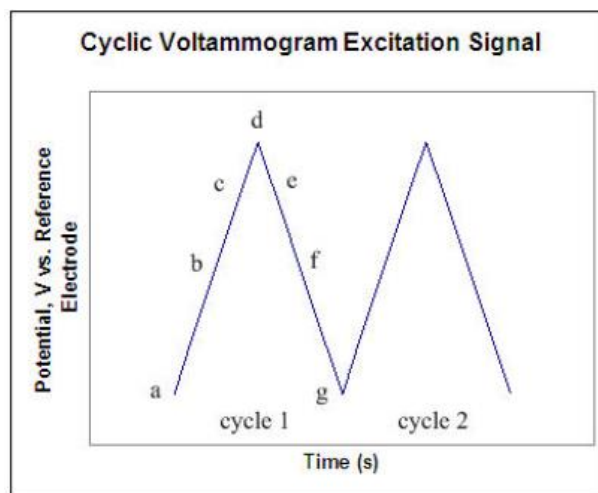
Elektroanalitičke metode su metode u analitičkoj kemiji kojima se mjereći potencijal ili jakost struje određuje analit unutar elektrokemijske ćelije. Mogu se podijeliti u četiri osnovne kategorije: potenciometrija, amperometrija, kulometrija, i voltometrija.

1.4.1 Ciklička voltometrija (CV)

Ciklička voltometrija je zbog jednostavnosti mjerenja jedna od najčešće korištenih elektrokemijskih tehnika. Ciklički voltamogram omogućava duboko razumijevanje reakcija u blizini površine elektrode te reaktivnosti kemijski aktivnih vrsta. Zahvaljujući tome ciklička voltometrija koristi se za razumijevanje početnih istraživanja graničnog sloja, karakteristika elektroda te praćenje tijeka reakcije. [16]

Ciklička voltometrija (CV) mjeri struju koja se razvija unutar elektrokemijske ćelije pod uvjetom da je napon veći od onog kojeg predviđa Nernstova jednačina. CV izvodi se na način da se kontinuirano mijenja potencijal radne elektrode te mjeri rezultirajuća struja.

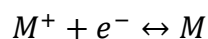
Referentna elektroda održava konstantan potencijal dok se potencijal radne elektrode mjeri u odnosu na referentnu. Signal pobude proizveden je rezultirajućim primijenjenim potencijalom. Na Slici 5. možemo vidjeti kako u skeniranju prema naprijed, potencijal prvo skenira negativno, počevši od višeg potencijala (a) prema nižem potencijalu (d). Sklopni potencijali su ekstremni potencijali (d) i pri tim potencijalima napon je dovoljno visok da izazove oksidaciju ili redukciju analita. Od (d) do (g) odvija se obrnuto skeniranje, gdje se potencijal skenira pozitivno.

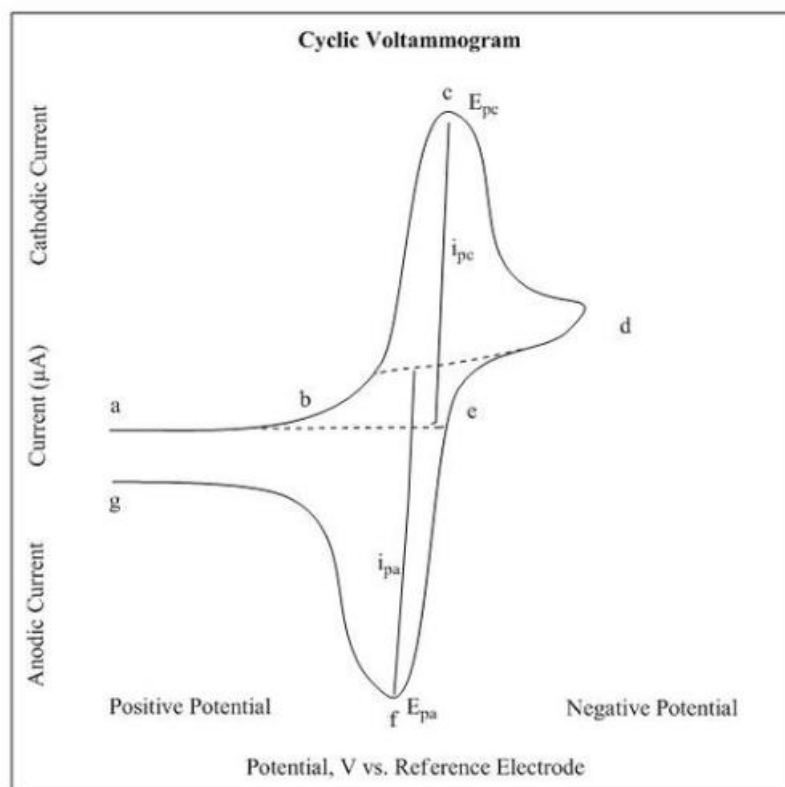


Slika 5. Prikaz cikličkog voltamograma na kojem se odvija redukcija od (a) do (d) te oksidacija od (d) do (g)

Međutim, ne prolaze svi analiti prvo oksidaciju pa redukciju. Kod analita koji prolaze prvo redukciju prvi potencijal bio bi pozitivan. Ciklus se može ponavljati, a brzina skeniranja može varirati. Nagib pobudnog signala odgovara brzini skeniranja.

Ciklički voltamogram je grafički prikaz odziva cikličke voltametrije. Dobiva se mjerenjem struje na radnoj elektrodi za vrijeme skeniranja potencijala. Slika 6. prikazuje ciklički voltamogram nastao kao rezultat redukcije i oksidacije jednoga elektrona.





Slika 6. Ciklički voltamogram

Na slici 6. redukcijski proces odvija se od početnog potencijala (a) do sklopnog potencijala (d). U ovom području potencijal se skenira negativno kako bi uzrokovao redukciju. Rezultirajuća struja naziva se katodnom strujom, a njena vršna struja se može odrediti kao što je prikazano na Slici 6. Odgovarajući vršni potencijal pojavljuje se pri (c) te se naziva katodni vršni potencijal (E_{pc}). Katodni vršni potencijal postignut je kada je sav supstrat na površini elektrode reduciran. Nakon što je sklopni potencijal postignut (d), potencijal se skenira pozitivno od (d) do (g). To rezultira anodnom strujom, a njena vršna struja se može odrediti kao što je prikazano na Slici 6. Vršni potencijal u (f) naziva se anodni vršni potencijal (E_{pa}), a postignut je kada je sav supstrat na površini elektrode oksidiran. [17]

Sustav za provođenje cikličke voltametrije sastoji se od elektrolitičke ćelije, potenciostata, pretvornika struje u napon te sustava za prikupljanje podataka. Elektrolitička ćelija sastoji se od radne elektrode, referentne elektrode, protuelektrode te elektrolitne otopine. Potencijal radne elektrode ovisan je linearno o vremenu, dok referentna elektroda održava stalan potencijal. Protuelektroda provodi struju od izvora

signala do radne elektrode. Elektrolitna otopina potrebna je kako bi osigurala izvor elektrona za vrijeme trajanja oksidacije i redukcije. Potenciostat je elektronički uređaj koji koristi istosmjernu struju kao izvor energije za proizvodnju potencijala koji može biti održavan i točno određen pritom dopuštajući malim strujama da se uvuku u sustav bez promjene napona. Upravo potenciostat na radnu elektrodu postavlja točno određeni napon. Pretvornik struje u napon mjeri rezultirajuću struju dok sustav za prikupljanje podataka daje rezultirajući voltamogram. [18]

1.4.2 Kronoamperometrija (CA)

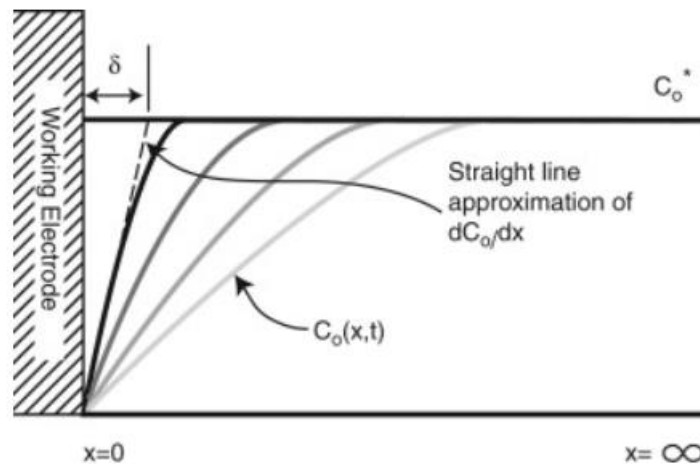
Kronoamperometrija jedna je od najjednostavnijih i najčešće korištenih voltametrijskih metoda. Kod kronoamperometrije primjenjuje se jedan naponski korak u vremenu t_0 , a potom se mjeri struja kao rezultat primijenjenog potencijala.

Razmotrimo jednostavnu elektrokemijsku ćeliju koja se sastoji od radne elektrode, protuelektrode i otopine koja sadrži samo oksidirani oblik analita O , koncentracije C^*_0 . Početni primijenjeni napon između radne i protuelektrode ne omogućava odvijanje elektrokemijske reakcije na površini radne elektrode te protok elektrona unutar ćelije. U vremenu t_0 , primijenjeni potencijal podiže se na novi napon, E_a , koji je negativniji od početnog primijenjenog napona E^0 što uzrokuje da skoro sav analit O bude momentalno reduciran u R . Taj napon mora biti dovoljan da zaostatak O koji difundira na površinu elektrode odmah bude reduciran, a krajnja koncentracija O svedena na nulu. Nakon određenog vremena, t_s , primijenjeni potencijal vraća se na napon koji omogućava da se sav R na površini elektrode oksidira natrag u O , a eksperiment je time završen.

Ako je elektroda mnogo veća od molekula O i ako je volumen otopine velik u usporedbi s izloženom površinom elektrode tada će jednodimenzionalno rješenje biti dovoljno, a koncentracijski profil $C_0(x,t)$ u otopini za vrijeme primjenjivanja napona E_a aproksimirat će niz krivulja na Slici 7.

Za vrijeme trajanja eksperimenta, koncentracija O na površini elektrode, $C_0(0,t)$, teži u nulu, dok koncentracija O u masi otopine, $C_0(\infty,t)$ odgovara početnoj koncentraciji C^*_0 . Neizreagirani O difundira niz koncentracijski gradijent sve do površine elektrode gdje prima elektron. Kako vrijeme prolazi, područje potrošenog O prodire sve dublje

u otopinu. Debljina tog područja iscrpljenosti proporcionalna je koeficijentu difuzije, D . [19]



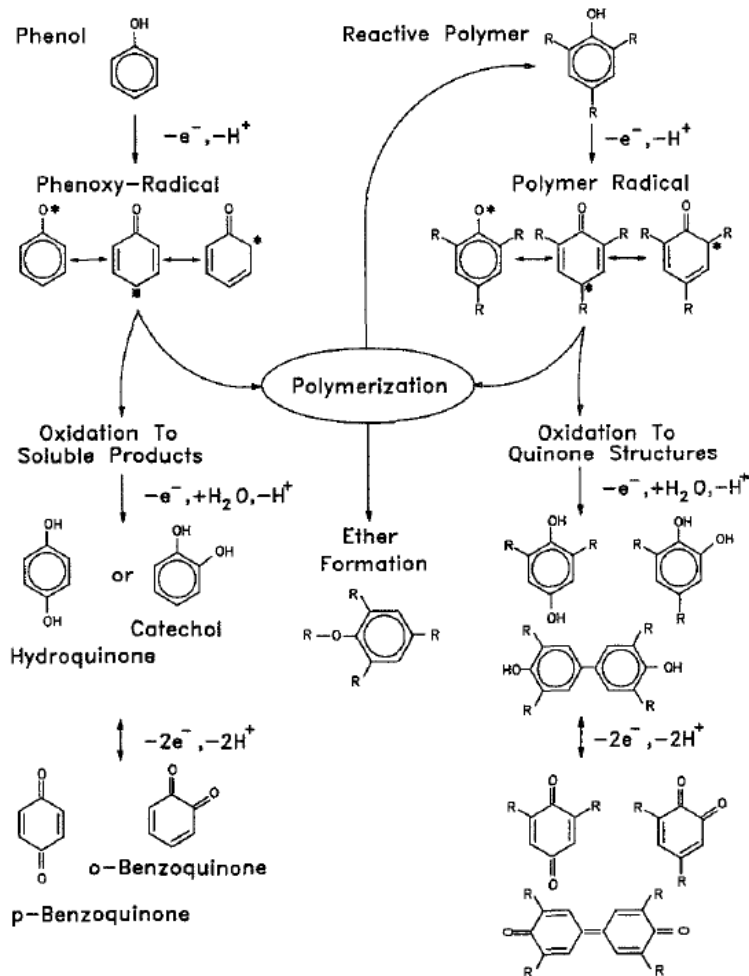
Slika 7. Koncentracijski profil O u različitim vremenskim trenucima nakon primjenjivanja E_a

1.5 PASIVACIJA ELEKTRODE (*FOULING EFFECT*)

Pasivacija elektrode je fenomen koji može u velikoj mjeri utjecati na karakteristike tehnike ili senzora kao što su osjetljivost, granica detekcije, reproducibilnost i pouzdanost. Najčešće uključuje elektrokemijsku pasivaciju površine elektrode. Prisutnost tog sloja sprječava direktni kontakt između analita i površine elektrode te s tim onemogućava prijenos elektrona. Neki od spojeva koji pokazuju ovaj fenomen su proteini, fenoli, aminokiseline, neurotransmiteri i druge biološke molekule. [20]

Fenolni spojevi, kao što su fenol, krezol i galna kiselina, veoma su bitni u kemijskoj industriji, ali su isto tako veliki zagađivači atmosfere, vodnih sustava i prehrambenih proizvoda. Stoga, pouzdano i učinkovito određivanje i zbrinjavanje fenolnih spojeva od velike je važnosti i odavno je predmet istraživanja. Elektrokemijska oksidacija idealna je za određivanje i zbrinjavanje fenola jer se većina fenolnih spojeva može lako oksidirati unutar elektrokemijske ćelije, ali pasivacija elektrode može onemogućiti ovu reakciju. [21]

Pri oksidaciji fenola nastali sloj rezultat je formiranja organskih smola preko procesa elektropolimerizacije fenola što je vidljivo na Slici 8.



Slika 8. Reakcijski put fenola gdje R predstavlja vodik ili susjedni prsten u strukturi

Kao što je prikazano na Slici 8. fenol se oksidira u radikal koji nadalje može biti oksidiran do kinona ili može formirati razne dimerne produkte. Takve sparene fenolne jedinice imaju niži oksidacijski potencijal od fenola i spremne su oksidirati se u radikale. I fenol i polimerni radikali mogu proći reakcije sprežavanja te formirati ili nove dimere ili se adirati na postojeće polimerne lance ili unakrsno povezivati polimerne lance. Neke od tih reakcija mogu rezultirati nastankom veza nalik eterskim te tvoriti strukture manje reaktivnosti od fenola. Polimerni radikali, kao i fenolni radikali, mogu biti oksidirani do struktura nalik hidrokinonu i benzokinonu. Daljnja oksidacija etera, benzokinona i benzokinonskih struktura je spora jer oni jako teško oslobađaju proton. Ovako nastale organske smole karakterizirane su niskom fizičkom propusnošću te jakim adhezijom na površinu elektrode. [22]

Razni površinski tretmani i modifikacije korištene su u svrhu redukcije ili izbjegavanja pojave ovog efekta na način da se spriječi apsorpcija polimernih spojeva na samu površinu elektrode [23]. Većina protupasivacijskih tehnika temelji se na stvaranju zaštitnog sloja na površini elektrode tako da pasivacijsko sredstvo ne može uopće doći do površine elektrode. Iako su te tehnike veoma učinkovite, nisu adekvatne za sustave u kojima je sami analit ili produkti njegove elektrokemijske promjene pasivacijsko sredstvo. U takvim slučajevima potrebno je koristiti druge tehnike kao što su modifikacija površine elektrode i elektrokemijska aktivacija. [20]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. KEMIKALIJE

2.1.1. Priprava Britton-Robinsson pufera (B-R)

Kako bi pripravili Britton-Robinsson pufer ($c=0,1\text{M}$; $pH=3,6$; $V=1\text{L}$) potrebno je otopiti 6,2 g borne kiseline, 5,7 mL koncentrirane octene kiseline ($w=99,8\%$) te 6,3 mL koncentrirane fosforne kiseline ($w=85\%$) u destiliranoj vodi do konačnog volumena od 1 L. pH pripravljene otopine iznosio je 1,8, a željeni pH podešen je dodatkom otopine NaOH uz konstantno mjerenje vrijednosti pH-metrom.

2.1.2. Priprava galne kiseline

Kako bi pripravili galnu kiselinu koncentracije $c=0,05\text{ M}$ u kivetu od 50 mL potrebno je izvagati je 0,43 g galne kiseline te otopiti u destiliranoj vodi i nadopuniti vodom do konačnog volumena od 50 mL.

2.1.3. Priprava otopine NaOH za prilagođavanje pH

Kako bi pripravili otopinu NaOH potrebno je izvagati 30 g NaOH i otopiti u 100 mL vode.

2.1.4. Priprava otopine NaOH za pripremu elektrode

Kako bi pripravili otopinu NaOH koncentracije $c=0,2\text{ M}$ potrebno je izvagati 8 g NaOH i otopiti u 1 L vodovodne vode.

2.1.5. Priprava sumporne kiseline (H_2SO_4)

Kako bi pripravili sumpornu kiselinu koncentracije $c=0,5\text{ M}$ potrebno je dodati 13,9 mL 96% H_2SO_4 i nadopuniti vodom do konačnog volumena od 0,5 L.

2.1.6. Priprava SWCNT suspenzije

Kako bi pripravili SWCNT suspenziju koncentracije $c=0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ i krajnjeg volumena $V=10 \text{ mL}$ potrebno je 5 mg SWCNT dodati u 10 mL dimetilformaldehida (DMF), te pripravljenu smjesu tretirati 2 sata u ultrazvučnoj kupelji, sve dok ne dobijemo homogenu suspenziju.

2.1.7. Priprava ekvimolarne otopine heksacijanoferata

Otopljeno je 0,0422 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times 3\text{H}_2\text{O}$, 0,0329 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i 0,75 g KCl vodom u odmjernoj tikvici od 0,1 L. Ovakva otopina imala je koncentraciju $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ od 1M, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ od 1 M i KCl-a od 1M.

2.2. PROCEDURA CIKLIČKIH VOLTAMETRIJSKIH MJERENJA

METODA	UVJETI	OTOPINA	NAMJENA
CV*	-0,2 do 1,2V; 100 mV s ⁻¹ ; 5 krugova;	0.5 H ₂ SO ₄	Čišćenje elektrode
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 3 kruga;	bez galne kiseline, samo u pufer otopini	
CA*	na potencijalu Cotrella na $1 \times 10^{-3}\text{M}$ <i>*vrijednost iz preliminarnih mjerenja</i>	bez galne kiseline, samo u pufer otopini	CA poslije CV
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 3 kruga;	bez galne kiseline, samo u pufer otopini	

dodati 20 μL za 1×10^{-5} M			
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug;	1×10^{-5} M	Istovjetnost sa CA poslije CV
dodati 200 μL za 1×10^{-4} M			
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug;	samo u pufer otopini	Istovjetnost koncentracijskog profila
CA1	na potencijalu Cotrella na 1×10^{-3} M	1×10^{-4} M	CA poslije CV
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug;	1×10^{-4} M	Istovjetnost koncentracijskog profila
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug;	1×10^{-4} M	Istovjetnost koncentracijskog profila
CA2	na potencijalu Cotrella na 1×10^{-3} M	1×10^{-4} M	Provjera identičnosti CA1
dodati 200 μL za 2×10^{-4} M			
CA	na potencijalu Cotrella na 1×10^{-3} M	2×10^{-4} M	CA poslije CV
dodati 400 μL za 4×10^{-4} M			
CA	na potencijalu Cotrella na 1×10^{-3} M	4×10^{-4} M	CA poslije CV

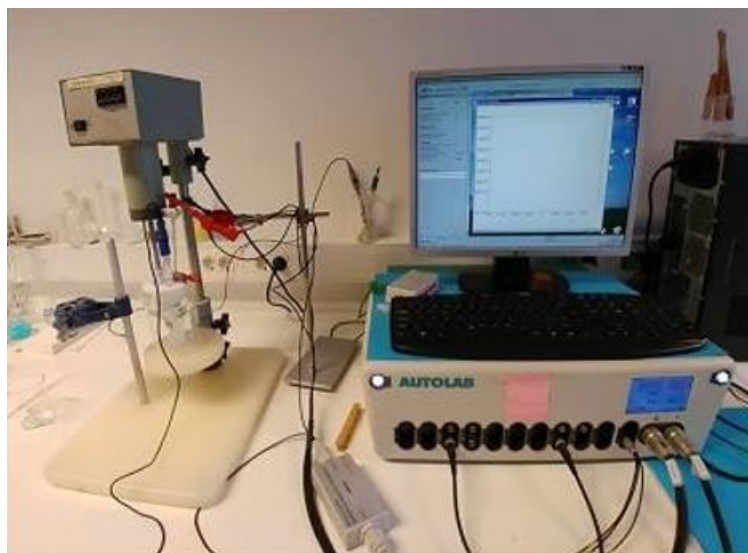
dodati 600 μL za 7×10^{-4} M			
CA	na potencijalu Cotrella na 1×10^{-3} M	7×10^{-4} M	CA poslije CV
dodati 600 μL za 1×10^{-3} M			
CA	na potencijalu Cotrella na 1×10^{-3} M	1×10^{-3} M	CA poslije CV
CV	-0,2 do 0,9 V; 50 mV s ⁻¹ ; 1 krug;	samo u pufer otopini	Provjera potencijala Cotrella
CV* ciklička voltometrija CA* kronoamperometrija			

2.3. APARATURA I ELEKTRODNI MATERIJAL

2.3.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na potenciostatu (Autolab PGSTAT 302N) koji je spojen na osobno računalo (PC), kojim se upravlja GPES 4,9 Softwareom (Evo Chemie) (Slika 8.). Sva mjerenja provedena su sa brzinom posmika od 100 mV s⁻¹ (ako nije drugačije naglašeno), u području potencijala od -0,5 do 1,0 V.

Homogenost otopine osigurana je korištenjem magnetnog miješala.



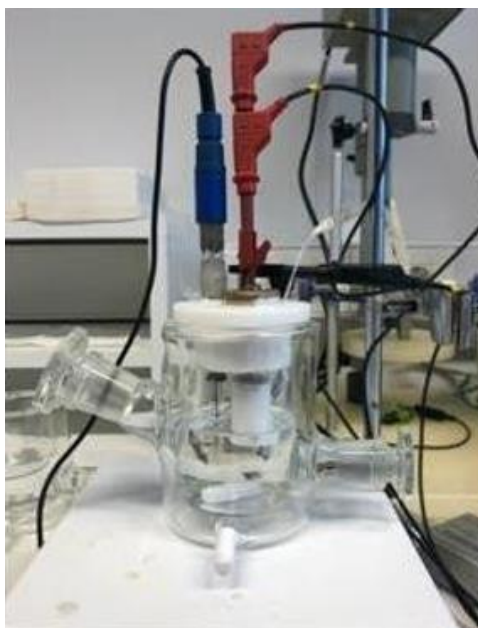
Slika 9. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

2.3.2. Elektrokemijska ćelija

Pri elektrokemijskim mjerenjima korištena je staklena elektrokemijska ćelija.

Ćelija je prije svakog mjerenja pripremljena na sljedeći način:

1. Uklanjanje nečistoća ili ostataka iz prethodnog mjerenja vrši se ispiranjem koncentriranom dušičnom kiselinom
2. Ispiranje vodovodnom vodom
3. Ispiranje destiliranom vodom
4. Ispiranje etanolom
5. Ponovno ispiranje destiliranom vodom



Slika 10. Elektrokemijska ćelija

2.3.3. Elektrode

GCE elektroda pripremljena je prije prvog mjerenja na sljedeći način:

1. mehanička priprema:
 - brušenjem papirima finoće 1200, 2000 i metalografski kako su redom navedeni (prije brušenja papir se namoči vodom, a brusi se na mekanoj podlozi)
 - poliranje se vrši pastom od aluminijevog (III) oksida veličine čestica $1\ \mu\text{m}$, a potom $0,05\ \mu\text{m}$
2. elektrokemijska priprema:
 - ciklizacijom (10 ciklusa) 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

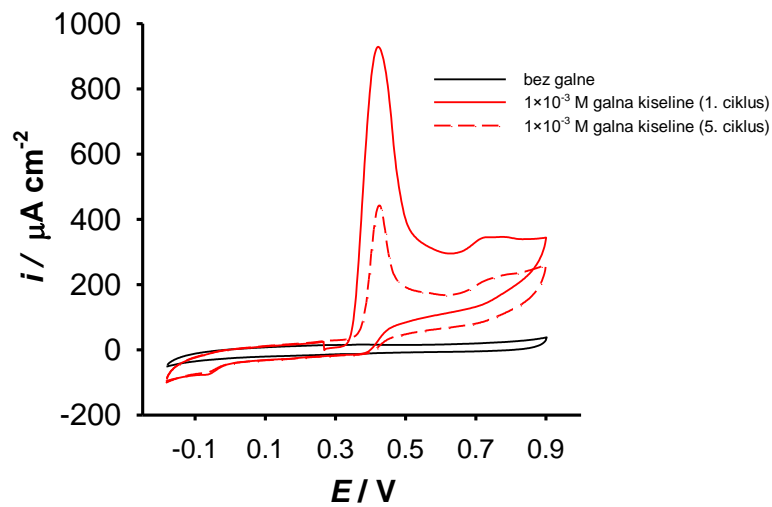
Kao referentna elektroda korištena je elektroda srebro/srebrov-klorid (Ag/AgCl) koja je prije svakog mjerenja isprana prvo vodovodnom vodom, a potom destiliranom vodom.

Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena koncentriranom dušičnom kiselinom, a potom isprana prvo vodovodnom, a zatim destiliranom vodom.

2.3.4. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT

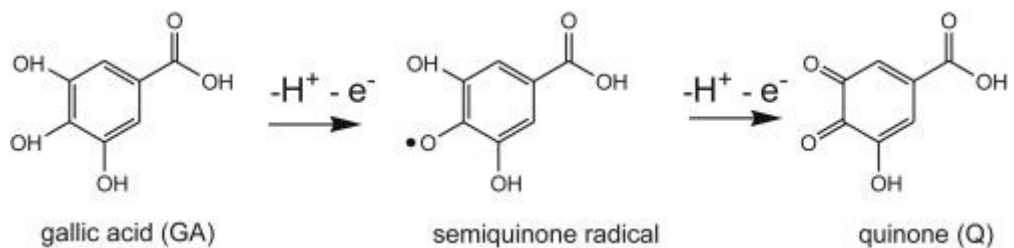
Na prethodno mehanički i elektrokemijski pripremljenu GCE elektrodu nanoseno je 1,5 μL suspenzije SWCNT, te je elektroda sušena 30 minuta u sušioniku na temperaturi od 50°C . Nakon nanošenja suspenzije i sušenja, elektroda je ciklizirana u 0,5 M H_2SO_4 (deset ciklusa) u području potencijala od -0,2 do +1,2 V te zatim u pufer otopini pri identičnim uvjetima.

3. REZULTATI I RASPRAVA



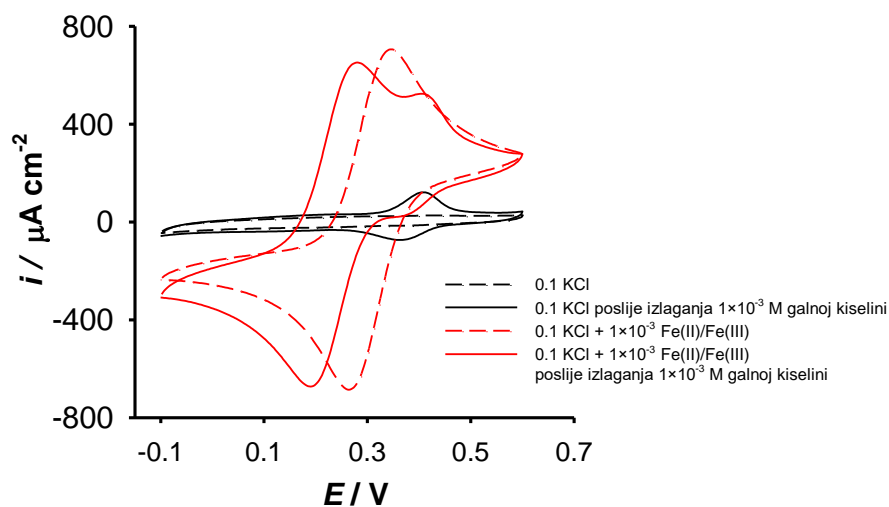
Slika 11. Ciklički voltamogrami (CV) snimljeni u Britton-Robinson puferu (pH 3.6, $c = 0,1 \text{ M}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) bez i u prisutnosti galne kiseline.

Prikazani ciklički voltamogrami (CV) u prisutnosti galne kiseline otkrivaju postojanje dva anodna pika. Prvi, na oko 0,45 V se pripisuje prvom stupnju oksidacije galne kiseline, gdje nastaje stabilni radikal, dok se drugi, manje izraženi pik odnosi na oksidaciju proizašlog radikala (Slika 12.).

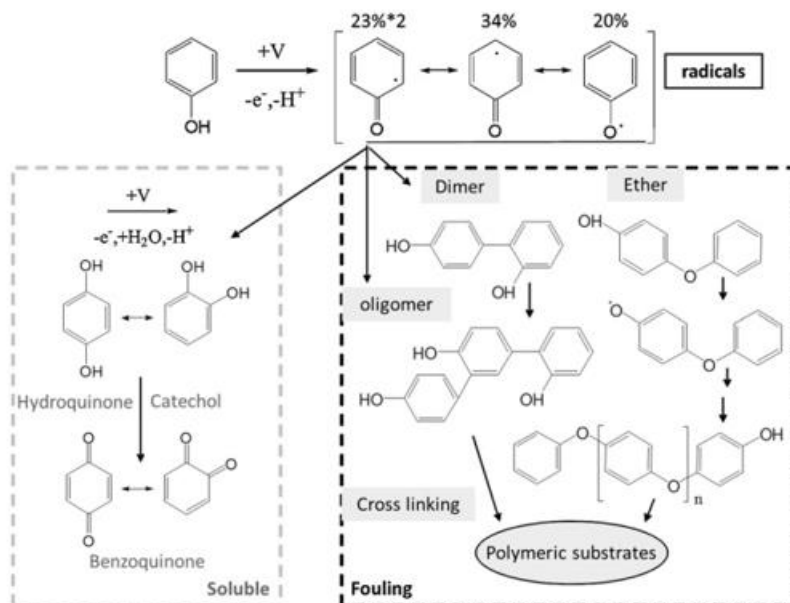


Slika 12. Oksidacija galne kiseline

Budući se radi o "ireverzibilnim" reakcijama to izostaju jasno definirani katodni pikovi.



Slika 13. CV (5. ciklusi) snimljeni u različitim otopinama nakon izlaganja elektrode galnoj kiselini. CV su snimljeni pri 100 mV s^{-1} . Elektroda je nakon opterećenja tretirana s vodom uz miješanje (1 min).



Slika 14. Shematski prikaz kemijske reakcije koja se odvija pri oksidaciji fenola

Budući je dobro poznat fenomen nastanka raznih polimernih spojeva, a koji se javlja tijekom oksidacije fenola, koji blokiraju aktivne centre elektrode to se ovaj efekt pokušao ispitati snimanjem cikličkih voltamograma u ekvimolarnoj otopini Fe(II) / Fe (III) u 0,1

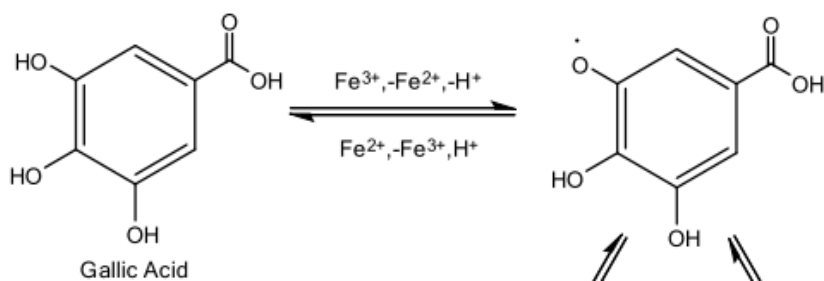
M KCl (do anodne granice 0,6 V). Na Slici 13., prikazani su CV elektrode snimljeni sa "opterećenjem" galnom kiselinom i bez njega.

Elektroda se "opteretila" galnom kiselinom na način da je bila ciklizirana u 1×10^{-3} M galne kiseline u 0,1 M Britton-Robinson (B-R) puferu, nakon čega je slijedilo snimanje kronoamperograma (CA) u istoj otopini na potencijalu od 0,41 V (potencijal kinetičkog dijela prvog pika u voltamogramima prikazanim na Slici 11.). Pod pojmom "opterećenje" se podrazumijeva zagađenost elektrode bilo produktima oksidacije galne kiseline, uključujući i stvaranje polimernih filmova, bilo apsorpcija same galne kiseline u poroznom sloju SWCNT-a.

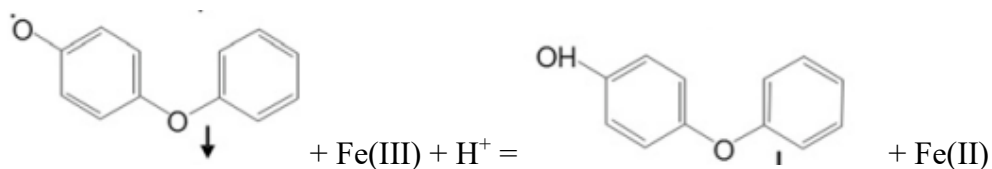
Na Slici 13. je vidljiv katodni pomak osnovnih strujnih pikova, koje pripisujemo oksidaciji heksacijanoferata, kada je elektroda "opterećena". Ovo je iznenađujuće u kontekstu spomenutog u uvodu, da kod "opterećenja" elektrode dolazi do blokade elektroaktivnih centara. Nadalje, nije primjetna velika razlika u visini samih strujnih pikova. Nešto je veća razlika u udaljenosti strujnih pikova kada je elektroda "opterećena" (70 mV za čistu te 90 mV za "onečišćenu").

Pomak ka katodnim potencijalima, kako anodnog, a tako i katodnog pika, sugerira da nastalo "onečišćenje" ima (elektro)katalitički efekt na reakciju oksidacije heksacijanoferata, odnosno da se oksidacija željezovog (II) heksacijanoferata odvija preko "onečišćenja". S obzirom da nastali oligomeri (i/ili dimeri), prema svojoj strukturi nemaju mogućnost da djeluju kao oksidacijska sredstva, to se ovaj elektrokatalitički fenomen može tumačiti na više načina.

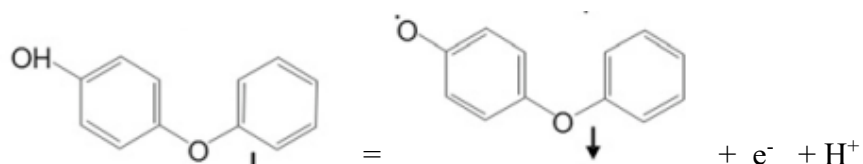
Fenomen se može pripisati kemijskom katalitičkom djelovanju jednog od nastalih radikala: ovaj mehanizam se zasniva na kemijskoj reakciji:



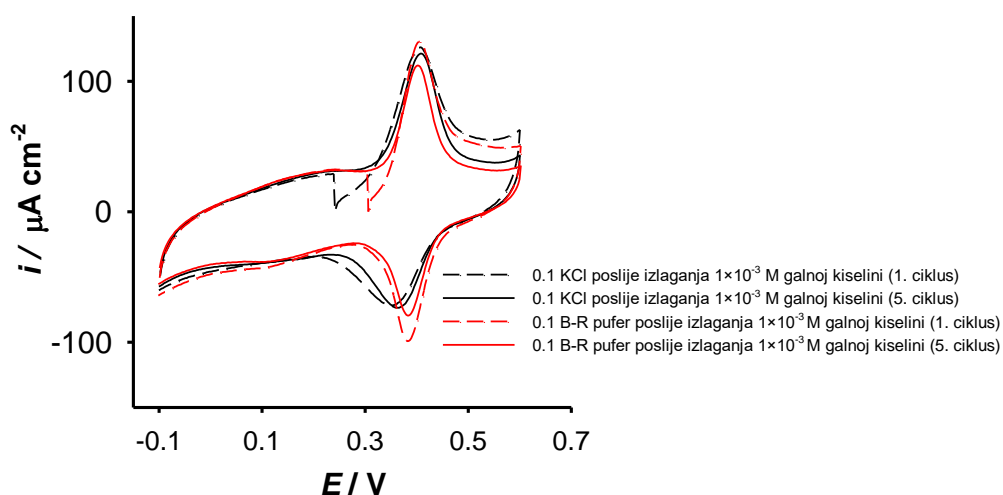
Slika 15. Katalitičko djelovanje jednog od nastalih radikala



Slika 17. Elektrokemijska reakcija heksacijanoferata na polimernom sloju



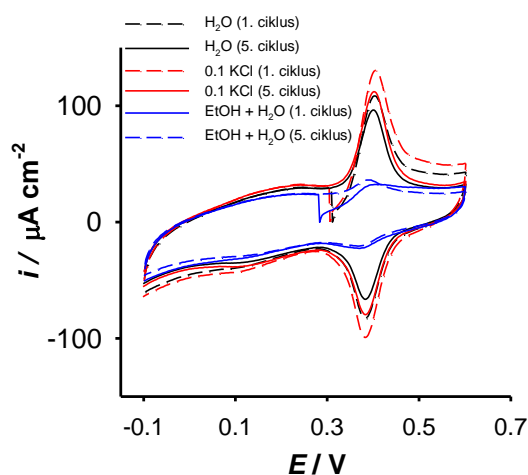
Slika 18. Elektrokatalitičko djelovanje "radikala" (etera)



Slika 19. CV snimljeni u različitim otopinama (100 mV s^{-1}) nakon izlaganja galnoj kiselini. Elektroda je nakon opterećenja tretirana sa vodom uz miješanje (1 minutu).

Budući je utvrđeno da se radi se o reverzibilnoj elektrokemijskoj reakciji u sloju, to je ispitivan i utjecaj broja ciklusa na ovaj elektrokemijski signal. Zbog toga što se osnovno mjerenje izvodi u B-R puferu, ovdje je ispitan i utjecaj pufera na ovaj signal.

Kao što je je i vidljivo, reverzibilniji sustav se uočava za B-R pufer nego za otopinu kalijevog klorida. Ova razlika je posljedica utjecaja osnovnog elektrolita na katodni strujni pik. Nadalje, razlika u strujnim pikovima u ovisnosti o broju ciklusa je manja za otopinu KCl-a.



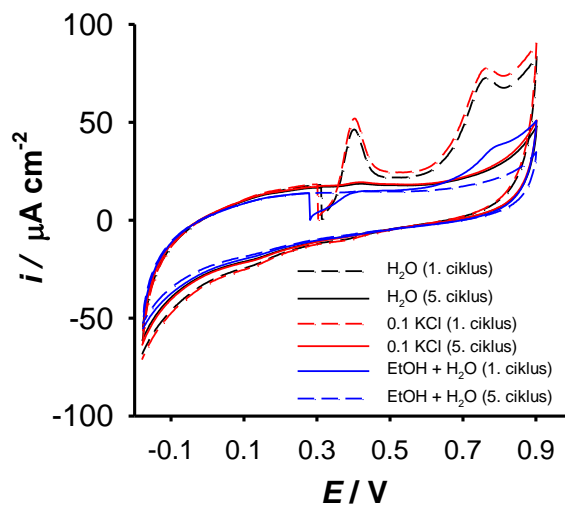
Slika 21. Utjecaj tretmana elektrode, nakon onečišćenja, u različitim otapalima na reverzibilne signale CV-a (100 mV s^{-1}) snimljene u $0,1 \text{ M}$ B-R puferu.

Na Slici 21. je prikazan utjecaj tretmana elektrode u različitim otapalima, nakon njenog onečišćenja, na strujni signal unutar poroznog sloja. Elektroda se "opteretila" galnom kiselinom na način da je bila ciklizirana u $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ galne kiseline u $0,1 \text{ M}$ Britton-Robinson (B-R) puferu, nakon čega je slijedilo snimanje kronoamperograma (CA) u istoj otopini na potencijalu od $0,41 \text{ V}$. Elektroda je tretirana po 1 minutu u svakom otapalu. Za slučaj kada je elektroda bila tretirana i etanolom i vodom, elektroda je bila u svakom otapalu po 1 minutu uz miješanje.

Iz snimljenih CV-a je jasno vidljivo da nema velike razlike u signalu kada je elektroda tretirana s vodom ili kalijevim kloridom. Nešto manji signal kod tretmana s vodom se može pripisati lokalnom razrijeđenu elektrolita (zaostala voda razrjeđuje B-R pufer) u samom sloju, što za posljedicu ima manji efektivni pad napona, te i manji signal.

No, kada je elektroda tretirana sa etanolom signal je mnogo manji. Ovo sugerira da je ovakvim tretmanom moguće sniziti koncentraciju vrsta (ponajviše galne kiseline, zbog povećane topljivosti galne kiseline u etanolu nego u vodi) "apsorbirane" u samom sloju.

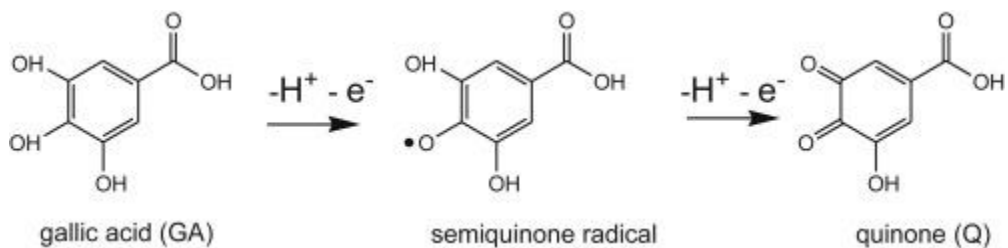
Prema tome, dobiveni rezultati sugeriraju da se elektrokemijska reakcija odvija pod apsorpcijskim uvjetima i to u poroznom sloju SWCNT.



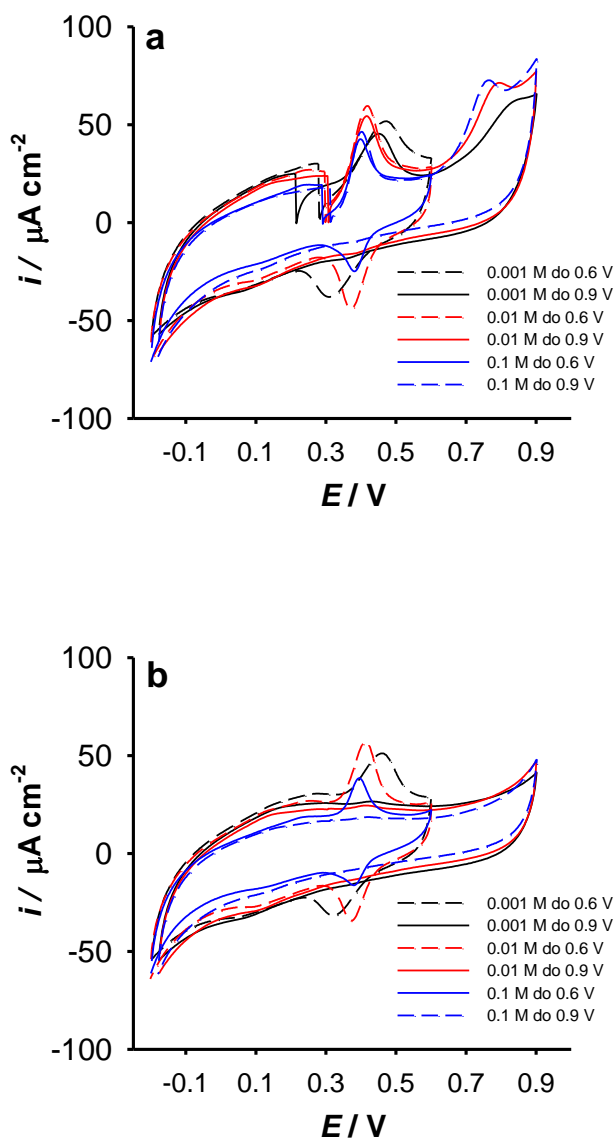
Slika 22. Utjecaj pomaka anodne granice na CV-a (50 mV s^{-1} u $0,1 \text{ M B-R}$ puferu) snimljenih nakon tretmana elektrode u različitim otapalima.

Kako se u sloju odvija reverzibilna reakcija, koju smo pripisali oksidaciji galne kiseline i slijednoj redukciji nastalog radikala, tada bi ova reakcija trebala biti manjeg doseg a ukoliko se iz sloja odstrani jedan od produkata. S obzirom da se drugi strujni pik (na oko $0,8 \text{ V}$) pripisuje oksidaciji nastalih radikala, to se pomicanjem anodne granice ka ovim potencijalima, može utjecati i na doseg katodne reakcije na $0,4 \text{ V}$. Zbilja, povećanjem anodne granice, dolazi do pojave prominentnog anodnog pika na oko $0,8 \text{ V}$, čime se eliminiraju iz sloja radikali galne kiseline. U slučaju tretmana elektrode s etanolom i vodom, prvi pik ($0,4 \text{ V}$) je manje prominentan, pa je i elektrokemijski doseg reakcije oksidacije galne kiseline manji, što za posljedicu ima manju koncentraciju nastalih radikala što konačno dovodi do manjeg strujnog pika na $0,8 \text{ V}$.

Ono što se još uočava je da pojavom drugog pika, kao rezultata oksidacije radikala i nastanka kinona, dolazi do rasta i katodnih struja od $0,2 \text{ V}$ ka katodnije. Prema tome, ove struje su u direktnoj korelaciji sa strujnim pikom na $0,8 \text{ V}$, te se pretpostavlja da su posljedica redukcije apsorbiranih kinona u poroznom sloju.



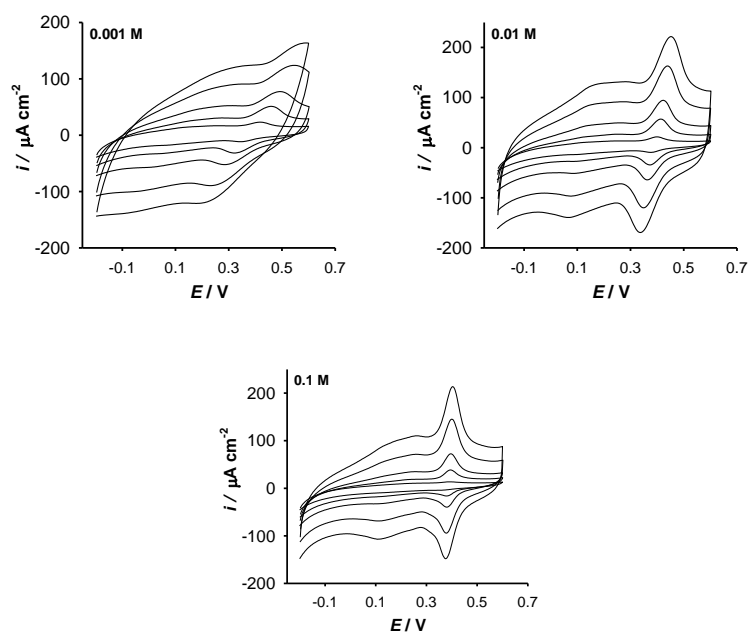
Slika 23. Oksidacija galne kiseline



Slika 24. Utjecaj koncentracije B-R pufera i anodne granice na strujni odziv u poroznom sloju. (a) 1. ciklus; (b) 5. ciklus. Mjerenja su rađena sa brzinom posmika od $50 mV s^{-1}$. Prije mjerenja, elektroda je bila tretirana u vodi, 1 minutu s miješanjem.

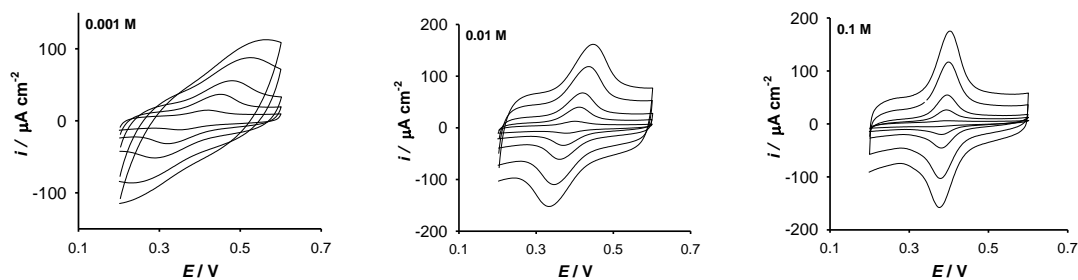
Iako rezultati sugeriraju da se ovdje radi o reakciji pod apsorpcijskom kontrolom, rađena su mjerenja u kojima se elektroda nakon "opterećenja", podvrgnula ciklizaciji u različitim koncentracijama B-R pufera. Elektroda se "opteretila" galnom kiselinom na način da je bila ciklizirana u 1×10^{-3} M galne kiseline u 0,1 M Britton-Robinson (B-R) puferu, nakon čega je slijedilo snimanje kronoamperograma (CA) u istoj otopini na potencijalu od 0,41 V. Dobiveni rezultati prikazani su na Slici 24. Snimljeni CV-i sugeriraju (Slika 24a) utjecaj koncentracije osnovnog elektrolita, kako na reverzibilni pik, tako i na pik koji se pripisuje oksidaciji radikala galne kiseline. Tako snižavanje koncentracije pufera rezultira većim razmakom između reverzibilnih pikova (kako u prvom (Slika 24a), tako i u 5. ciklusu (Slika 24b)). Ovo je isto vidljivo i kod drugog pika u snimljenim prvim ciklusima (Slika 24a). Nadalje, voltamogrami sugeriraju veću očišćenost elektrode od krajnjeg produkta oksidacije galne kiseline u sloju s porastom koncentracije B-R pufera, a to je kinon, budući su struje koje se pripisuju njegovoj redukciji to manje (objašnjenje kroz Sliku 22.) kod CV-a snimljenih u 1. i 5. ciklusu (struje katodnije od 0,2 V).

Utjecaj koncentracije osnovnog elektrolita ne bi trebao imati utjecaja na položaj strujnih pikova, ukoliko se radi o elektrokemijskoj reakciji pod apsorpcijskom kontrolom, a koja se odvija unutar sloja, jer se tu transfer odvija bez utjecaja efektivnog pada potencijala. Dakle, izostaju efekti pada potencijala kroz dvosloj, konkretno, kroz difuzni sloj. Prema tome, dobiveni podaci sugeriraju da se heterogeni prijelaz elektrona u sloju događa ne "na površini" aktivnih centara SWCNT, već kroz PET zonu (zona prijelaza elektrona). Ova PET zona (poput u klasičnoj interpretaciji) se prostire unutar poroznog sloja, kako kroz Sternov sloj, tako i dijelom kroz difuzni sloj.



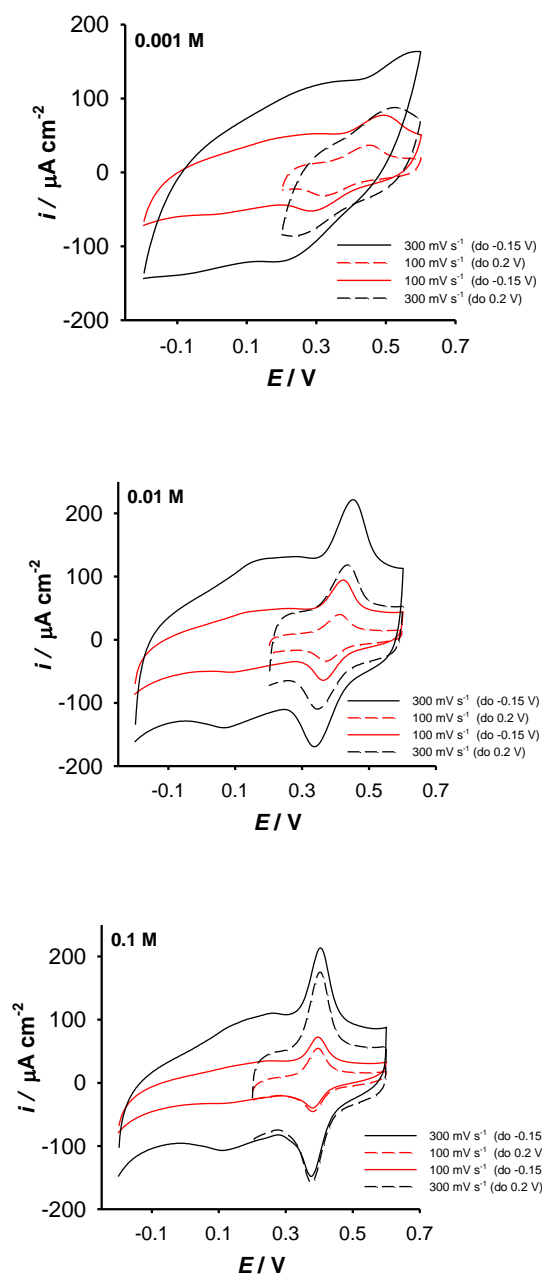
Slika 25. Utjecaj brzine posmika na reverzibilni signal unutar poroznog sloja pri različitim koncentracijama B-R pufera. Brzine posmika: 25, 50, 100, 200, 300 mV s^{-1} .

Prethodni rezultati upućuju na to da se kod ovih reakcija ne radi o klasičnom adsorpcijskom mehanizmu. Kao dodatni dokaz, mjerenja u različitim koncentracijama osnovnog elektrolita i pri različitim brzinama posmika potvrđuju prethodne pretpostavke. Naime, pomak potencijala strujnih pikova je to veći što je manja koncentracija B-R pufera. Ovo se često, u znanstvenim člancima, zna jednostavno interpretirati kinetičkim ograničenjima heterogenog prijelaza elektrona. Ovdje, iza ove konstatacije, stoji jednostavna činjenica da je pri nižim koncentracijama B-R pufera, niži i efektivni pad potencijala u PET zoni (zoni prijenosa elektrona), što uzrokuje "sporost" toga prijenosa, te pri većim brzinama posmika dolazi i do pomaka strujnog pika (kao indikatora završetka kinetičko kontrolirane elektrokemijske reakcije). Za B-R pufer koncentracije 0,1 M pomak potencijala strujnog pika i ne postoji, sugerirajući idealno ponašanje, karakteristično za adsorpcijske procese ili vrlo brze procese heterogenog prijelaza elektrona. Prema tome, vidljivo je da podaci dobiveni samo za jedan pufer, mogu uputiti na pogrešan zaključak glede kontrolnog mehanizma sveukupne reakcije.



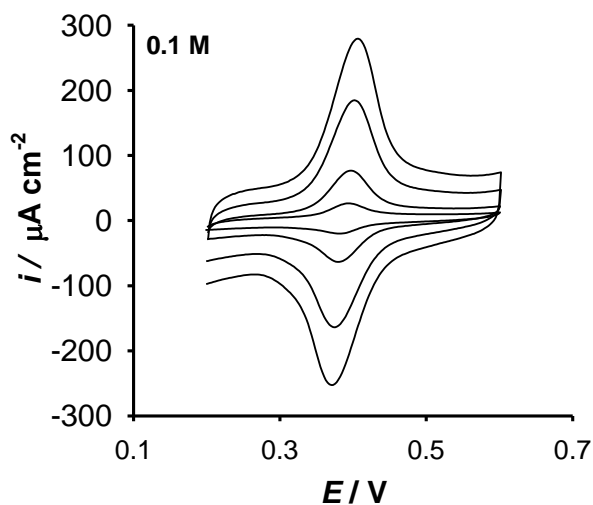
Slika 26. Utjecaj brzine posmika na reverzibilni signal unutar poroznog sloja pri različitim koncentracijama B-R pufera i uz smanjenje katodne granice. Brzine posmika: 25, 50, 100, 200, 300 $mV s^{-1}$.

Nadalje, kako smo pretpostavili da pri katodnim potencijalima nastaje galna kiselina zbog redukcije kinona, to se ovaj utjecaj na reverzibilni strujni pik ispitivao u B-R puferima različite koncentracije i sa pozitivnijom katodnom granicom (0,2 V). Vidljivi su isti trendovi kao i u prethodnom slučaju, dok su razlike između CV snimljenih pri istim brzinama posmika, ali s različitom katodnom granicom prikazani na Slici 26.



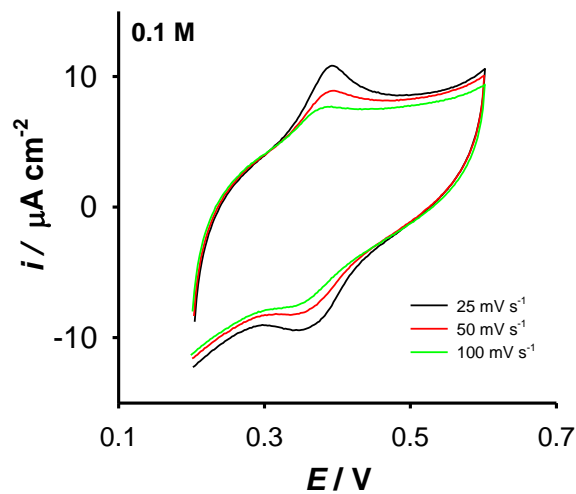
Slika 27. Poredbe CV snimljenih pri različitim katodnim granicama i različitim brzinama posmika, za različite koncentracije B-R pufera.

Usporedbom rezultata sa Slika 25. i 26. dobivaju se zanimljivi odnosi. Interpretacija ovih odnosa prelazi granice i zadatke ovog rada, te će se objašnjenje izostaviti u ovom radu.



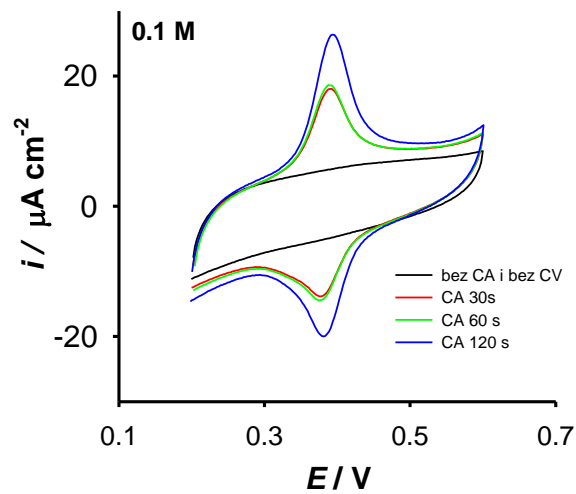
Slika 28. Utjecaj brzine posmika na reverzibilni signal unutar poroznog sloja pri koncentraciji B-R pufera 0,1 M. Brzine posmika: 25, 50, 100, 200, 300 mV s^{-1} . Elektroda je čišćena za svaku brzinu posmika.

Budući se tijekom elektrooksidacije u/na poroznom sloju stvara i "onečišćenje", to je moguće znatno odstupanje rezultata snimljenih kada su mjerenja urađena sukcesivno (bilo dodatkom galne kiseline, bilo mijenjanjem brzine posmika). Na Slici 28. prikazani su CV snimljeni na različitim brzinama posmika s čistom elektrodom. Čišćenje elektrode se vršilo tretmanom s etanolom i vodom po 1 minutu uz miješanje. Usporedbom sa rezultatima kada su se mjerenja vršila sukcesivno (Slika 26.) vidljivo je da su visine strujnih pikova mnogo veće te da elektrokemijska reakcija počinje ranije (porast struje počinje ranije u CV-u) u slučaju kada je elektroda čišćena (Slika 28.). Ovo sugerira, ne toliko blokadu elektrode (jer bi tada došlo do pomaka pikova), već neke druge faktore. Ovi faktori se ponajviše mogu odnositi na dostupnost aktivnih mjesta na SWCNT za prijenos elektrona. Ona su manje dostupna za "onečišćenu" elektrodu, te se time smanjuje efektivna (aktivna) površina same elektrode. Ovo za posljedicu ima smanjene visine strujnog pika bez razlike u samom položaju potencijala strujnih pikova, kada se razmatra situacija za "onečišćenu" i "čistu" elektrodu.



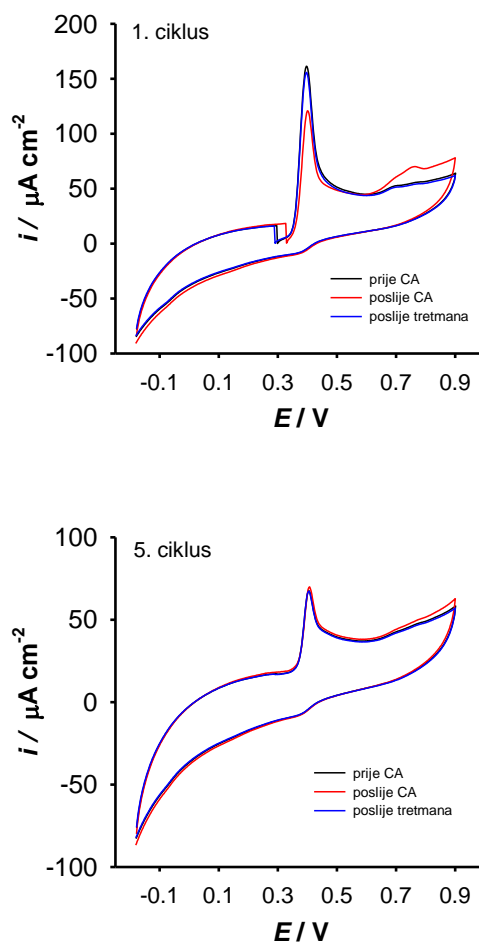
Slika 29. Utjecaj brzine posmika oksidacije galne kiseline (ostali parametri kao na Slici 11.) u širokom pojasu potencijala (kroz koji se sloj „onečišćuje“), na reverzibilne strujne pikove. Reverzibilni strujni pikovi prikazani na slici snimljeni su na 50 mV s^{-1} i u $0,1 \text{ M}$ B-R puferu.

Na Slici 29. prikazani su CV snimljeni nakon snimanja CV u širokom području potencijala (prema parametrima iz Slike 11), a u svrhu ispitivanja količine onečišćenja kada je elektroda podvrgnuta ciklizaciji na različitim brzinama posmika. Snimljeni CV otkrivaju da smanjenjem brzine posmika, onečišćenje postaje to naglašenije. Ovo je i očekivano s obzirom na dulje vrijeme boravka elektrode u otopini galne kiseline, što pogoduje većem donosu mase, ali i većem doseg elektrode kemijske reakcije čime se stvara više polimera unutar poroznog sloja, što za posljedicu ima i bolju apsorpciju galne kiseline, ali i produkata njene oksidacije. Dakle, rezultati mogu sugerirati da formirani polimerni sloj može doprinijeti boljoj akumulaciji produkata elektrode kemijske reakcije, ponajviše radikalnih spojeva. Ovu tezu se pokušalo dokazati snimanjem CA pri različitim vremenima.



Slika 30. CV snimljeni na 50 mV s^{-1} u $0,1 \text{ M B-R}$ puferu sa različitim vremenima elektrolize (CA). CA su snimljeni na $0,4 \text{ V}$ ("kinetički dio") u $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ galnoj kiseline u $0,1 \text{ M B-R}$ puferu.

Na Slici 30. su predstavljeni CV snimljeni nakon snimanja kronoamperograma (CA) sa različitim vremenima. Prije svakog CA, elektrode je ciklizirana na 50 mV s^{-1} u istoj otopini galne kiseline u kojoj je rađena i CA. Snimljeni CV ukazuju na to da postoji ovisnost vremena elektrolize sa stupnjem "onečišćenosti". Ovo ukazuje na veliku ulogu formiranog polimernog sloja kao apsorbensa galnih vrsta.



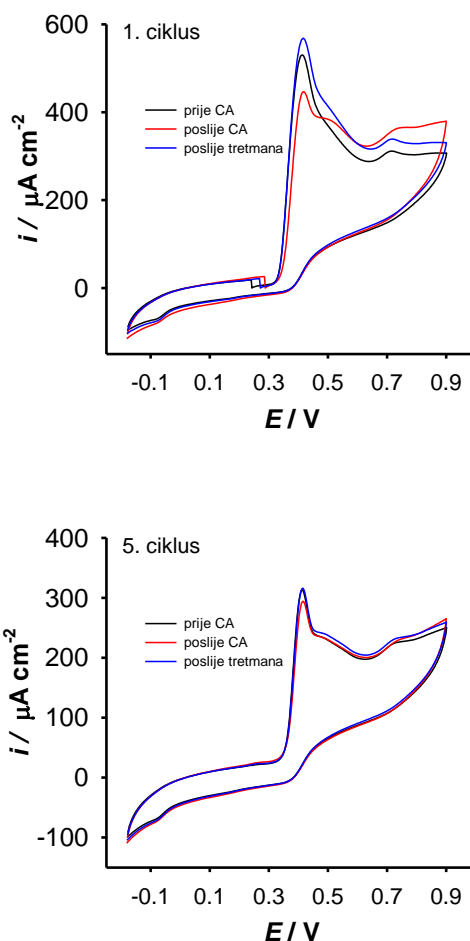
Slika 31. CV snimljeni u 1×10^{-4} M galnoj kiselini u 0,1 M B-R puferu na 50 mV s^{-1} prije CA mjerenja, poslije CA mjerenja te nakon tretmana čišćenja elektrode.

Kako je i prethodno utvrđeno, elektrodu je moguće očistiti od galnih vrsta, na način da se ona tretira u etanolu, vodi, te se zatim ciklizira u granicama potencijala od -0,2 V do 0,9 V.

Na Slici 31. prikazan je utjecaj CA (120 s u 1×10^{-4} M galne u 0,1 M B-R puferu) na CV galne kiseline, kao i CV nakon tretmana elektrode. Vidljivo je da CV snimljeni nakon CA jasno pokazuju pad strujnog pika koji odgovara oksidaciji galne kiseline, no isto tako jasno se vidi i prominentniji pik koji se pripisuje oksidaciji radikala galne kiseline. Ovo jasno ukazuje na to da formirana "onečišćenja" blokiraju oksidaciju galne kiseline (bilo

preko blokade aktivnih centara SWCNT ili sl.), ali istovremeno pospješuju apsorpciju nastalih radikala galne kiseline.

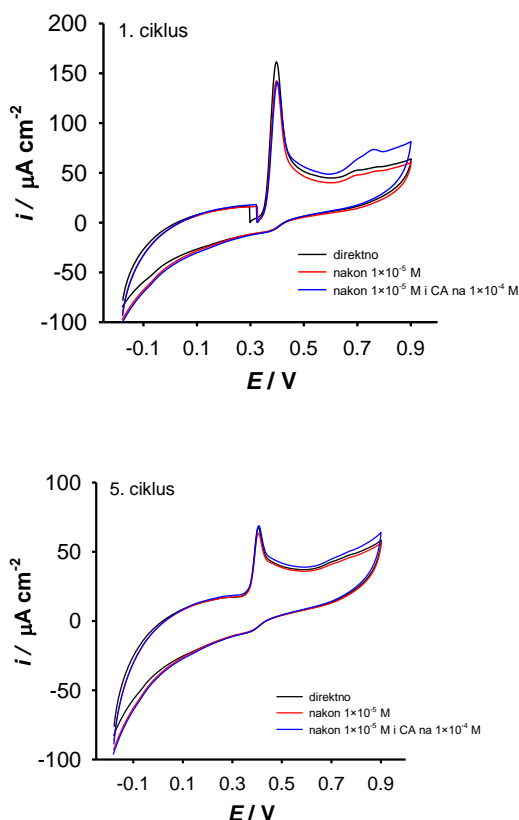
Zanimljivo da 5. ciklusi su slični, što vodi ka zaključku da je sustav postigao ravnotežu u sva tri slučaja.



Slika 32. CV snimljeni u $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ galnoj kiselini u $0,1 \text{ M}$ B-R puferu na 50 mV s^{-1} prije CA mjerenja, poslije CA mjerenja te nakon tretmana čišćenja elektrode.

Isti eksperimenti su rađeni i za koncentraciju galne kiseline od $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, a snimljeni CV su prikazani na Slici 32. Na slici je vidljivo da jasna histereza postoji u 1. ciklusu, gdje čak dolazi do pojave difuznih struja (blagi brijeg nakon strujnog pika). Ova konstantnost struje s potencijalom sugerira da u sloju postoje stacionarni uvjeti, odnosno da elektrokemijska reakcija nije pod difuznom kontrolom. Pretpostavka je da se ovdje radi o oksidaciji apsorbiranih radikala galne kiseline, no ove zanimljive pojave treba dodatno

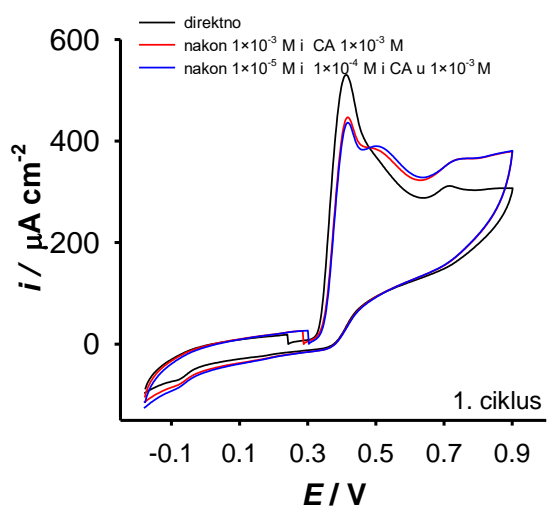
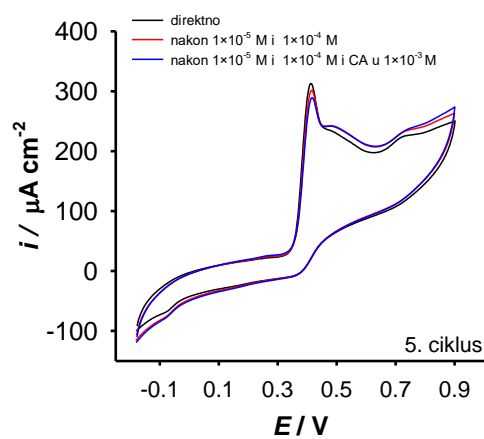
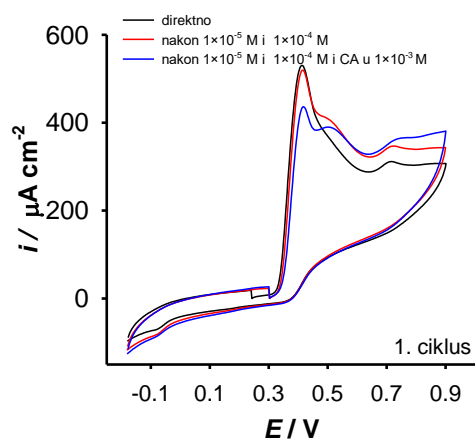
ispitati, što izlazi iz granica zadatka ovoga diplomskog rada. Kako bilo, tretmanom elektrode moguće je poboljšati voltametrijski odziv (Slika 32., 1. ciklus) iako ne potpuno reproducibilno. Kao i u prethodnom slučaju, CV 5. ciklusa se puno ne razlikuju.



Slika 33. CV snimljeni u 1×10^{-4} M galne kiseline i 0,1 M B-R puferu nakon različitih predtretmana.

Na Slici 33. su prikazane razlike u snimljenim CV-ima nakon direktnog i sukcesivnog dodatka galne kiseline, uz utjecaj CA (120 s na 0,4 V u 1×10^{-4} M galne kiseline) nakon sukcesivnog dodatka galne kiseline.

Kao i u prethodnom slučaju vidljiva je histereza (u 1. ciklusu) nakon CA, koja je vrlo slična kao i u slučaju kada CA nije rađen nakon sukcesivnog dodatka (Slika 31.). Ovo sugerira da je utjecaj CA dominantan, kod ove koncentracije galne kiseline od sukcesivnog dodatka.



Slika 34. CV snimljeni u 1×10^{-3} M galne kiseline i 0,1 M B-R puferu nakon različitih predtretmana.

Kao i u prethodnom slučaju, mjerenja su ponovljena za koncentraciju galne kiseline 1×10^{-3} M, a snimljeni CV-i i njihove poredbe su prikazani na Slici 34. Za razliku od mjerenja u 1×10^{-4} M galnoj kiselini, razlika u histerezi je ovdje vidljivija i kod sukcesivnog dodatka (crveni CV), ali i u 5. ciklusu. Ono što je uočljivo je da je prvi strujni pik (1. ciklus), koji se pripisuje oksidaciji galne kiseline, isti za direktni i sukcesivni dodatak galne kiseline. Ovo upućuje, da je doseg ove reakcije isti u oba slučaja. Razlika u odnosu na niže koncentracije se može naći u većem efektu donosa mase (zbog većeg koncentracijskog gradijenta) iz mase otopine u sloj. No za ovu tvrdnju potrebno je uraditi i CV pri različitim brzinama posmika za ove uvjete. No iako nema razlike u visini prvog pika, jasno je vidljiva razlika u brijegu koji se javlja iza njega. Tako za sukcesivni dodatak, ovaj brijeg je puno prominentniji nego za direktni dodatak. Ovo upućuje na prethodno iznesenu tezu, da se tijekom sukcesivnih ciklizacija stvara polimerni sloj koji zarobljava produkte oksidacije galne kiseline. Ovo zarobljavanje je još veće nakon CA (dolazi do pojave i difuznih struja), no u ovom slučaju je formirana tolika polimerna mreža da uzrokuje blokadu oksidacije galne kiseline, što se očituje snižavanjem prvog strujnog pika.

4. POPIS KRATICA I SIMBOLA

SWCNT	Jednozidne ugljikove nanocjevčice (<i>single-walled carbon nanotubes</i>)
MWCNT	Višezidne ugljikove nanocjevčice (<i>multi-walled carbon nanotubes</i>)
CV	Ciklička voltometrija (<i>cyclic voltammetry</i>)
CA	Kronoamerometrija (<i>chronoamperometry</i>)
E	Potencijal (<i>potencial</i>)
c/C	Koncentracija (<i>concentracion</i>)
t	Vrijeme (<i>time</i>)
D	Koeficijent difuzije (<i>diffusion coefficient</i>)
M	Molarna koncencracija (<i>molar concentration</i>)
L	Litra (<i>liter</i>)
mL	Mililitar (<i>milliliter</i>)
μ L	Mikrolitar (<i>microliter</i>)
g	Gram (<i>gram</i>)
mg	Miligram (<i>milligram</i>)
V	Volumen (<i>volume</i>)
s	Sekunda (<i>second</i>)
V	Volt (<i>volt</i>)
mV	Milivolt (<i>millivolt</i>)
v	Brzina posmika (<i>shear rate</i>)

5. ZAKLJUČAK

- Provedenim elektrokemijskim mjerenjima utvrđeno je da se elektrode modificirane s ugljikovim nanocjevčicama ponašaju kao porozne elektrode s velikim adsorpcijskim potencijalom.
- Pasivacija elektrode je pod značajnom kontrolom elektrokemijskih parametara poput brzine posmika, primjene konstantnog potencijala i vremena elektrolize.
- Formirana "onečišćenja" blokiraju oksidaciju galne kiseline, ali istovremeno pospješuju apsorpciju nastalih radikala galne kiseline.

6. LITERATURA

- [1] *Michelle A. Thompson, Parker B. Collins*, Handbook on gallic acid: Natural occurrences, antioxidant properties and health implications., Nova Science Publishers, Inc., New York, 2013, str. 1-3.
- [2] URL:https://www.researchgate.net/profile/SoumenBera7/publication/321290039_Gallic_Acid_and_Gallates_in_Human_Health_and_Disease_Do_Mitochondria_Hold_the_Key_to_Success/links/613dba0ce4419c5e6ec70479/Gallic-Acid-and-Gallates-in-Human-Health-and-Disease-Do-Mitochondria-Hold-the-Key-to-Success.pdf
(11.07.2023)
- [3] *B. Badhani, N. Sharma, R. Kakkar*, Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic, Royal society of chemistry Adv. **35** (2013) 27540-27557, doi: 10.1039/C5RA01911G.
- [4] *O.P.Sharma, T.K.Bhat,; B.Singh*, Thin-layer chromatography of gallic acid, methyl gallate, pyrogallol, phloroglucinol, catechol, resorcinol, hydroquinone, catechin, epicatechin, cinnamic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid and tannic acid, Journal of Chromatography A **822** (1998) 167-171, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00490-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00490-7).
- [5] *Felipe Hugo Alencar Fernandes & Hérica Regina Nunes Salgado*, Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification, Critical Reviews in Analytical Chemistry, **46:3** (2016) 257-265, doi: 10.1080/10408347.2015.1095064.
- [6] *I. Piljac*, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Mediaprint-Tiskara Hrastić d.o.o., Zagreb, 2010, str. 400-410.
- [7] *G. Henze*, Polarographie und Voltammetrie, Springer, Berlin, 2001.
- [8] *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, doi: 10.5344/ajev.2002.53.4.294.

- [9] *Chrys.O. Chikere, Emma Hobben, Nadimul Haque Faisal, Paul Kong-Thoo-Lin, Carlos Fernandez*, Electroanalytical determination of gallic acid in red and white wine samples using cobalt oxide nanoparticles-modified carbon-paste electrodes, *Microchemical Journal*, Vol **160**, Part B (2021), doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105668>.
- [10] *Joerg Tomada, Konstantin Amsharov*, Single-Walled Carbon Nanotube's End-Cap Engineering—Molecular Seeds for Controlled Synthesis of Chirality-Pure SWCNT, Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14210-6>.
- [11] URL: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/microelectronics-and-nanoelectronics/single-walled-carbon-nanotubes>.
- [12] *Ahmad Aquel, Kholoud M.M. Abou El-Nour, Reda A.A.Ammar, Abdulrahman Al-Warthan*, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume **5**, Issue 1 (2012) 1-23, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.
- [13] *Niu Zhi-Qiang, Ma Wen-Jun, Dong Hai-Bo, Li Jin-Zhu, Zhou Wei-Ya*, Fabrication and electrochemical properties of free-standing single-walled carbon nanotube film electrodes, *Chin. Phys. B*, Vol. **20**, No 2 (2011), doi: 10.1088/1674-1056/20/2/028101.
- [14] URL: <https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-current-progress-of-their-polymercomposites/carbon-nanotube-based-polymer-composites-synthesis-properties-andapplications> (11.07.2019.)
- [15] URL: <https://www.ukessays.com/essays/chemistry/application-carbon-nanotubes-2595.php> (07.12.2019.)
- [16] *Hirohisa Yamada, Kazuki Yoshi, Masafumi Asahi, Masanobu Chiku, Yuki Kitazumi*, Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals, Novel aspects and approaches to experimental methods for electrochemistry, *Electrochemistry*, **90(10)**, 102005 (2022), doi: 10.5796/electrochemistry.22-66082.
- [17] *Skoog, D.; Holler, F.; Crouch, S.*, Principles of Instrumental Analysis, Sixth edition, Brooks Cole, Belmont, 2007, str. 1039.

- [18] *Kissinger, P. T., Heineman, W. R.*, "Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, **60(9)** (1983) 702, doi: 10.1021/ed060p702
- [19] *R.K. Franklin, S.M. Martin, T.D. Strong, R.B. Brown*, *Chemical and Biological Systems: Chemical sensing systems for liquids in Comprehensive Microsystems*, Oxford: Elsevier Ltd., 2008, vol. **2**, str. 433-462.
- [20] *Benjamin L. Hanssen, Shajahan Siran, Danny K.Y.Wong*, Recent strategies to minimise fouling in electrochemical detection systems, De Gruyter, *Rev Anal Chem* **35(1)** (2016) 1-28, doi: 10.1515/revac-2015-0008
- [21] *Xiayun Yang, Jeffrey Kirsch, Jeffrey Fergus, Aleksandr Simonian*, Modeling analysis of electrode fouling during electrolysis of phenolic compounds, *Electrochimica Acta* **94** (2013) 259-268, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.019
- [22] *M. Gattrell, D.W. Kirk*, A study of passivation during aqueous phenol electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* (1993) **140** 903, doi: 10.1149/1.2056225