

Elektrokemijska studija galne kiseline na modificiranim elektrodama od staklastog ugljika s ugljikovim nanomaterijalima: doprinos optimizaciji elektroanalitičkih metoda

Bandić, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:094576>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-02**

Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ELEKTROKEMIJSKA STUDIJA GALNE KISELINE NA MODIFICIRANIM
ELEKTRODAMA OD STAKLASTOG UGLJIKA S UGLJIKOVIM
NANOMATERIJALIMA: DOPRINOS OPTIMIZACIJI ELEKTROANALITIČKIH
METODA**

DIPLOMSKI RAD

IVANA BANDIĆ

Matični broj: 275

Split, listopad 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKA TEHNOLOGIJA
Smjer: Zaštita okoliša

ELEKTROKEMIJSKA STUDIJA GALNE KISELINE NA MODIFICIRANIM
ELEKTRODAMA OD STAKLASTOG UGLJIKA S UGLJIKOVIM
NANOMATERIJALIMA: DOPRINOS OPTIMIZACIJI ELEKTROANALITIČKIH
METODA

DIPLOMSKI RAD

IVANA BANDIĆ

Matični broj: 275

Split, listopad 2020.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION**

**ELECTROCHEMICAL STUDY OF GALIC ACID ON MODIFIED GLASSY CARBON
ELECTRODES WITH CARBON NANOMATERIALS: CONTRIBUTION TO THE
OPTIMIZATION OF ELECTROANALYTICAL METHODS**

DIPLOMA THESIS

IVANA BANDIĆ

Parent number: 275

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski sveučilišni studij Kemijska tehnologija, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

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

Mentor: doc. dr. sc. Maša Buljac

Pomoć pri izradi: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

ELEKTROKEMIJSKA STUDIJA GALNE KISELINE NA MODIFICIRANIM ELEKTRODAMA OD STAKLASTOG UGLJIKA S UGLJIKOVIM NANOMATERIJALIMA: DOPRINOS OPTIMIZACIJI ELEKTROANALITIČKIH METODA

Ivana Bandić, 275

Sažetak:

U ovom radu izvršena je modifikacija elektrode od staklastog ugljika sa različitim ugljikovim nanomaterijalima (grafen, elektrokemijski reducirani grafenov oksid, jednozidne ugljikove nanočestice, višezidne ugljikove nanočestice). Ispitano je elektrokemijsko ponašanje modificiranih i elektrokemijski funkcionaliziranih elektroda u prisutnosti galne kiseline u različitim puferima (acetatni pufer, Britton-Robison pufer, model otopine vina).

Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline u različitim puferima rađeno je metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Prikazan je utjecaj različite debljine sloja modifikatora i različitog broja ciklusa, kao i ovisnost visine anodnog strujnog pika o brzini posmika i njegovu korijenu u različitim puferima.

Mjerenja su vršena pri različitim pH vrijednostima, te je utvrđena ovisnost ponašanja galne kiseline na različito pripremljenim elektrodama. Nakon provedenih mjerenja objašnjen je mehanizam elektrokemijskih reakcija, ponašanje elektroda u različitim puferima, te ograničenja i problemi vezani za elektrokemijsko ponašanje.

Ključne riječi: galna kiselina, ciklička voltametrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ugljikove nanocijevčice, pufer

Rad sadrži: 90 stranica, 61 sliku, 2 tablice, 0 priloga, 26 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević
2. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk
3. doc. dr. sc. Maša Buljac

Predsjednik
Član
Mentor

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study of Chemical technology, Environmental Protection

Scientific area: Natural sciences

Scientific field: Chemistry

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

Mentor: Maša Buljac, PhD, assistant prof.

Technical assistance: Marijo Buzuk, associate prof.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF GALIC ACID ON MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES WITH CARBON NANOMATERIALS: CONTRIBUTION TO THE OPTIMIZATION OF ELECTROANALYTICAL METHODS

Ivana Bandić, 275

Abstract:

In this paper was investigated a modification of a glassy carbon electrode with different carbon nanomaterials (graphene, electrochemically reduced graphene oxide, single-walled carbon nanoparticles, multi-walled carbon nanoparticles). The electrochemical behavior of modified and electrochemically functionalized electrodes in the presence of gallic acid in different buffers (acetate buffer, Britton-Robison buffer, wine solution model) was investigated.

The electrochemical behavior of gallic acid in different buffers was performed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The influence of different layer thickness of the modifier and different number of cycles is shown as well as the dependence of the anode current peak height on the shear rate and its root in different buffers. Measurements were performed at different pH values, and the dependence of gallic acid behavior on differently prepared electrodes was determined. After the measurements, the mechanism of electrochemical reactions, the behavior of the electrodes in different buffers and the limitations and problems related to electrochemical behavior were explained.

Keywords: gallic acid, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, carbon nanotubes, buffer

Thesis contains: 90 pages, 61 figures, 2 tables, 0 supplements, 26 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ivana Škugor Rončević, Phd assistant prof.
2. Marijo Buzuk, Phd associate prof.
3. Maša Buljac, Phd assistant prof.

Chair person
Member
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.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za kemiju okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Maše Buljac u razdoblju od svibnja do rujna 2020. godine.

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Maši Buljac na stručnoj pomoći, strpljenju i prenesenom znanju prilikom izrade ovog rada.

Također zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Mariju Buzuku na stručnoj pomoći, savjetima i uputama koji su mi pomogli tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Hvala kolegici Ružici Magazin na pomoći i potpori tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom cijelog školovanja.

ZADATAK:

1. Modificirati elektrode od staklastog ugljika s različitim ugljikovim nanomaterijalima (grafen, elektrokemijski reducirani grafenov oksid, jednozidne ugljikove nanocijevčice, višezidne ugljikove nanocijevčice).
2. Elektrokemijski funkcionalizirati elektrode od staklastog ugljika i modificirane elektrode s nanomaterijalima.
3. Ispitati elektrokemijsko ponašanje gore pripremljenih i funkcionaliziranih elektroda u prisutnosti galne kiseline u različitim puferima (acetatnom, otopina modela vina, Britton-Robinson).
4. Utvrditi ovisnost ponašanja galne kiseline na gore pripremljenim elektrodama pri različitim pH vrijednostima.
5. Na osnovu gore provedenih mjerenja, objasniti mehanizam elektrokemijskih reakcija, ponašanje elektroda u različitim puferima, ograničenja i probleme vezane za elektrokemijsko ponašanje.
6. Na osnovu analize gore izvedenih mjerenja, predložiti najbolje uvjete za elektroanalitičko određivanje galne kiseline.

SAŽETAK:

U ovom radu izvršena je modifikacija elektrode od staklastog ugljika sa različitim ugljikovim nanomaterijalima (grafen, elektrokemijski reducirani grafenov oksid, jednozidne ugljikove nanočestice, višezidne ugljikove nanočestice). Ispitano je elektrokemijsko ponašanje modificiranih i elektrokemijski funkcionaliziranih elektroda u prisutnosti galne kiseline u različitim puferima (acetatni pufer, Britton-Robinson pufer, model otopine vina).

Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline u različitim puferima rađeno je metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Prikazan je utjecaj različite debljine sloja modifikatora i različitog broja ciklusa, kao i ovisnost visine anodnog strujnog pika o brzini posmika i njegovu korijenu u različitim puferima.

Mjerenja su vršena pri različitim pH vrijednostima, te je utvrđena ovisnost ponašanja galne kiseline na različito pripremljenim elektrodama. Nakon provedenih mjerenja objašnjen je mehanizam elektrokemijskih reakcija, ponašanje elektroda u različitim puferima, te ograničenja i problemi vezani za elektrokemijsko ponašanje.

Ključne riječi: galna kiselina, ciklička voltametrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ugljikove nanocijevčice, pufer

SUMMARY

In this paper was investigated a modification of a glassy carbon electrode with different carbon nanomaterials (graphene, electrochemically reduced graphene oxide, single-walled carbon nanoparticles, multi-walled carbon nanoparticles). The electrochemical behavior of modified and electrochemically functionalized electrodes in the presence of gallic acid in different buffers (acetate buffer, Britton-Robison buffer, wine solution model) was investigated.

The electrochemical behavior of gallic acid in different buffers was performed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The influence of different layer thickness of the modifier and different number of cycles is shown as well as the dependence of the anode current peak height on the shear rate and its root in different buffers. Measurements were performed at different pH values, and the dependence of galic acid behavior on differently prepared electrodes was determined. After the measurements, the mechanism of electrochemical reactions, the behavior of the electrodes in different buffers and the limitations and problems related to electrochemical behavior were explained.

Keywords: gallic acid, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, carbon nanotubes, buffer

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. POLIFENOLI.....	2
1.1.2. Ne-flavonoidi.....	3
1.1.2.1. Derivati hidroksicimetne kiseline	3
1.1.2.2. Stilbeni	4
1.1.2.3. Derivati hidroksibenzojeve kiseline.....	4
1.1.2.4. Galna kiselina	4
1.2. ELEKTROANALITIČKE METODE.....	5
1.2.1. Voltometrija.....	6
1.2.2. Ciklička voltometrija.....	8
1.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	9
1.2.3.1. Mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	10
1.3. ELEKTRODE	10
1.3.1. Radna elektroda – elektroda od staklastog ugljika.....	10
1.3.2. Referentna elektroda – srebro/srebrov-klorid elektroda.....	11
1.3.3. Protuelektroda – platinska pločica	12
1.4. MODIFIKACIJA ELEKTRODA.....	13
1.4.1. Elektroda od staklastog ugljika.....	13
1.4.1.2. Jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT).....	14
1.4.1.3. Višezidne ugljikove nanocijevčice (MWCNT)	15
1.4.1.4. Grafen (Gr)	16
1.4.1.5. Reducirani grafenov oksid (rGO)	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
2.1. Priprava otopina.....	20
2.1.1. Priprava otopine natrijevog acetata ($V=250$ mL).....	21
2.1.2. Priprava otopine octene kiseline ($c=0,1$ M; $V=1$ L).....	21
2.1.3. Priprava otopine sumporne kiseline ($c=0,5$ M; $V=0,5$ L).....	21
2.1.4. Priprava otopine acetatnog pufera (jakost= $0,1$ M; $\text{pH}=3,6$; $V=1$ L)	21
2.1.5. Priprava otopine natrijevog hidroksida ($c= 1$ M; $V=100$ mL)	21
2.1.6. Priprava model otopine vina ($\text{pH}=3,6$; $V=1$ L).....	21
2.1.7. Priprava Britton-Robinson pufera (B-R) (jakost= $0,1$ M; $\text{pH}=3,6-6,6$; $V=1$ L)	22
2.1.8. Priprava otopine galne kiseline ($c= 0,05$ M; $V=50$ mL).....	22
2.1.9. Priprava otopine 5 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1$ M otopini KCl ($V=500$ ml).....	22
2.1.10. Priprava suspenzije SWCNT ($c=0,5$ mg mL ⁻¹ ; $V=10$ mL)	22
2.1.11. Priprava suspenzije MWCNT ($c=0,5$ mg mL ⁻¹ ; $V=10$ mL).....	22

2.1.12.	Priprava otopine reduciranog grafenovog oksida ($c=0,5 \text{ mg mL}^{-1}$; $V=10 \text{ mL}$).....	22
2.1.13.	Priprava otopine grafena ($c=0,5 \text{ mg mL}^{-1}$; $V=10 \text{ mL}$).....	23
2.2.	Aparatura i elektrodni materijal.....	23
2.2.2.	Elektrokemijska ćelija.....	24
2.2.3.	Radna elektroda, referentna elektroda i protuelektroda.....	24
2.2.4.	Priprema radne elektrode.....	26
2.2.5.	Modifikacija radne elektrode sa SWCNT i MWCNT.....	26
2.2.6.	Modifikacija radne elektrode elektrokemijski reduciranim grafenovim oksidom (ErGO)	26
2.2.7.	Modifikacija radne elektrode grafenom (Gr).....	27
3.	REZULTATI I RASPRAVA.....	28
3.1.	Elektrokemijska priprema modifikatora; utjecaj broja ciklusa i debljine sloja	29
3.1.2.	SWCNT.....	31
3.1.3.	MWCNT	33
3.2.	Elektrokemijsko ponašanje modificiranih elektroda u otopini $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ u $0,1 \text{ M KCl}$	35
3.3.	Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline na različito modificiranim elektrodama, u različitim puferima.....	39
3.4.	Mehanizam oksidacije galne kiseline.....	46
3.5.	Ovisnost CV spektara o brzini posmika.....	48
3.6.	Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline u ovisnosti o broju ciklusa	55
3.7.	Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline pri različitim pH vrijednostima	61
3.8.	Ovisnost vrha strujnog pika o koncentraciji galne kiseline.....	67
3.9.	Ovisnost strujnog pika o različitom modifikatoru i mjernom puferu.....	68
3.10.	Ovisnost strujnog pika o jakosti pufera.....	72
3.11.	„Klizanje“ potencijala u ovisnosti o tipu elektrode.....	74
3.12.	Ovisnost visine strujnog pika o vrsti pufera i vrsti elektrode	75
3.13.	Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline u čistom puferu prije i poslije provedenih mjerenja.....	78
4.	ZAKLJUČAK.....	84
5.	LITERATURA.....	87

UVOD

Galna kiselina ($C_6H_2(OH)_3COOH$) je trihidroksibenzojeva kiselina, svilenasti kristali topljivi u vodi, eteru i alkoholu. Posjeduje antifungalna i antivirusna svojstva, te djeluje kao antioksidans. Prisutna je u mnogim biljkama te se u slobodnom obliku ili kao derivat može nalaziti u raznim izvorima hrane kao što su orašasti plodovi, čaj, grožđe, hrastova kora, med, različite bobice.

Određivanje galne kiseline postavlja temelje mnogim analitičkim tehnikama poput tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti, plinske kromatografije, spektrofotometrije i elektrokemijskih metoda. U elektrokemiji, galna kiselina može biti izravno reducirana/oksidirana na površini čvrstih elektroda. Moguća je njezina detekcija s uobičajnim elektrodama, ali radi spore kinetike reakcije određivanje se usmjerava prema modificiranim elektrodama.

U radu su prikazani utjecaji različitih parametara (debljina sloja modifikatora, različit broj ciklusa, ovisnost visine anodnog strujnog pika o brzini posmika i njegovu korijenu u različitim puferima) na elektroanalitički signal.

Cikličkom voltametrijom će se pratiti redoks potencijali različitih funkcionalnih skupina galne kiseline pri različitim pH vrijednostima i različitim koncentracijama galne kiseline u otopini.

1. OPĆI DIO

1.1. POLIFENOLI

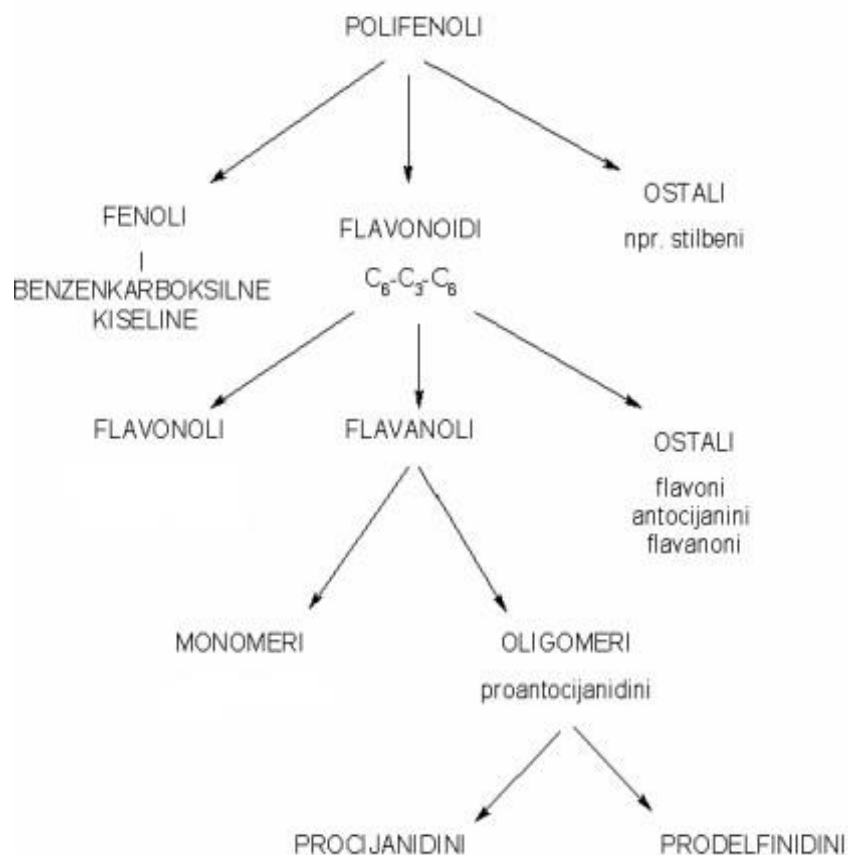
Polifenoli su skupina molekula biljnog podrijetla, čiju strukturu čini aromatski prsten s jednom ili više hidroksilnih skupina. Sastavnica su ljudske prehrane te se u različitim količinama nalaze u voću, povrću, vinu, čaju i kavi. Posljednjih desetak godina brojna istraživanja su pokazala da namirnice koje sadrže polifenole pozitivno utječu na zdravlje i to najvećim dijelom zbog antioksidacijskog učinka tih sastavnica. Vina, posebice crna, sadrže više masene koncentracije polifenolnih supstancija (od 1000 mg L^{-1} do 1300 mg L^{-1}), koje pokazuju brojne biološke učinke. Mnoga istraživanja pokazala su kako antioksidacijsko djelovanje tih supstancija u vinu štiti od nastanka ateroskleroze i koronarnih bolesti, pa se smatra da redovita i umjerena konzumacija vina smanjuje mogućnost obolijevanja od tih bolesti. Osim toga dokazano je njihovo antikancerogeno, protuupalno i antimikrobno djelovanje.^[1]

Njihovu strukturu čini aromatski prsten s jednom ili više hidroksilnih skupina. Polifenoli su u prirodi podijeljeni zbog svoje velike strukturne raznolikosti. Podjela polifenola temelji se na broju fenolnih prstenova koje sadrže i na strukturnim elementima koji te prstenove povezuju.

Fenolni spojevi razvrstani su u dvije glavne skupine:

- ne-flavonoidi
- flavonoidi

Ne-flavonoidi posjeduju samo jedan aromatični prsten (C_6), uključuju derivate benzojeve kiseline (C_6-C_1), i derivate cimetine kiseline (C_6-C_3). Suprotno tome, flavonoidi su velika klasa spojeva koji imaju isti kostur, jezgra flavane koja se sastoji od dva benzojeva prstena povezana piranskim prstenom koji sadrži kisik ($C_6-C_3-C_6$). Razvrstavanje se vrši prema stupnju oksidacije kisika. Ova klasa spojeva podijeljena je u dvije glavne skupine: antocijanini i antoksantini. Antoksantini sadrže flavone, flavanone i flavonole.^[2]



Slika 1. Osnovna podjela polifenola^[3]

Niskomolekularni polifenoli su npr. hidroksibenzenske i hidroksicimetne kiseline. Srednjemolekularni polifenoli su npr. flavonoidi, dok su predstavnici visokomolekularnih npr. vodotopljivi i kondenzirani tanini.

1.1.2. Ne-flavonoidi

Ne-flavonoidi, fenoli sa samo jednim aromatičnim prsten (C_6), uključuju derivate benzojeve kiseline (C_6-C_1), i derivate cimetne kiseline (C_6-C_3). Još jedna klasa ne-flavonoida su stilbeni koji u posljednje vrijeme privlače veliko zanimanje zbog svojih bioloških svojstava. Njihov osnovni skelet oblikovan je od dva aromatična prstena spojena mostom metilena ($C_6-C_3-C_6$).

[4]

1.1.2.1. Derivati hidroksicimetne kiseline

Nalaze se u grožđu i soku i najvažniji su fenoli bijelih vina. U vinu su vezane sa vinskom i manje sa jabučnom kiselinom, a dijelom se nalaze u slobodnoj formi. Sudjeluju kod polimerizacije s taninima. To su: *p* – kumarinska, ferulinska, kava kiselina. Kumarinska i kava kiselina kod niskih tlakova pri prešanju prelaze u mošt. Kava kiselina se javlja u moštu

nakon mljevenja grožđa, a nakon vrenja tvori se iz klorogenske kiseline. *p*-Kumarinska kiselina se javlja poslije vrenja. Klorogenska i kava kiselina jako oksidiraju i tvore *o*-kinone što dovodi do posmeđivanja.^[5]

1.1.2.2. Stilbeni

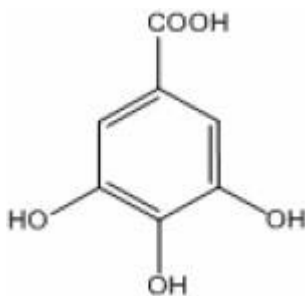
Od stilbena najznačajniji je resveratrol, odnosno 3,5,4-trihidroksistilben. Resveratrol je najpoznatiji antioksidans koji se nalazi vinima. Resveratrol nastaje u grožđu kao odgovor na infekciju izazvanu plijesnima ili na utjecaj UV-zračenja. Sadrži i mnoga druga povoljna svojstva, djeluje kao prirodni fungicid, sprječava replikaciju virusa herpesa, sprječava rast tumorskog tkiva i pojavu osteoporoze. Resveratrol se ekstrahira tijekom vinifikacije crnih vina.

1.1.2.3. Derivati hidroksibenzojeve kiseline

U ovu grupu ubrajamo galnu, vanilinsku i salicilnu kiselinu.

1.1.2.4. Galna kiselina

Galna kiselina ($C_6H_2(OH)_3COOH$), poznata još i kao 3,4,5-trihidroksibenzojeva kiselina (slika 2), je organska kiselina koja se nalazi u sastavu tanina ili u slobodnom stanju.



Slika 2. Strukturna formula galne kiseline^[6]

Široko je rasprostranjena u prirodi, jaki je antioksidans te ima primjenu u zaštiti od oksidativnih oštećenja. Posjeduje antifungalna i antivirusna svojstva, te djeluje kao antioksidans. Utvrđeno je da galna kiselina djeluje toksično protiv stanica raka. Prisutna je u mnogim biljkama te se u slobodnom obliku ili kao derivat može nalaziti u raznim izvorima hrane kao što su orašasti plodovi, čaj, grožđe, hrastova kora, med, različite bobice. U biljnom

tkivu nalazi se u esterskom obliku te kao ester s glikozidima šećera, poliolima i fenolima. Na galnu kiselinu unutar biljnog tkiva mogu utjecati vanjski podražaji kao što su UV zračenje, kemijski stres i infekcije mikrobima. Zbog važnosti galne kiseline kao antioksidansa u hrani, kontrolom njene proizvodnje i akumulacije u biljkama može se povećati nutritivna vrijednost usjeva određenih vrsta.^[7]

1.2. ELEKTROANALITIČKE METODE

Elektroanalitičke metode su skupina analitičkih postupaka i tehnika kojima se informacija, odnosno podatak o koncentraciji, aktivitetu ili nekom drugom podatku određivane kemijske vrste (atoma, iona ili molekule) dobiva na temelju međusobno razmjernih odnosno analognih električnih veličina, tj. pomoću električnog napona, električne struje ili električnog naboja.^[8]

Elektrokemijska ćelija je ključni instrument u kojem se provode elektroanalitička mjerenja, a sastoji se od posude koja sadrži otopinu (najčešće je to otopina elektrolita - ionski vodič) u koju su uronjene elektrode - elektronski vodiči. One imaju dvojak karakter, jer na njima može nastati dana električna veličina, dok mogu služiti i za dovođenje iste iz vanjskog izvora.

Elektroda može imati ulogu senzora (osjetila) kada je uronjena u otopinu, jer tada dolazi do elektrokemijske reakcije prilikom koje se promjena koncentracije određene kemijske vrste manifestira kao promjena razlike potencijala uspostavljene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Pored toga, elektroda može biti sredstvo za dovođenje električne veličine koja uzrokuje promjene na dodirnoj površini elektroda - otopina. Kao produkt navedene promjene nastaje neka druga veličina koja se mjeri.^[9]

Kod većine elektroanalitičkih metoda mjereni podatak o svojstvima elektrolitne otopine dobivamo s pomoću jedne od elektroda elektrolitičke ćelije. Tu elektrodu nazivamo radnom kada kroz ćeliju teče električna struja, a indikatorskom pri potenciometrijskim mjerenjima. Stoga, temelj elektroanalitičkih mjerenja jest elektrokemijska reakcija na radnoj ili indikatorskoj elektrodi.^[8]

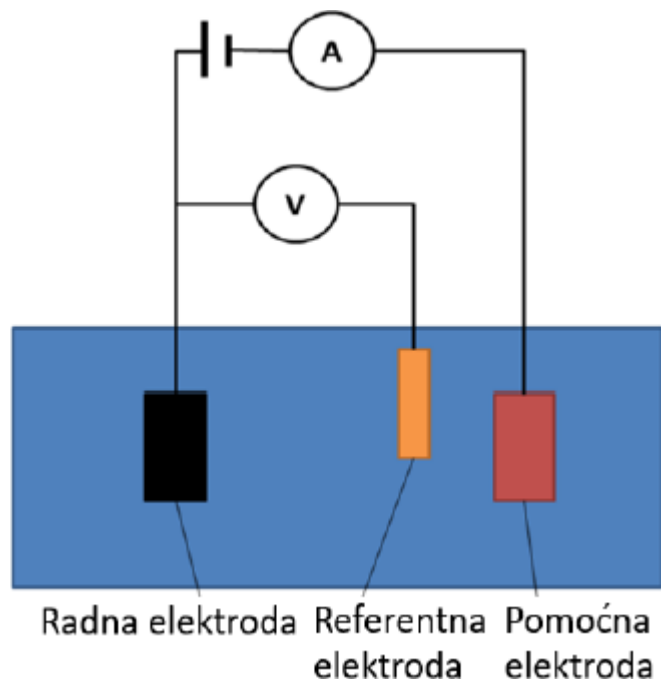
Elektroanalitička kemija danas dominira u području elektrokemije zbog toga što se njene metode mogu automatizirati, i izgraditi elektronski instrument pomoću kojeg se lako dobivaju

računalni zapisi rezultata. Ovo je danas široko zastupljeno naročito u kliničkoj medicinskoj praksi, i u ekološkim istraživanjima onečišćenosti zraka, vode i tla pomoću elektrokemijskih senzora.^[10]

1.2.1. Voltometrija

Voltometrija je elektroanalitička tehnika koja se bavi kvalitativnom i kvantitativnom analizom uzorka. Zajednička značajka svih voltometrijskih metoda je primjena potencijala (E) na elektrodu te praćenje nastale jakosti struje (i) u elektrokemijskoj ćeliji. Često se primijenjeni potencijal mijenja ili se jakost struje nadzire u nekom vremenu t ; stoga se voltometrijske metode mogu smatrati funkcijama potencijala, protoka struje te vremena. Smatraju se aktivnim tehnikama, za razliku od pasivnih tehnika poput potenciometrije, jer primijenjeni potencijal potiče reakciju tvari na površini elektrode i uzrokuje promjenu njene koncentracije oksidirajući ili reducirajući navedenu tvar.^[11] Prikaz ovisnosti struje o potencijalu naziva se voltamogram.

Moderni voltamografski instrument sastoji se od računala, potenciozata i elektrokemijskog članka. Potenciozat vrši ulogu primjene poznatog potencijala te mjerenja jakosti struje. Elektrokemijski članak sastoji se od uzorka u odgovarajućem otapalu, ionskog elektrolita i najčešće tri elektrode: referentne (engl. reference), pomoćne ili protuelektrode (engl. counter) te radne (engl. working) elektrode, definiranih površina.^[11] Mjerenje potencijala odvija se između radne i referentne elektrode, čime se kontrolira signal pobude, dok se struja mjeri između radne i protuelektrode praćenjem signala odziva sustava.^[12]

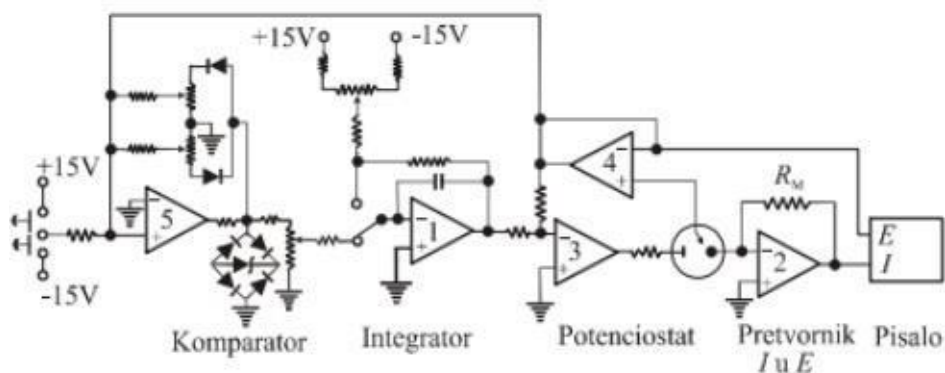


Slika 3. Elektrokemijska ćelija za voltametrijsko mjerenje

Voltametrijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja sadrži tri elektrode: radnu, pomoćnu ili protuelektrodu i referentnu elektrodu.

Radna elektroda (WE - Working Electrode) je mjesto na kojem se odigrava ciljana reakcija i njena struja je izvor analitičke informacije. Električni signal se formira i mjeri u odnosu na protuelektrodu (CE – Counter Electrode) i na njoj se ne odvija reakcija tako da njen materijal ne mora biti katalitički nego inertan kako bi se samo uspostavio strujni tok. Pomoću protuelektrode, koja može biti zlatna, platinska, ugljikova itd. ostvaruje se tok električne struje kroz ćeliju, dok se na radnoj elektrodi odvija redoks reakcija.

Prema referentnoj elektrodi, koja je najčešće Ag/AgCl elektroda, se regulira pobudni signal ili mjeri odzivni signal.^[10]

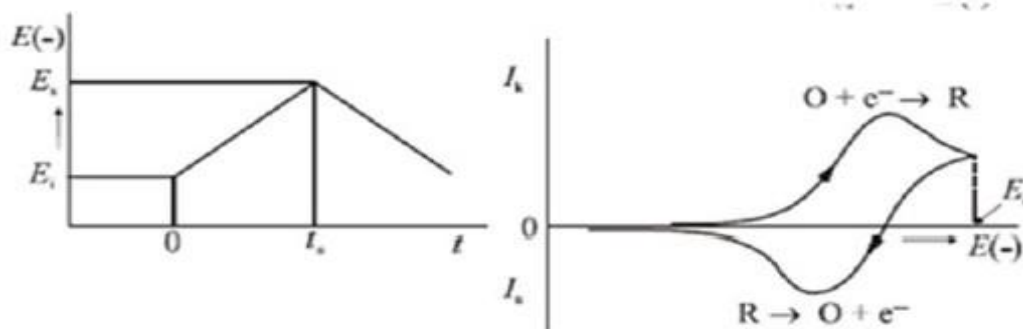


Slika 4. Naprava za voltametriju i cikličku voltametriju

Od mnogih voltametrijskih tehnika najveću primjenu nalaze linearna ili linear sweep (LSV), ciklička (CV), polarografija (linearna voltametrija s kapajućom živinom elektrodom), normalno pulsna (NPV), diferencijalna pulsna (DPV), pravokutnovalna (engl. square-wave voltammetry, SWV) i stripping voltametrija.

1.2.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektrokemijski postupak koji se koristi pri proučavanju kinetike i mehanizama elektrodnih reakcija, određivanja redoks potencijala i broja izmijenjenih elektrona, istraživanja adsorpcijskih procesa i kemijskih reakcija koje prethode ili slijede prijenosu elektrona.^[10] Granica detekcije u optimalnim uvjetima iznosi 10^{-5} – 10^{-6} M. U cikličkoj voltametriji, potencijal radne elektrode mijenja se konstantnom brzinom (u voltima po sekundi, $V s^{-1}$), te se mjeri protok struje u odnosu na proteklo vrijeme. Promjena potencijala se obrće na određenoj točki potencijala, otkud i potječe naziv ciklička voltametrija. S obzirom da je brzina promjene potencijala (engl. sweep rate; scan rate) konstantna, proteklo vrijeme se može prevesti u potencijal te rezultate prikazati kao graf ovisnosti jakosti struje o primijenjenom potencijalu, tj. voltamogram.



Slika 5. Signal pobude i odziva cikličke voltametrije

Kako se potencijal približava redoks potencijalu analita, mjerena jakost struje raste. Promjenom potencijala preko karakterističnog potencijala redoks procesa nastaje strujni vrh (pik) zbog promjene oksidacijskog stanja analita, a nakon tog javlja se pad jakosti struje, posljedica smanjenja koncentracije analita u blizini elektrode. Povratkom potencijala na početnu vrijednost dolazi do oksidacije/redukcije produkata nastalih u prvoj polovici ciklusa u

slučaju reverzibilne reakcije. Oblik cikličkog voltamograma ovisi o raznim parametrima, poput brzine prijenosa tvari, prijenosa elektrona i kemijskim reakcijama koje se odvijaju uz redoks reakcije.

1.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Nalik na električni otpor koji je mjera suprotstavljanja prolasku istosmjerne električne struje kroz strujni krug, električna impedancija je mjera suprotstavljanja prolasku izmjenične struje kroz strujni krug. Otpor prolasku struje je kod električnih vodiča i otpora u normalnim okolnostima jednak i za istosmjernu i za izmjeničnu struju (eventualne razlike nastupaju za dovoljno visoke frekvencije izmjenične struje). Odnosi struje, napona i otpora u istosmjernim strujnim krugovima definirani su Ohmovim zakonom gdje je otpor nekog elementa određen omjerom pada napona na njemu i struje koja prolazi kroz njega te uzrokuje taj pad napona:

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

Međutim, ukoliko se u strujni krug uključe i kondenzatori i/ili zavojnice, dakle elementi koji imaju reaktivni otpor odnosno električnu reaktanciju, Ohmov zakon se mora posredstvom Fourierove transformacije, odnosno Laplaceove transformacije za $s=j\omega$, izraziti u području kružne frekvencije $j\omega$:

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (2)$$

gdje su U i I vektori napona, odnosno struje u kompleksnoj ravnini, a Z je električna impedancija. Pojednostavljeno, transformacijom napona, struja, otpora i reaktancija, dakle cijelog strujnog kruga, iz domene vremena u domenu kružne frekvencije, zaustavlja se u proizvoljnom trenutku vremena rotacija vektora napona i struje (fazora). Omjer apsolutnih vrijednosti napona i struje (amplituda napona, odnosno struje) određuje tada apsolutnu vrijednost ili modul impedancije, a razlika u faznim kutovima daje argument impedancije. Uobičajeno je u takvom prikazu vektor napona izvora postavljati na realnu os kompleksne ravnine i tek nakon toga odrediti položaj vektora struje. Impedancija se također prikazuje u kompleksnoj ravnini kao vektor određene dužine i argumenta, tj. faznog kuta, pri čemu se

otpor kao realni dio impedancije postavlja na realnu os kompleksne ravnine, a reaktancija kao imaginarni dio impedancije na imaginarnu os kompleksne ravnine.

1.2.3.1. Mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se temelji na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal. EIS koristi nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni ili strujni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal.

Mjerenje impedancije mora zadovoljavati sljedeće nužne uvjete :

- 1) LINEARNOST – relacija između pobudnog i odzivnog signala mora biti linearna
- 2) STABILNOST – uklanjanjem stimulansa, sustav se mora vratiti u prvotno stanje
- 3) KAUZALNOST – sustav ne smije producirati odgovor prije primjene pobudnog signala

Postoje dvije metode mjerenja impedancije:

- single-sine tehnika
- multi-sine tehnike

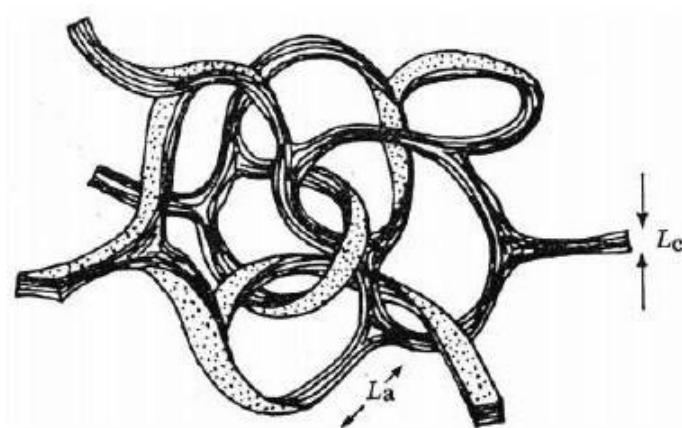
Osnova obiju metoda jest da se sinusni signal sa malom amplitudom narine na elektrodu i mjeri se potencijalni ili strujni odziv.

1.3. ELEKTRODE

1.3.1. Radna elektroda – elektroda od staklastog ugljika

Staklasti ugljik je materijal kojeg karakteriziraju svojstva grafita kombinirana sa svojstvima stakla i keramike. Njegova najvažnija svojstva su: visoka toplinska stabilnost, tvrdoća, niska gustoća, niska električna otpornost, niska toplinska otpornost, visoka kemijska otpornost i nepropusnost za plinove i tekućine.

Struktura staklastog ugljika (Slika 6) dugo je bila predmet rasprave. Smatralo se da su prisutni sp^2 i sp^3 hibridizirani atomi, ali je utvrđeno da se radi samo o sp^2 hibridiziranim atomima. Novija istraživanja pokazuju da staklasti ugljik ima strukturu povezanu s fullerenom.^[13]

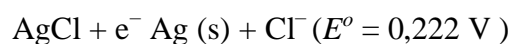


Slika 6. Struktura staklastog ugljika

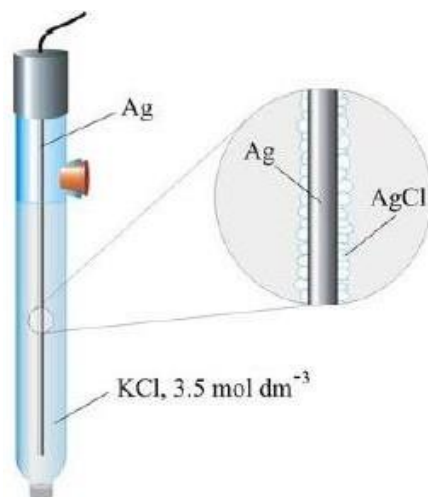
Zbog svojih povoljnih karakteristika, staklasti ugljik se često koristi u proizvodnji elektroda. Elektroda se priprema utiskivanjem valjčića ili pločice staklastoga ugljika u teflonski nosač ili se staklasti ugljik zalijepi aralditnim ljepilom u staklenu cjevčicu.^[10]

1.3.2. Referentna elektroda – srebro/srebrov-klorid elektroda

Srebro/srebrov klorid elektroda je najčešće korištena referentna elektroda zbog svoje jednostavnosti, neotrovnosti, niske cijene i stabilnosti. Zasniva se na reakciji (1):



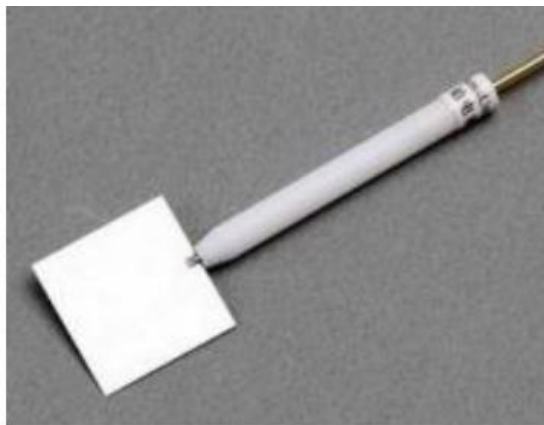
Priprema se tako da srebrnu elektrodu (komadić srebrene žice kojoj je jedan kraj savijen u uzvojniciu, a na površini joj je anodnom oksidacijom u kloridnoj otopini stvoren sloj teško topljivog AgCl), uronimo u kloridnu otopinu zasićenu s AgCl. Aktivitet Ag^+ iona a time i potencijal elektrode, reguliran je koncentracijom kloridnih iona u otopini. Najčešće se rabi srebro/srebrov klorid elektroda sa zasićenom otopinom KCl-a, kojoj je elektrodni potencijal +0,197 V u odnosu prema standardnoj vodikovoj elektrodi.^[10]



Slika 7. Srebro/srebrov-klorid elektroda

1.3.3. Protuelektroda – platinska pločica

Zbog elektrolitičkih svojstava, platina je pogodan materijal za izradu protuelektroda za voltametrijska mjerenja. Na njoj se u pravilu odvijaju samo reakcije razvijanja kisika i vodika. Izvedena je u obliku tanke pločice (Slika 8) kako bi se dobila što veća površina, jer je tada manja gustoća struje, odnosno manje odstupanje od njenog ravnotežnog stanja.



Slika 8. Pt-elektroda

1.4. MODIFIKACIJA ELEKTRODA

1.4.1. Elektroda od staklastog ugljika

Krute elektrode zasnovane na ugljiku su trenutno u širokoj upotrebi u elektroanalitici, ponajviše zbog svog širokog raspona potencijala, niske pozadinske struje, bogate površinske kemije, niske cijene, kemijske inertnosti i prikladnosti za različite kvalitativne i kvantitativne metode. Iako svi često korišteni ugljikovi materijali u elektrodama imaju osnovnu strukturu šesteročlanog aromatskog prstena i sp^2 hibridizaciju, razlikuju se u relativnoj gustoći na svojim površinama te posljedično i u kinetici prijenosa elektrona. Najpopularniji ugljikovi materijali u primjeni uključuju staklasti ugljik, ugljikovu pastu, ugljikova vlakna, film, trake i dr.^[15]

Staklasti ugljik (engl. glassy carbon, GC) je popularan materijal u izradi krutih elektroda zbog svojih izvrsnih mehaničkih i električkih svojstava, širokog raspona potencijala, kemijske inertnosti i reproducibilnosti. Također staklasti ugljik odlikuje i niska brzina oksidacije i niska permeabilnost za tekućine i plinove. Materijal se priprema pažljivim zagrijavanjem predmodelirane polimerne smole u inertoj atmosferi. Strukturno, staklasti ugljik se sastoji od tankih i smotanih trakica poprečno povezanih slojeva grafita (Slika 6).

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

Najčešće korišteni senzori utemeljeni na nanocijevima i nanožicama uklopljeni u unutrašnjost materijala su ugljikove nanostrukture.

Prilikom modifikacije senzora najčešće se koriste ugljikove nanocjevčice (CNT). Sastoje se od koncentričnih šupljih valjaka promjera nekoliko nm, a duljine nekoliko stotina μm . Međusobno su povezane prstenastim šesterokutima ugljikovih atoma.

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

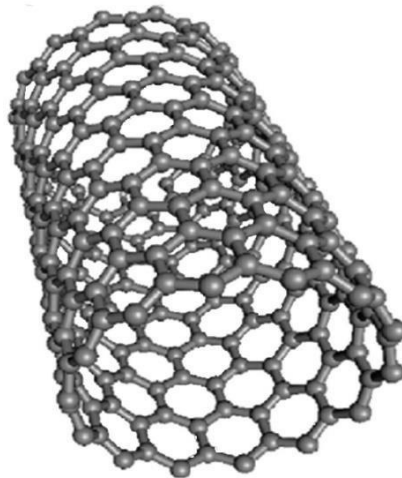
Svojstva CNT-a mogu se modelirati dodatkom raznih funkcionalnih skupina, vezanih kovalentnim ili ne-kovalentnim vezama. Sve modifikacije utječu na električna svojstva materijala.

Senzori na bazi ugljikovih nanočestica dijele se:

- jednozidne nanocijevi (eng. Single-walled carbon nanotubes, SWCNT) - jedan koncentrični valjak
- višezidne nanocijevi (eng. Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) - nekoliko koncentričnih valjaka

1.4.1.2. Jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT)

Jednozidne nanocijevi sastoje se od sloja grafita raspoređenog u obliku šupljeg cilindra. U središtu cijevi nalazi se hibridizirani sp^2 atom ugljika dok su krajevi cijevi oblikovani posebnom raspodjelom peterokutnih i šesterokutnih prstenova što im daje pravu zakrivljenost i omogućava zatvaranje grafitnog cilindra.

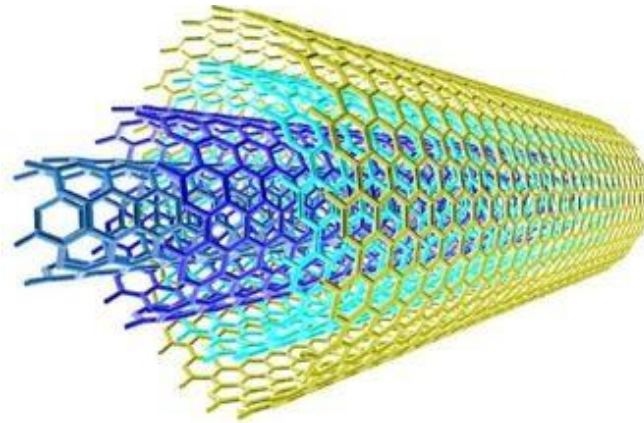


Slika 9. Struktura SWCNT

Definiraju ih neka od svojstava poput izvrsne snage, velike električne provodljivosti, velike kontaktne površine, termalna stabilnost, kemijska stabilnost te lagan materijal.

1.4.1.3. Višezidne ugljikove nanocijevčice (MWCNT)

Višezidne nanocijevi su višeslojne cilindrične nanočestice. Sastoje se od više koncentričnih šupljih cilindara grafena, različite veličine koji su raspoređeni jedni unutar drugih. Imaju složenu strukturu, a svaki sloj ugljika okarakteriziran je drugačijom kiralnošću i elektronskim svojstvima.

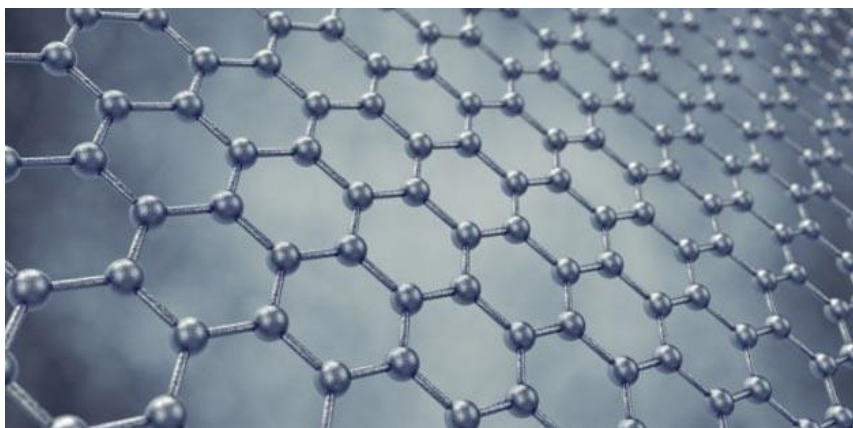


Slika 10. Struktura MWCNT

Svojstva koja karakteriziraju MWCNT su: izvanredna aktivna površina, kemijska inertnost, visoka čvrstoća i mala otpornost na prijenos naboja u vodenoj i nevodenoj otopini.

1.4.1.4. Grafen (Gr)

Grafen je alotropska modifikacija ugljika koja se sastoji od ugljikovih atoma raspoređenih u dvodimenzionalnu heksagonalnu strukturu koja se može usporediti s policikličkim aromatskim ugljikovodikom kvazibeskonačne veličine.^[16]

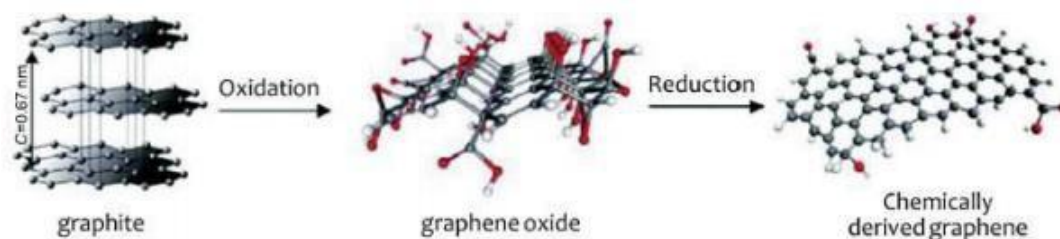


Slika 11. Struktura grafena^[17]

Struktura grafena se sastoji od ugljikovih atoma koji su raspoređeni u dvodimenzionalnu heksagonalnu strukturu, koji su međusobno povezani sp^2 vezama. Svaki atom ugljika je povezan sa susjednim ugljikovim atomom snažnom σ -vezom, ali i slabom π -vezom. Upravo zbog toga grafen ima odlična mehanička svojstva. Također, grafen pokazuje izvanrednu sposobnost prijenosa elektrona, koji se slobodno mogu kretati u kristalu grafena zbog postojanja π -orbitale. Smatra se da je grafen osnovna građevna jedinica za ostale ugljikove nanočestice kao što su grafit, nanocjevčice i fulereni.

Grafen pokazuje iznimna mehanička, toplinska i električna svojstva, smatra se ujedno najtanjim i najčvršćim dosad znanim materijalom, prekidne čvrstoće od 42 Nm^{-1} . Na zamislivoj razini, toliko je čvrst da kada bi se teoretski raketa u punoj brzini zabila u grafen debljine ekvivalentne debljini vrha olovke, grafen ne bi pukao. Upravo zbog njegove debljine od jednog atoma, grafen je proziran, elastičan i sadrži enormno veliku specifičnu površinu od $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ što je ekvivalentno činjenici da jedan gram grafena ima specifičnu površinu nogometnog terena.^[18]

Grafen se proizvodi metodom tekuće eksfolijacije, tj. razbijanjem slojeva grafita pomoću ultrazvučne energije u tekućem mediju.

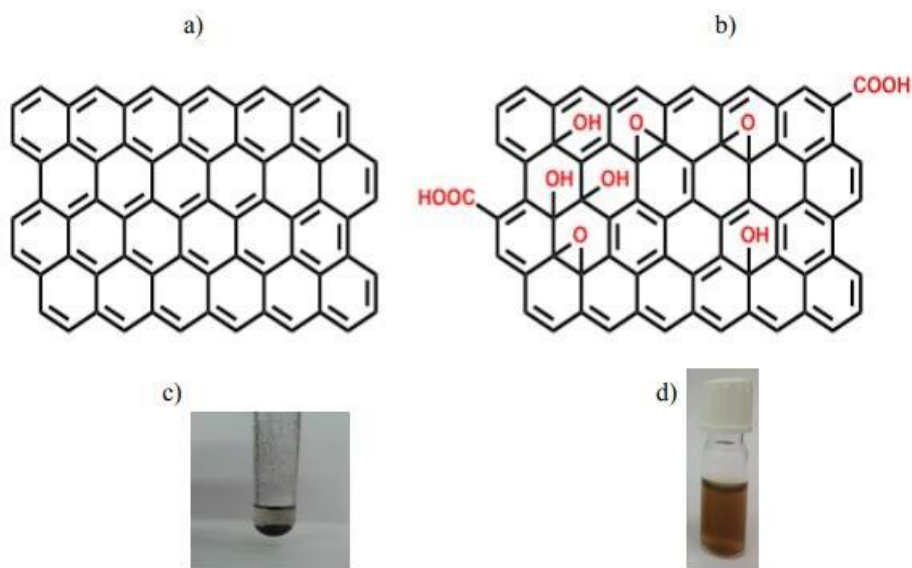


Slika 12. Dobivanje grafena

1.4.1.5. Reducirani grafenov oksid (rGO)

Grafenov oksid (GO) je tanak film grafenske strukture koji sadrži razne kisikove funkcionalne skupine kovalentno vezane na svoju bazu i rubone skupine poput epoksidne (CO-C), hidroksidne (C-OH), karbonilne (C=O), karboksilne (COOH), i laktanske, čija prisutnost omogućava topivost GO u vodi i organskim otapalima. Zbog prisutnosti kisikovih funkcionalnih skupina sp^3 hibridizirane strukture grafenov oksid se smatra izolatorom.^[19]

Grafenov oksid nastaje raslojavanjem i dispergiranjem grafitovog oksida do jednog, dva ili nekoliko slojeva grafenskih listova pri čemu se zadržavaju kisikove skupine u strukturi. Grafenov oksid najčešće se dobiva mehaničkim miješanjem ili ultrazvučnim metodama u polarnom organskom otapalu ili vodenom mediju.



Slika 13. a) Struktura grafena; b) Struktura grafenovog oksida; c) Uzorak grafena dobiven nakon redukcije GO; d) Otopina GO

Reducirani grafenov oksid (rGO) dobiva se redukcijom grafenovog oksida pomoću raznih metoda kao što su kemijska, termička, foto-kemijska, foto-termička i elektrokemijska redukcija.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopina

Za pripravu otopina potrebnih za provedbu eksperimenta korištene su sljedeće kemikalije:

Tablica 1. Korištene kemikalije

Kemikalija	Molekulska formula	Dobavljač
Etanol (96%)	C_2H_5OH	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Etanol (apsolutni)	C_2H_5OH	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Galna kiselina	$C_7H_6O_5$	SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Sumporna kiselina (96 %)	H_2SO_4	T.T.T. d.o.o., Sveta Nedjelja
Octena kiselina (99,8 %)	CH_3COOH	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Tartarna kiselina	$C_4H_6O_6$	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Natrijev hidroksid	$NaOH$	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Natrijev acetat	CH_3COONa	GRAM-MOL d.o.o., Zagreb
Fosforna kiselina (85%)	H_3PO_4	Merck-Alkaloid, Skoplje
Borna kiselina	H_3BO_3	Kemika d.d., Zagreb
N, N - Dimetilformamid	C_3H_7NO	Merck KgaA, Darmstadt
Jednozidne ugljikove nanocijevčice (SWCNT)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Višezidne ugljikove nanocijevčice (MWCNT)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Grafen (Gr)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH
Grafenov oksid (GO)		SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH

2.1.1. Priprava otopine natrijevog acetata ($V=250$ mL)

Pripravljena je otopina natrijevog acetata, koncentracije 0,1 M, otapanjem 2,05 g CH_3COONa u destiliranoj vodi i razrjeđenjem na konačni volumen od 250 mL.

2.1.2. Priprava otopine octene kiseline ($c=0,1$ M; $V=1$ L)

Otopina octene kiseline pripravljena je dodavanjem 5,7 mL koncentrirane HAc ($w=99,8\%$) u tikvicu od 1 L. Tako pripravljena otopina ima koncentraciju 0,1 M.

2.1.3. Priprava otopine sumporne kiseline ($c=0,5$ M; $V=0,5$ L)

Otopina sumporne kiseline koncentracije 0,5 M pripravljena je dodavanjem 13,9 mL H_2SO_4 ($w=96\%$) u 0,5 L destilirane vode.

2.1.4. Priprava otopine acetatnog pufera (jakost=0,1 M; $\text{pH}=3,6$; $V=1$ L)

U 0,1 M otopinu octene kiseline (pH je iznosio 3,07) dodavana je uz miješanje 0,1 M otopina natrijeva acetata za postizanje pH 3,6. pH je kontroliran pH -metrom sa staklenom pH elektrodom.

2.1.5. Priprava otopine natrijevog hidroksida ($c=1$ M; $V=100$ mL)

Otopina NaOH pripravljena je otapanjem 4 g NaOH u 100 mL destilirane vode.

2.1.6. Priprava model otopine vina ($\text{pH}=3,6$; $V=1$ L)

Model otopina vina se sastoji od 12 % (v/v) udjela etanola i tartaratne kiseline koncentracije 33 mM. Za pripravu 1 L gore navedene otopine 5 g tartaratne kiseline je otopljeno u 12 % (v/v) vodenoj otopini etanola. pH vrijednost ove otopine je iznosila 2,5 te je podešavana do 3,6 dodatkom 1 M otopine NaOH. pH je kontroliran pH -metrom sa staklenom pH elektrodom.

2.1.7. Priprava Britton-Robinson pufera (B-R) (jakost= 0,1 M; pH=3,6-6,6; V=1 L)

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

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

0,43 g galne kiseline je dodano u destiliranu vodu i odmjerne tikvica je nadopunjena do konačnog volumena od 50 mL.

2.1.9. Priprava otopine 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M otopini KCl ($V=500$ ml)

0,825 g $K_3[Fe(CN)_6]$ i 3,75 g KCl je otopljeno u destiliranoj vodi na konačni volumen od 500 mL.

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

5 mg SWCNT dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF), te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji 2 sata, za dobivanje homogene suspenzije.

2.1.11. Priprava suspenzije MWCNT ($c=0,5$ mg mL⁻¹; $V=10$ mL)

5 mg MWCNT dodano je u 10 mL dimetilformamida (DMF), te je smjesa tretirana u ultrazvučnoj kupelji 2 sata, za dobivanje homogene suspenzije.

2.1.12. Priprava otopine reduciranog grafenovog oksida ($c=0,5$ mg mL⁻¹; $V=10$ mL)

Suspenzija grafenovog oksida je pripravljena miješanjem 5 mg grafenovog oksida s destiliranom vodom do konačnog volumena od 10 mL, te tretirana u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati.

2.1.13. Priprava otopine grafena ($c=0,5 \text{ mg mL}^{-1}$; $V=10 \text{ mL}$)

Suspenzija grafena je pripravljena otapanjem 5 mg grafena u destiliranoj vodi na konačni volumen od 10 mL, te tretirana u ultrazvučnoj kupelji oko 6 sati.

2.2. Aparatura i elektrodni materijal

2.2.1. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

Elektrokemijska mjerenja izvršena su s potenciostatom (Autolab PGSTAT 302N) spojenim na osobno računalo (PC), kojim se upravlja pomoću GPES 4,9 Softwarea (Eco Chemie).

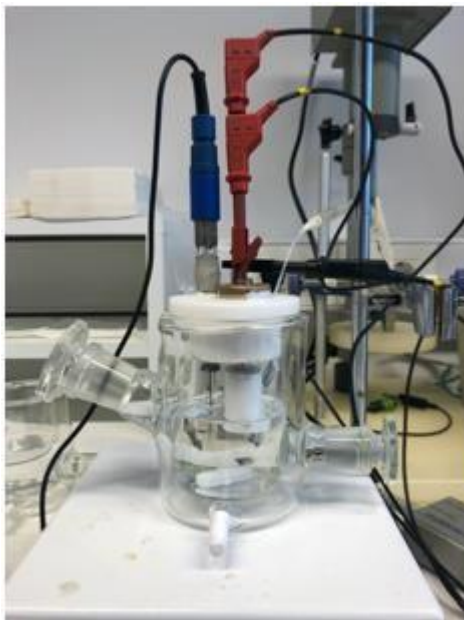
Za mjerenja je korišteno i magnetno miješalo kako bi se osigurala homogenost otopine.



Slika 14. Uređaj za elektrokemijska mjerenja

2.2.2. Elektrokemijska ćelija

Prilikom elektrokemijskih mjerenja korištena je elektrokemijska ćelija od staklenog materijala.



Slika 15. Elektrokemijska ćelija

Prije svakog mjerenja ćelija je pripremljena na sljedeći način:

1. ispiranje koncentriranom dušičnom kiselinom – osigurava se uklanjanje nečistoća ili ostataka iz prethodnih mjerenja,
2. ispiranje vodovodnom vodom,
3. ispiranje destiliranom vodom,
4. ispiranje etanolom,
5. ispiranje destiliranom vodom,
6. ispiranje malom količinom elektrolita koji se koristi za sljedeće mjerenje.

2.2.3. Radna elektroda, referentna elektroda i protuelektroda

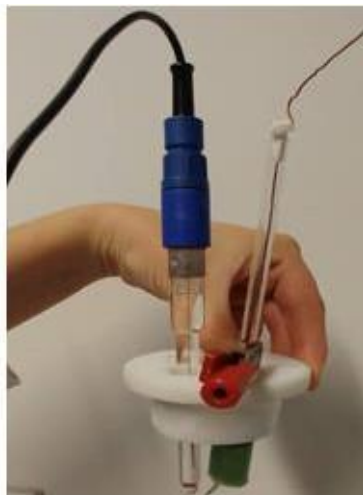
Kao radna elektroda korištena je elektroda od staklastog ugljika (GCE) uklopljena u bazu načinjenu od teflona.



Slika 16. Radna elektroda

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

Kao protuelektroda korištena je platinska pločica koja je prije svakog mjerenja očišćena koncentriranom HNO_3 , potom isprana vodovodnom i destiliranom vodom.



Slika 17. Referentna i protuelektroda

2.2.4. Priprema radne elektrode

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

1. mehanička priprema:

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

2. elektrokemijska priprema:

- u $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ u području potencijala od -0.2 V do $+1.2 \text{ V}$, bez miješanja otopine
- ciklizacija (deset ciklusa)

2.2.5. Modifikacija radne elektrode sa SWCNT i MWCNT

Na prethodno mehanički ili elektrokemijski pripremljenu GCE nanoseno je $15 \mu\text{L}$ suspenzije SWCNT (ili MWCNT), te je elektroda sušena u sušioniku 30 minuta na $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon nanošenja suspenzije i sušenja, elektroda je ciklizirana u $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (deset ciklusa) u području potencijala od -0.2 V do $+1.2 \text{ V}$, te zatim u mjernom puferu pri istim uvjetima.

2.2.6. Modifikacija radne elektrode elektrokemijski reduciranim grafenovim oksidom (ErGO)

Na prethodno mehanički pripremljenu GCE nanosen je sloj od $25 \mu\text{L}$ suspenzije grafenovog oksida. Modificirana elektroda je sušena u sušioniku 30 minuta na $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon sušenja vršena je elektrokemijska redukcija grafenovog oksida u mjernom puferu, ciklizacijom (deset ciklusa) u području potencijala od 0 V do $-1,5 \text{ V}$.

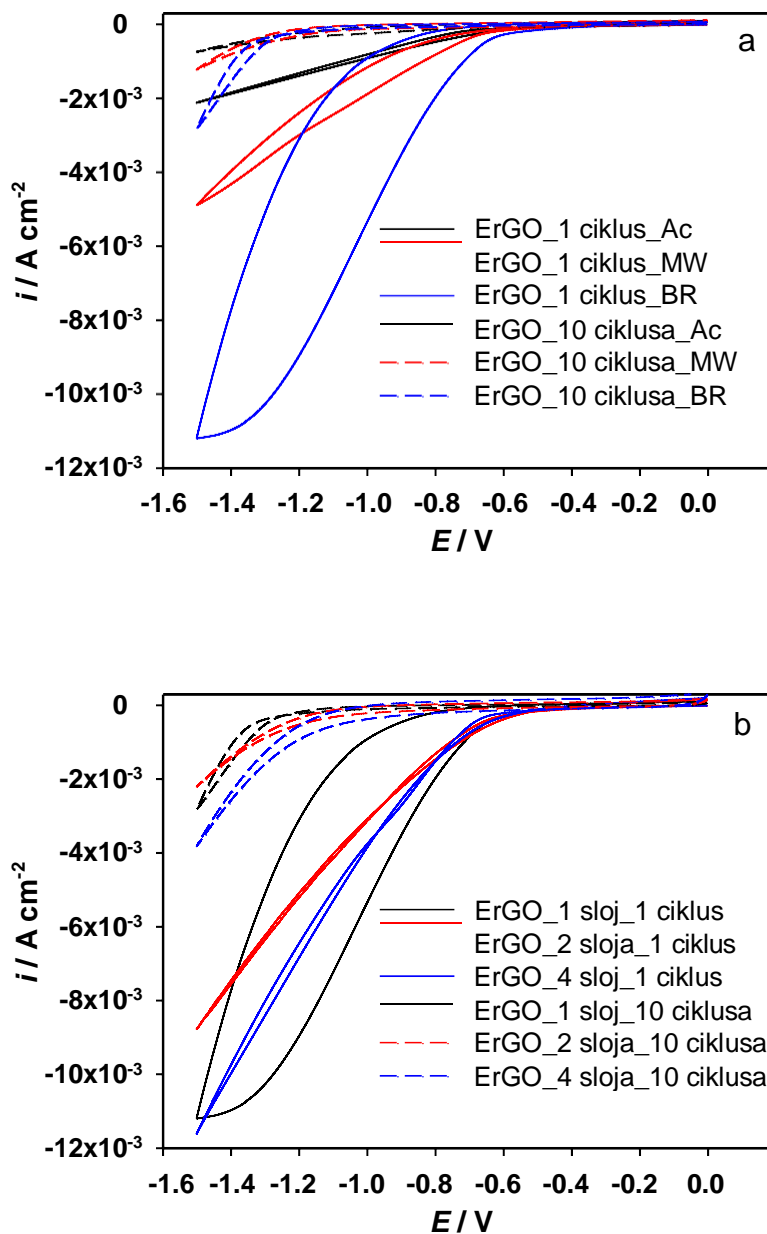
2.2.7. Modifikacija radne elektrode grafenom (Gr)

Prethodno mehanički pripremljena GCE je elektrokemijski oksidirana u 0,5 M H₂SO₄ ciklizacijom (deset ciklusa) u području potencijala od -0.2 V do + 1.2 V. Nakon toga je na elektrodu nanoseno 25 µL suspenzije grafena, te je elektroda sušena u sušioniku 30 minuta na 50 °C.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Elektrokemijska priprema modifikatora; utjecaj broja ciklusa i debljine sloja

3.1.1. ErGO



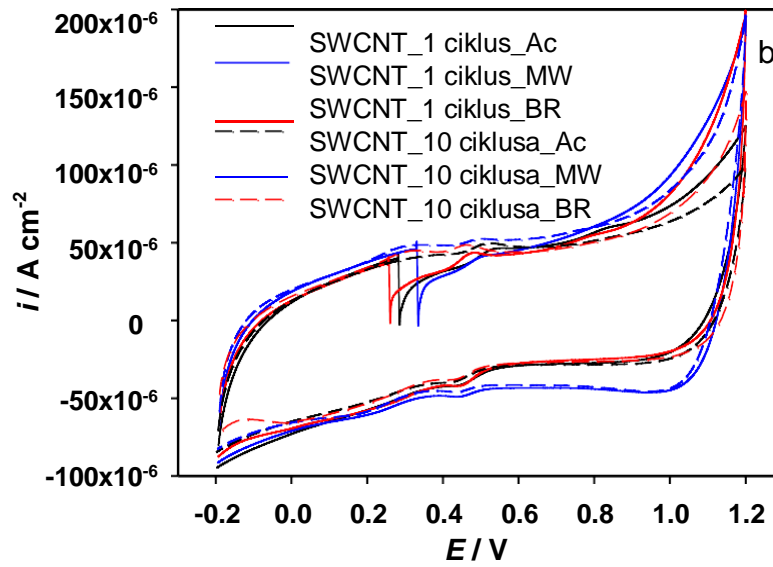
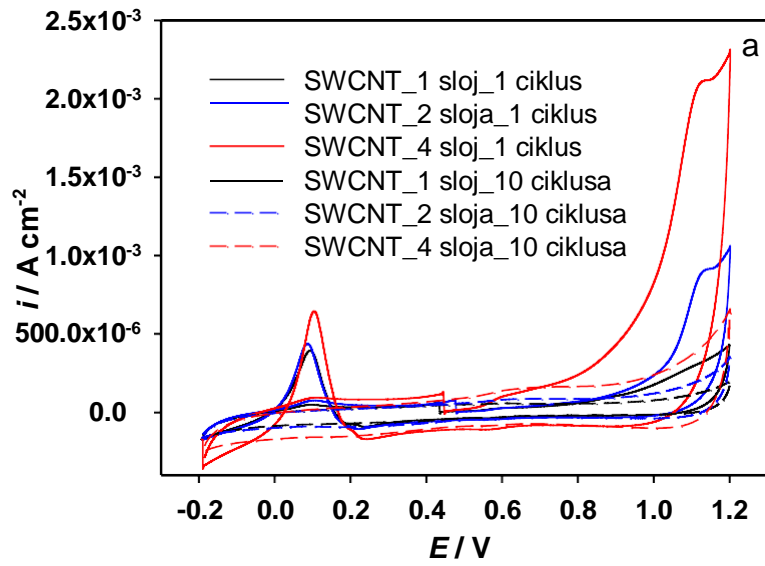
Slika 18. (a) CV snimljeni na elektrodama modificiranim s ErGO, pri različitim brojevima ciklusa i u različitim puferima; (b) CV snimljeni za različit broj ciklusa za različite debljine modifikatora na GCE (mjerena rađena u B-R puferu, pH 3,6; 0,1 M).

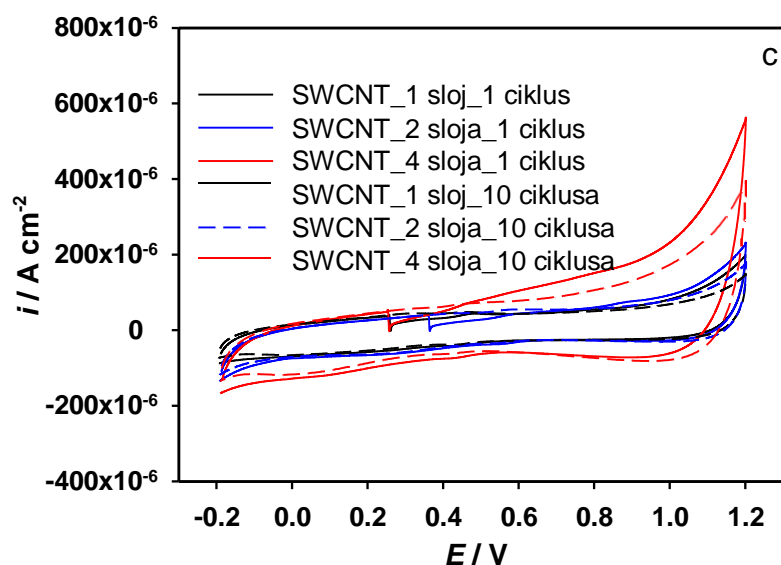
Elektrokemijska redukcija GO je rađena prema uvjetima navedenim u eksperimentalnom dijelu. Dakle, radila se u mjernom puferu u području potencijala od 0 do -1,5 V.

Snimljeni CV prikazani na slici 18a pokazuju porast katodne struje pri potencijalima negativnijim od -0,6 V u danim uvjetima za elektrodu modificiranu s jednim slojem grafenovog oksida (GO). Ovaj porast katodnih struja je različit za različite puferne. Porasti se mogu prepisati simultanim katodnim reakcijama izlučivanja vodika (HER) i redukciji grafenovog oksida. Iz slike 18a je vidljivo da se navedene reakcije intenzivnije odvijaju u B-R puferu. Nadalje, iz oblika katodne grane CV može se zaključiti da su reakcije potpunije (naročito za reakciju redukcije grafenovog oksida) u B-R puferu. U acetatnom puferu prvi i deseti ciklus katodne grane CV-a sugerira istu katodnu (e) reakciju (e).

Utjecaj debljine sloja modifikatora je rađen u B-R puferu i snimljeni CV (slika 18b) sugeriraju kompletnost katodnih reakcija (navedenoj prije) za elektrodu modificiranu s jednim slojem grafenovog oksida. Povećanjem debljine sloja GO katodna i anodna grana CV, snimljenog u području potencijala od -0,6 do -1,5 V ukazuje na identičnu katodnu reakciju. Budući je kinetika razvijanja vodika kontrolirana sastavom elektrolita i kinetičkim parametrima ovisnim o difuziji vrsta k elektrodi, očigledno je da se razlike u snimljenim CV (pogotovo za one s jednim ciklusom) odnose na elektrokemijsku redukciju GO. Povećanjem debljine sloja GO reakcije redukcije GO se događaju i u samoj masi modifikatora. Što je više modifikatora, njegova redukcija je nepotpuna u katodnoj grani te se nastavlja pri istim potencijalima i u anodnoj grani (između -0,6 i -1,5 V). Za razliku od toga, elektroda modificirana s jednim slojem, u istom području potencijala pokazuje različite struje u katodnoj i anodnoj grani, sugerirajući veći doseg elektrokemijske redukcije GO. Iz svega navedenog može se zaključiti da se veći doseg elektrokemijske redukcije GO može postići za tanje slojeve i u B-R puferu.

3.1.2.SWCNT





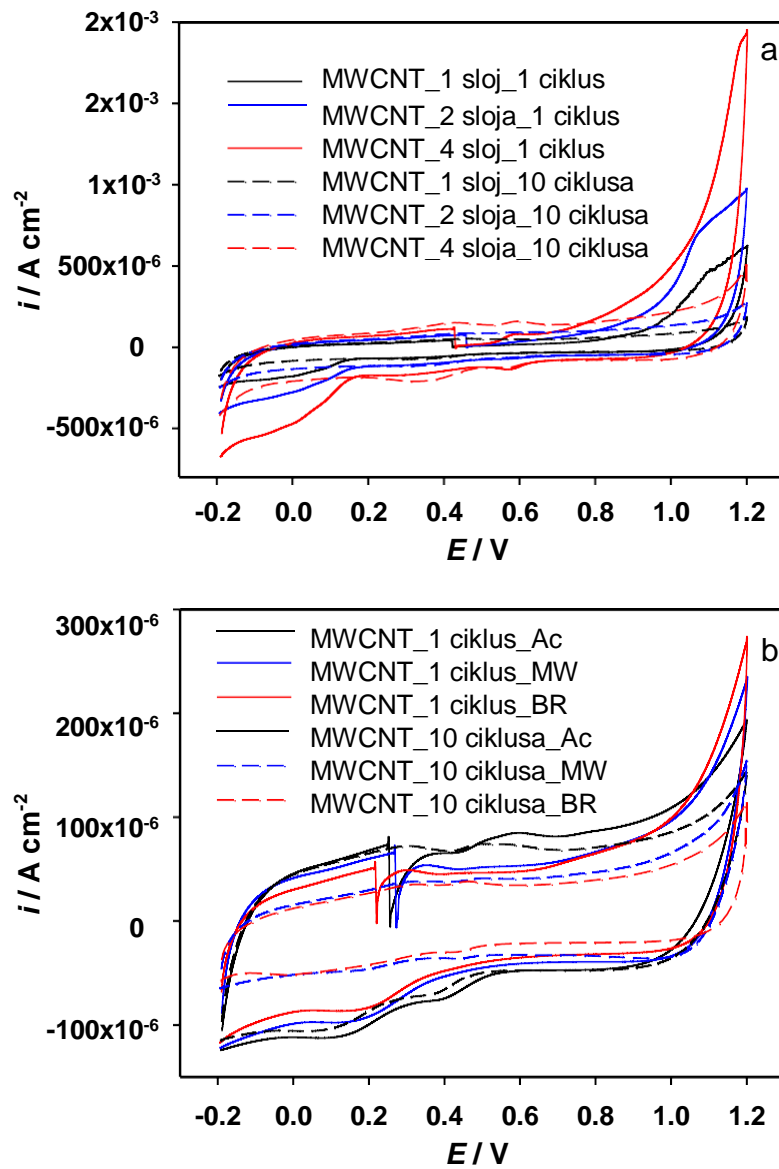
Slika 19. (a) CV snimljeni za elektrode modificirane sa SWCNT u 0,5 M H_2SO_4 pri različitim brojevima ciklusa i za različite debljine modifikatora; (b) CV snimljeni u različitim puferima za različiti broj ciklusa; (c) CV snimljeni u B-R puferu (pH 3,6; 0,1 M) za različite debljine modifikatora na GCE i za različit broj ciklusa

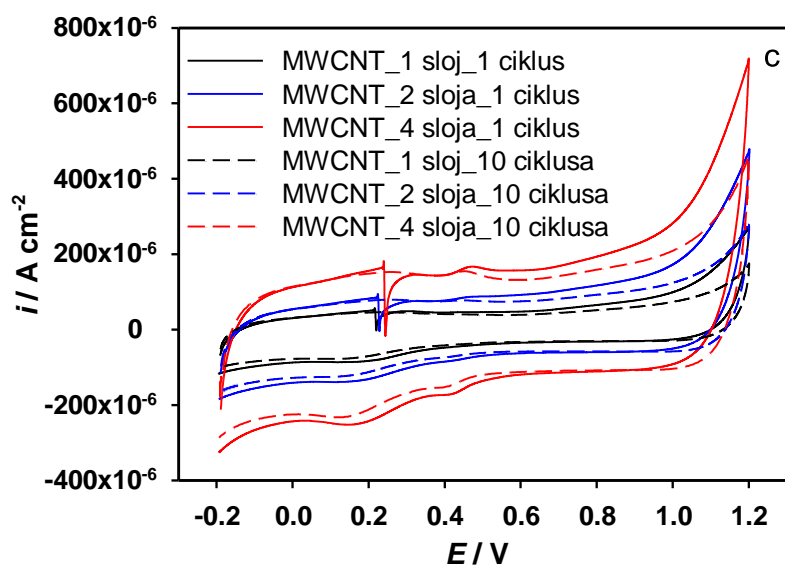
Slika 19a prikazuje snimljene CV na elektrodi modificiranoj s različitim debljinama slojeva SWCNT te s različitim brojem ciklusa u 0,5 M H_2SO_4 . Vidljivo je da u prvom ciklusu porastom debljine sloja raste i anodna struja od +0,7 V indicirajući oksidaciju SWCNT i stvaranje skupina s kisikovim atomima (karboksi, keto, hidroksi, itd.) ne samo na površini sloja već i u njegovoj masi. Odnosno, ako pretpostavimo da je površina ista, tada je za porast struje odgovorna isključivo SWCNT. Također, uočava se porast osnovnih struja s porastom debljine sloja što se opisuje pseudokapacitivnim ponašanjem nanomaterijala. Nadalje u ovim spektrima je vidljiva pojava anodne struje u katodnoj grani CV na oko +0,1 V. Ovaj pik je izraženiji što je sloj deblji. On se može prepisati lako oksidirajućim vrstama (nečistoćama) zaostalim tijekom pripreve SWCNT. Treba napomenuti da SWCNT nisu kemijski pročišćavane (u HNO_3) prije modifikacije, nekom od izvještenih metoda^[20] jer bi to značilo i istovremenu njihovu oksidaciju (ili bar parcijalnu oksidaciju).

Slika 19b prikazuje CV snimljene na SWCNT modificiranoj GCE s jednim slojem, u različitim puferima. Spektri ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje ove elektrode u svim mjernim puferima.

Ovisnost snimljenih CV o debljini sloja i broju ciklusa u B-R puferu je prikazana na slici 19c. Na snimljenim CV, bez obzira na broj ciklusa, uočava se porast ukupnih struja s porastom debljine sloja ukazujući na pseudokapacitivno ponašanje modificiranih elektroda. Ovo ponašanje je i očekivano za nanocijevaste ugljikove materijale.

3.1.3. MWCNT





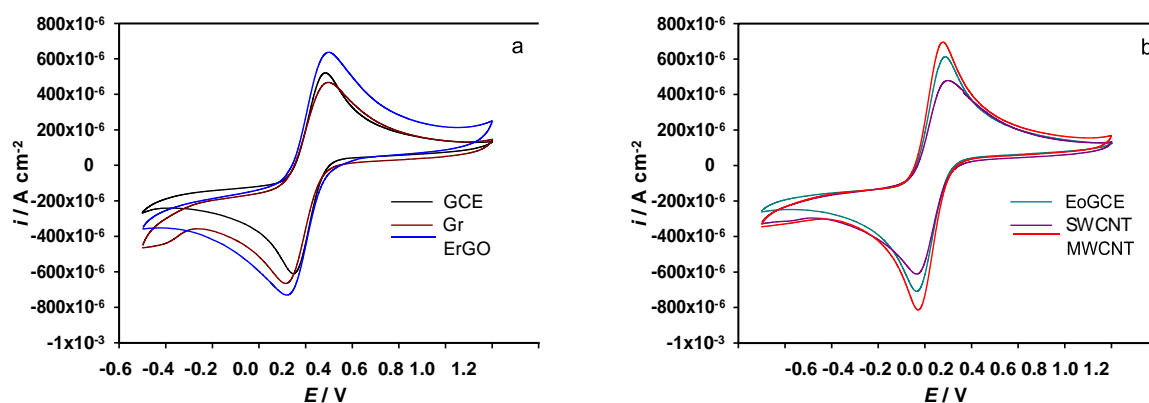
Slika 20. (a) CV snimljeni za elektrode modificirane sa MWCNT u 0,5 M H_2SO_4 pri različitim brojevima ciklusa i za različite debljine modifikatora; (b) CV snimljeni u različitim puferima za različiti broj ciklusa; (c) CV snimljeni u B-R puferu (pH 3,6; 0,1 M) za različite debljine modifikatora na GCE i za različit broj ciklusa

Slika 20a prikazuje snimljene CV na elektrodi modificiranoj s različitim debljinama slojeva MWCNT, te s različitim brojem ciklusa u 0,5 M H_2SO_4 . Kao i kod elektroda modificiranim sa SWCNT, uočava se da u prvom ciklusu porastom debljine sloja raste i anodna struja od +0,7 V indicirajući oksidaciju MWCNT i stvaranje skupina s kisikovim atomima (karboksi, keto, hidroksi, itd.) ne samo na površini sloja već i u njegovoj masi. Također mogu se primijetiti i porasti katodnih struja ispod -0,1 V (u prvom ciklusu) koje indiciraju njihovu redukciju. Nadalje, na CV-u se uočava nekoliko pikova (anodnih i katodnih), čija je visina ovisna o debljini sloja. Pikovi između +0,2 V i +0,8 V postaju istaknutiji s povećanjem broja ciklusa. Ovo indicira naknadnu oksidaciju skupina formiranih na MWCNT u prvom ciklusu. Može se zaključiti da se formiranje skupina s većim stupnjem oksidacije ugljikovog atoma u MWCNT odvija stupnjevito. Ova pojava se može uočiti i kod elektrode modificirane sa SWCNT samo u manjem opsegu.

Slika 20b prikazuje CV snimljene na MWCNT modificiranoj GCE s različitim debljinama slojeva, u različitim puferima. Kao i u slučaju SWCNT, snimljeni spektri ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje ove elektrode u svim mjernim puferima. Nešto izraženije pseudokapacitivno ponašanje se može uočiti kod CV snimljenih u Ac puferu.

Ovisnost snimljenih CV o debljini sloja i broju ciklusa u B-R puferu je prikazana na slici 20c. Snimljeni CV, bez obzira na broj ciklusa, ukazuju na veće kapacitivne struje s porastom debljine sloja, tj. uočava se porast ukupnih struja s porastom debljine sloja ukazujući na pseudokapacitivno ponašanje modificiranih elektroda. U usporedbi sa SWCNT modificiranom GCE, ove struje su veće što je i očekivano s obzirom na sami mikrosastav MWCNT ("cijev u cijev"), koji omogućava bolji kontakt između nanocijevčica i stoga bolje "punjenje" MWCNT nabojima.

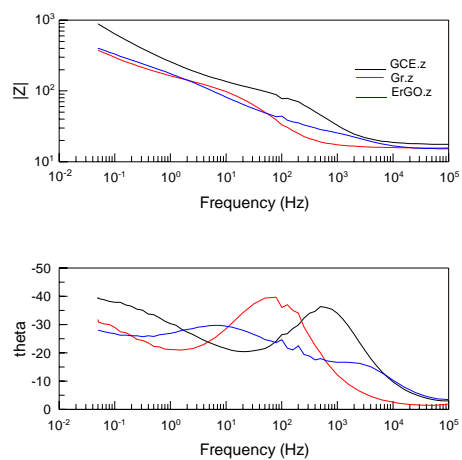
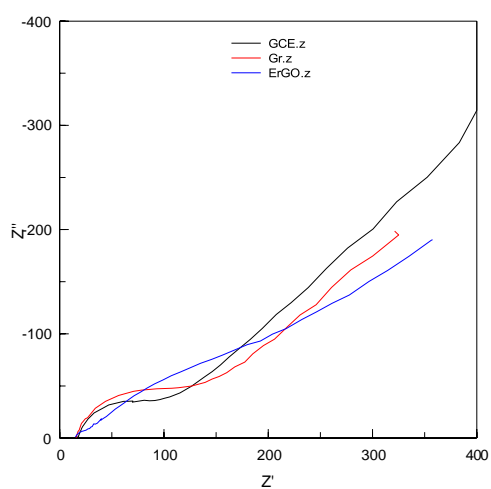
3.2. Elektrokemijsko ponašanje modificiranih elektroda u otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M KCl



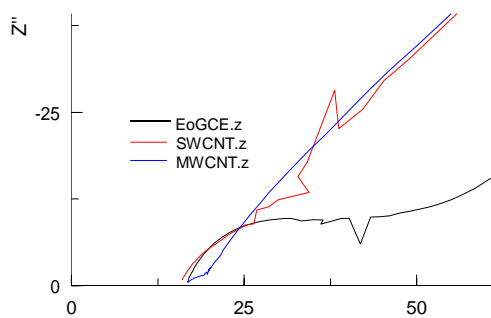
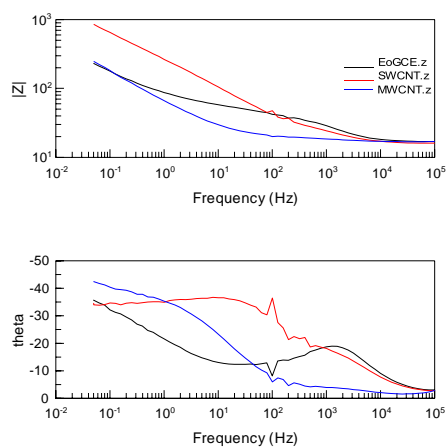
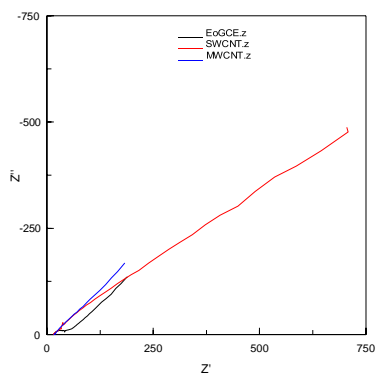
Slika 21. CV snimljeni za različite elektrode (debljine jednog sloja) u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M KCl

CV snimljeni u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M KCl otkrivaju reverzibilnije ponašanje (manju razliku potencijala između vrhova strujnih pikova) za elektrode tretirane materijalima koji su oksidirani i GCE elektrodu koja je oksidirana (b) u odnosu na mehanički pripremljenu elektrodu i elektrode koje su modificirane materijalima koji su reducirani ili nisu elektrokemijski tretirani (a). Stoga se može zaključiti da kinetika prijelaza elektrona (heterogena) ovisi o vrsti modifikatora kao i o njegovom tretmanu. U slučaju elektrokemijskog oksidacijskog tretmana, skupine stvorene elektrokemijskom oksidacijom na/u materijalu modifikatora olakšavaju transfer elektrona kroz heterogenu granicu otopina/elektroda, no to nužno ne znači da je broj ukupno izmijenjenih elektrona različit (usporediti ErGO i MWCNT). Debljina sloja modifikatora nije uzročila značajnije promjene u CV (nije prikazano).

a

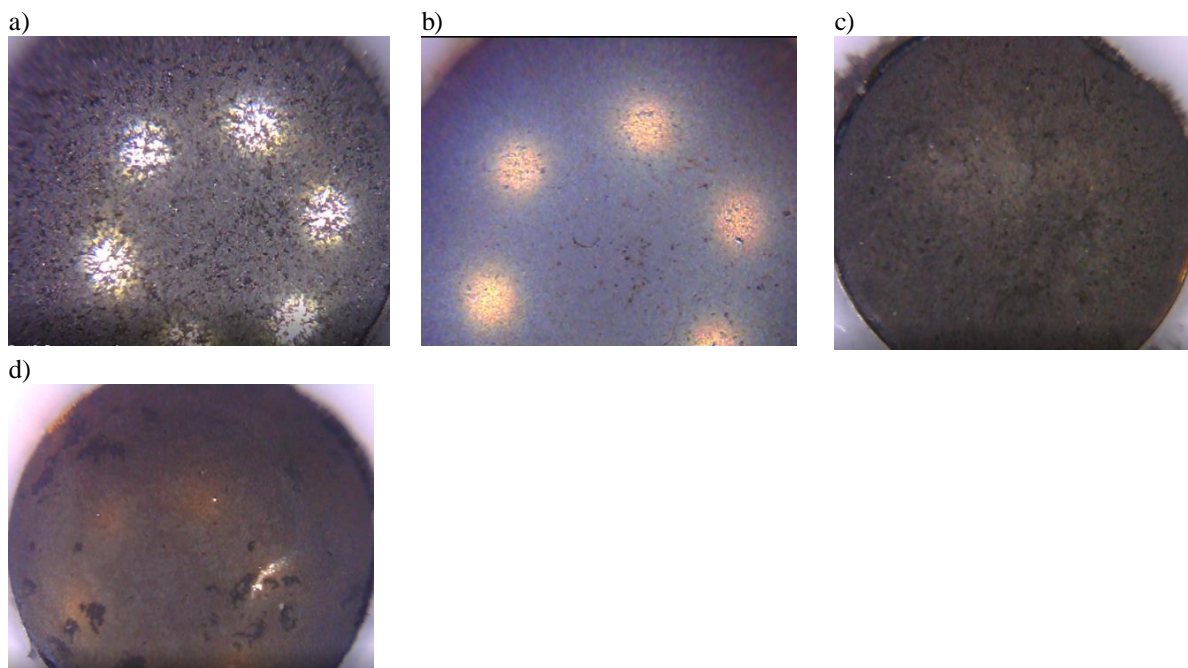


b



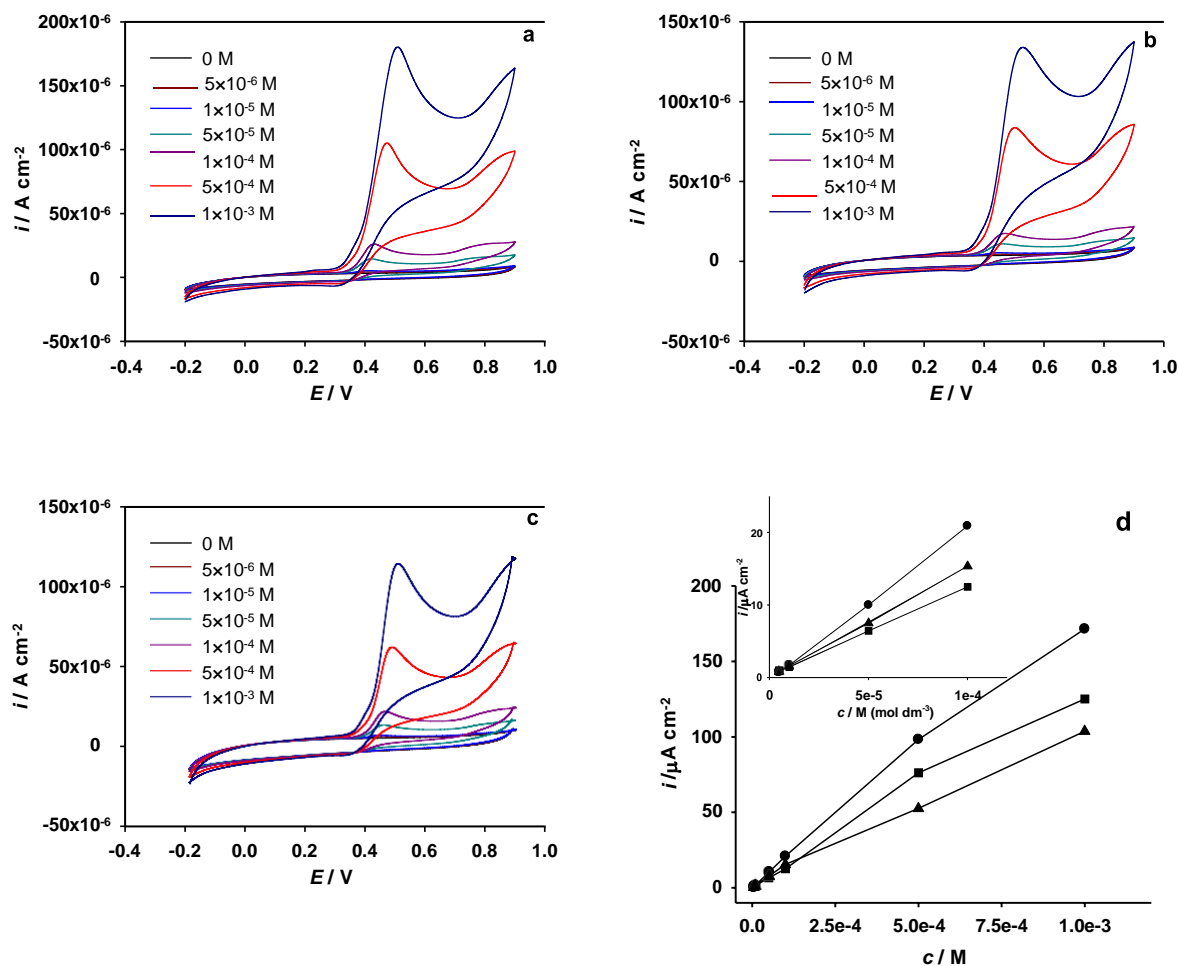
Slika 22. (a) CV i EIS snimljeni za različite elektrode u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M KCl; (b) CV i EIS snimljeni za elektrokemijski oksidirane elektrode u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M KCl

Snimljeni elektrokemijski impedancijski spektri (EIS) u 5 mM otopini $K_3[Fe(CN)_6]$ u 0,1 M KCl pokazuju jednostavan Randlesov električni krug, sastavljen od otpora elektrolita, otpora faradejskoj reakciji (prijenos elektrona preko granice faza otopina/elektroda) i difuzijskoj komponenti. Dakako, za neke sustave (SWCNT, MWCNT, ErGO) moguće je uočiti i neke druge procese vezane za modificirani sloj, no to prelazi okvire ovog diplomskog rada i upućuje na dodatna istraživanja koja bi rasvijetlila navedene procese. U ova istraživanja su se uključila i ona vezana za efekt debljine sloja na EIS spektar koja ovdje nisu prikazana. Modifikacijom GCE elektrode sa svim modifikatorima, osim s Gr, dolazi do smanjenja otpora faradejskoj reakciji, upućujući na poboljšanje elektrokatalitičkih svojstava modifikatora u odnosu na čistu GCE. Ista pojava je uočena kada je elektroda elektrokemijski oksidirana. Ovo upućuje na olakšan prijelaz elektrona između heterogene granice faza otopina/elektrolit kada na modifikatoru postoje funkcionalne skupine (stvorene elektrokemijskom oksidacijom) poput karboksi, keto, hidroksi skupina. Nadalje, modifikacija s grafenom nije rezultirala poboljšanjem elektrokatalitičkih svojstava zbog nedostatka navedenih funkcionalnih skupina. Isti su rezultati očekivani od ErGO (elektrokemijski reduciranog grafenovog oksida) no oni nisu dobiveni mjerenjima. Razlog može biti u nepotpunoj redukciji skupina, stvorenih tijekom pripreme grafenovog oksida (GO). Svi ovi snimljeni spektri su u suglasnosti sa snimljenim CV u istoj otopini. Kroz ova preliminarna mjerenja, može se zaključiti da se najbolja elektrokatalitička svojstva za elektrokemijske katalitičke procese očekuju od elektroda modificiranim sa MWCNT, ErGO i SWCNT, ali i od EoGCE. Nešto slabija elektrokatalitička svojstva se očekuju od nemodificirane GCE elektrode modificirane sa Gr.

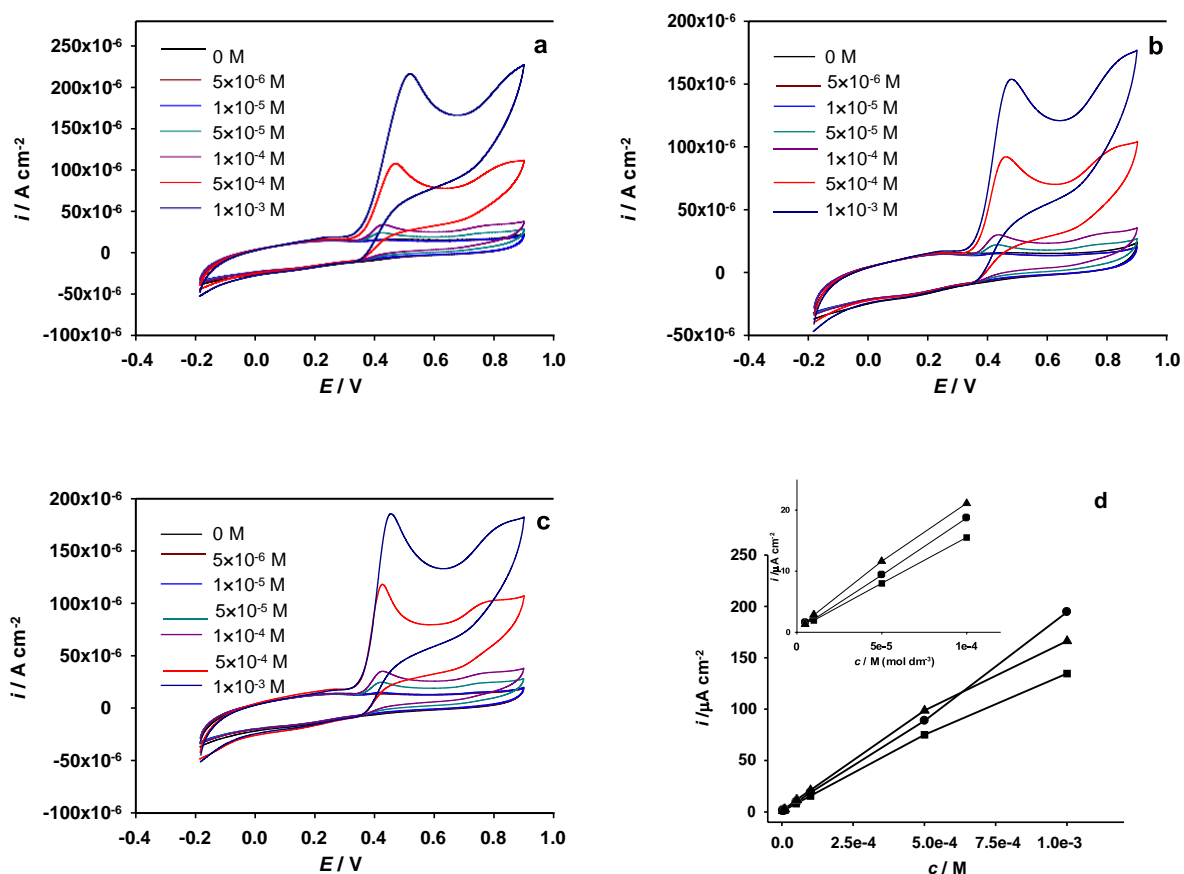


Slika 23. Mikroskopski snimak površine modificiranih GCE elektroda. (a) Gr; (b) ErGO; (c) SWCNT; (d) MWCNT

3.3. Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline na različito modificiranim elektrodama, u različitim puferima

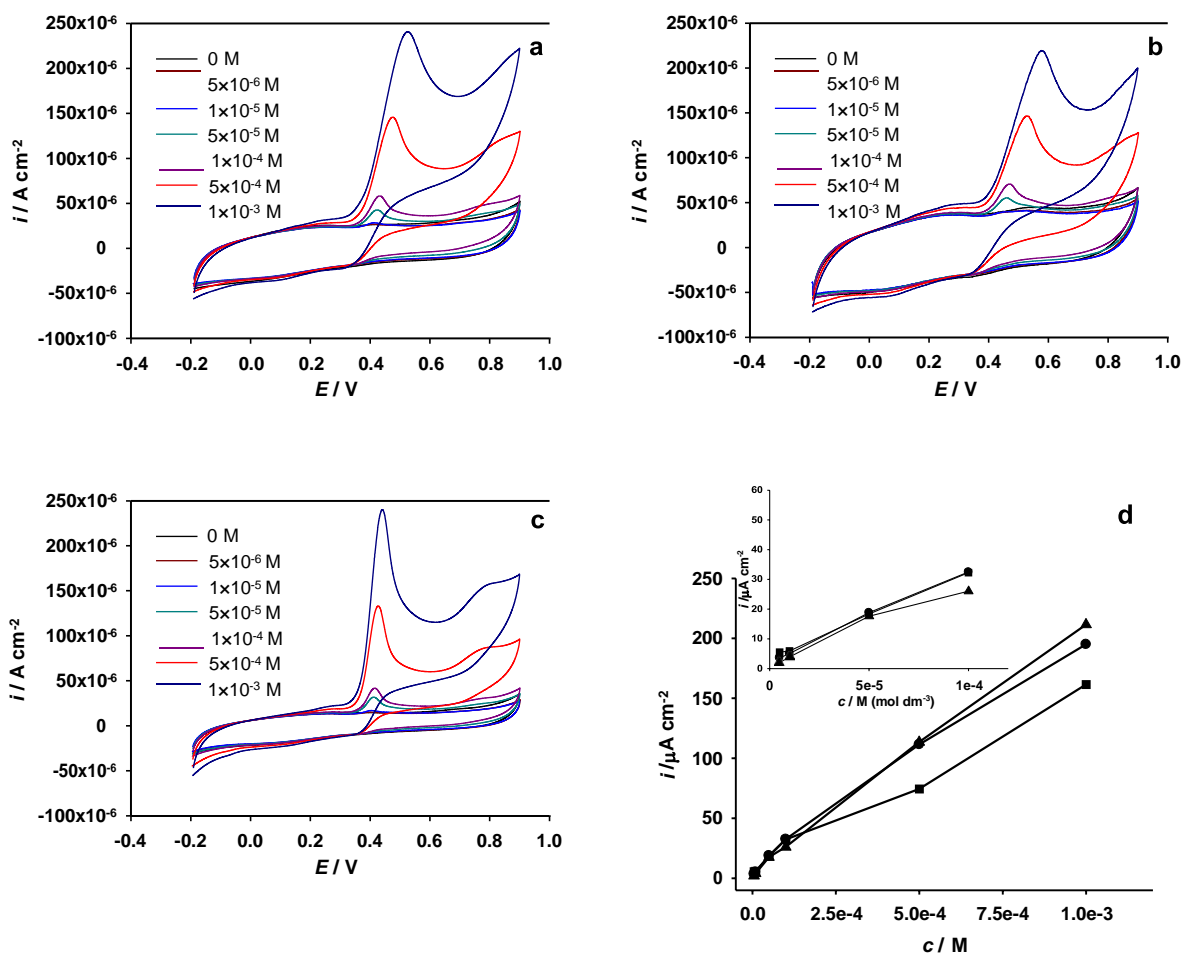


Slika 24. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, pri različitim koncentracijama galne kiseline u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji galne kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6



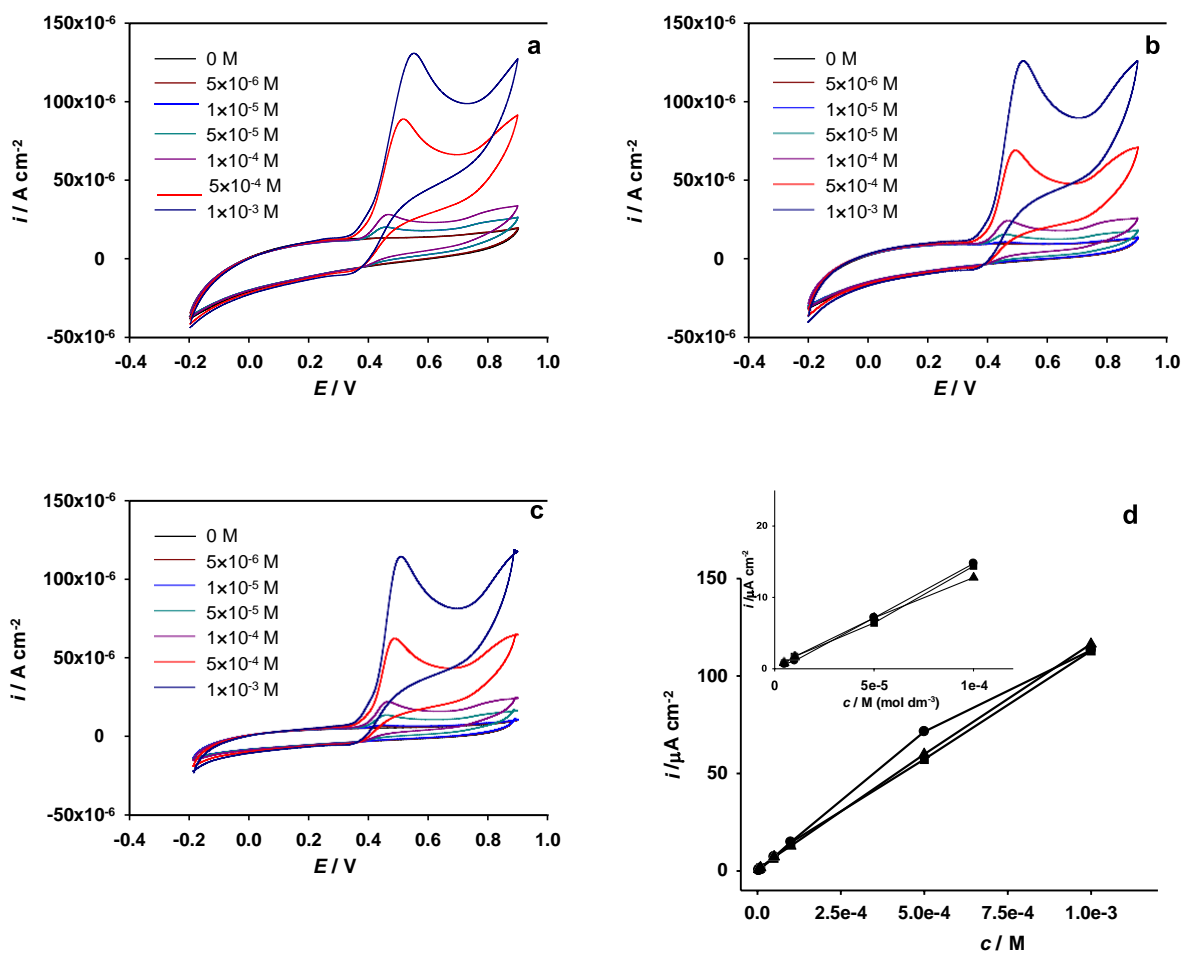
Slika 25. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa Gr, pri različitim koncentracijama galne kiseline u različitim puferima:

a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji galne kiseline za različite pufere: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6



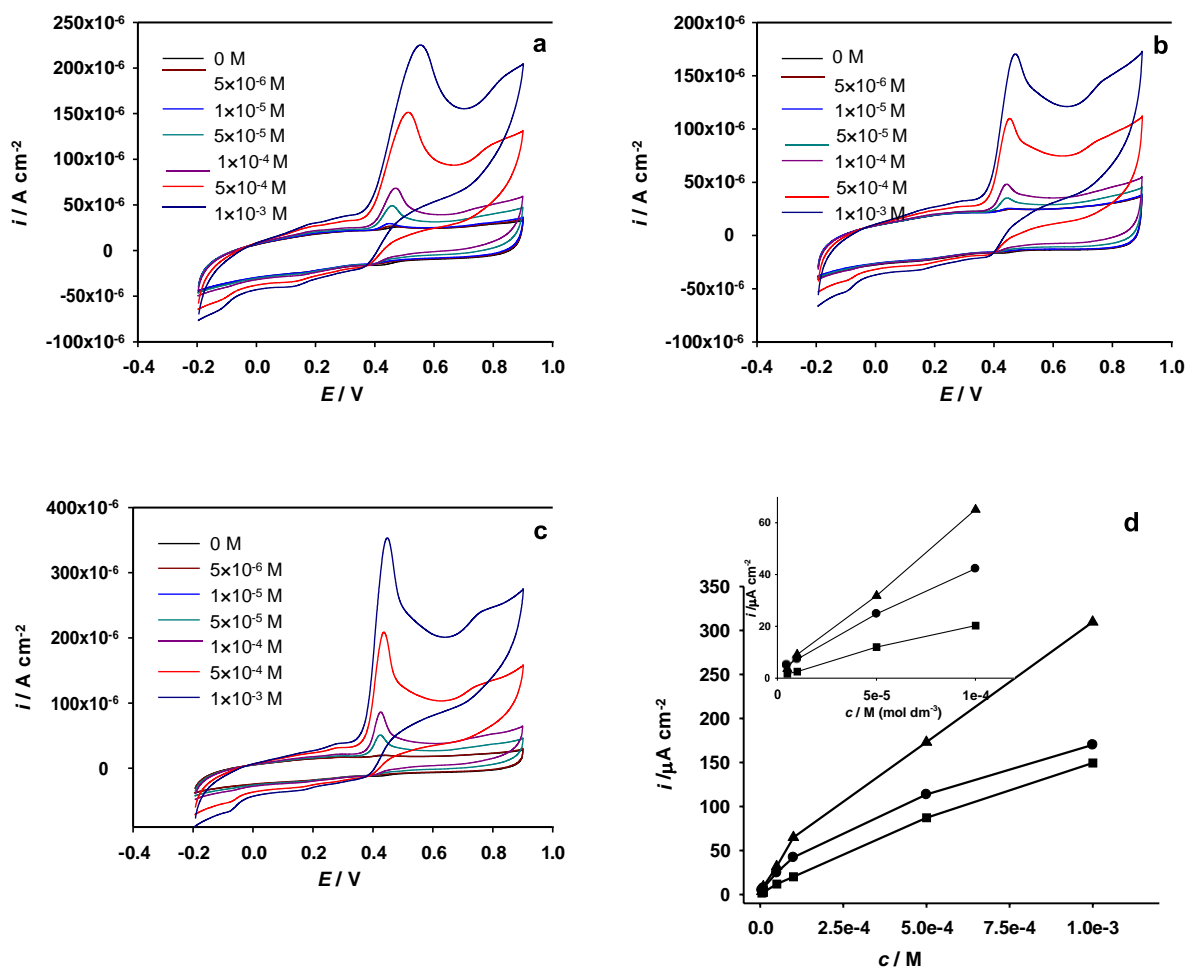
Slika 26. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri različitim koncentracijama galne kiseline u različitim puferima:

a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6. Posmik $50 mV s^{-1}$. d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji galne kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6



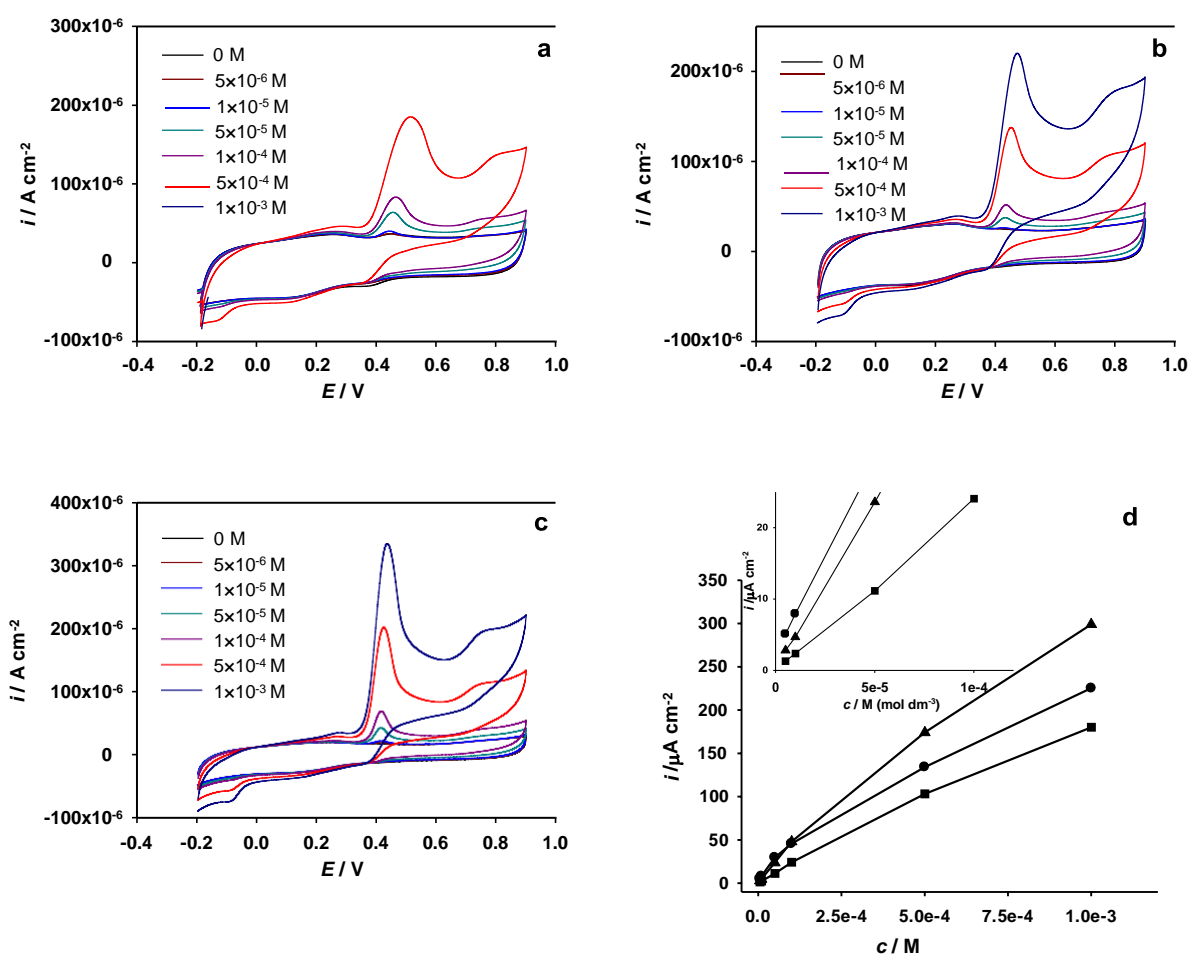
Slika 27. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika, pri različitim koncentracijama galne kiseline u različitim puferima:

a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji galne kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6



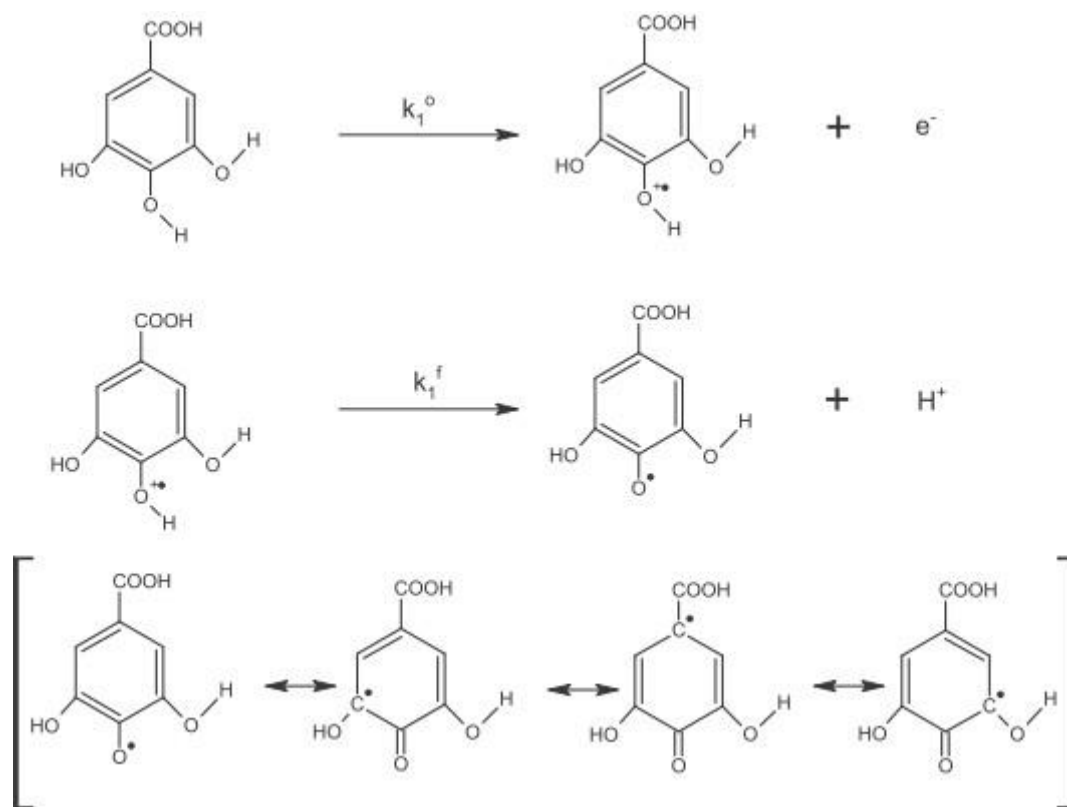
Slika 28. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa SWCNT, pri različitim koncentracijama galne kiseline u različitim puferima:

a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji galne kiseline za različite pufere: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6



Slika 29. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, pri različitim koncentracijama galne kiseline u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6. Posmik 50 mV s^{-1} . d) Ovisnost visine strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o koncentraciji galne kiseline za različite puferne: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) Britton-Robinson pufer, pri pH 3,6

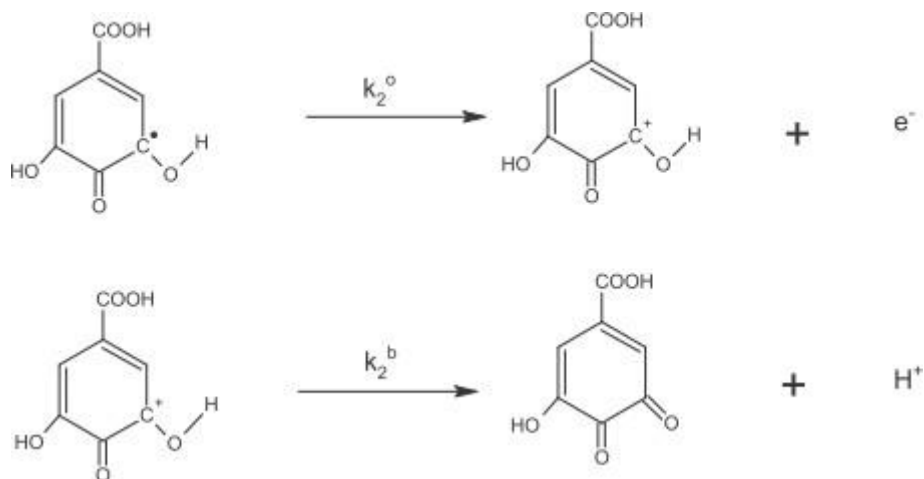
Na slikama od 24 do 29 uočava se da u svim sustavima porastom koncentracije galne kiseline raste i anodni strujni pik na +0,48 V. Ovaj koncentracijski ovisni strujni pik, se može pripisati ireverzibilnoj oksidaciji meta ugljikovog atoma na kojem se nalazi hidroksno skupina prema shemi 1.^[22]



Shema 1.

Pojava porasta anodne struje oko +0,75 V za više koncentracije galne kiseline se primjećuje za modifikatore temeljene na ugljikovim nanocijevčicama (SWCNT i MWCNT) koji su k tome i oksidirani. S obzirom na rezidualne oksidacijske ostatke na ErGO (zbog nepotpune redukcije), pojava ovog pika je manje izražena nego u slučaju nanocijevčica. Također, pojava ovog pika ovisi i o mjernom puferu. Tako je on prominentniji u B-R puferu, a supresivan u Ac puferu. Od modificiranih elektroda, ovaj efekt je najmanje uočljiv kod elektroda modificiranim s grafenom (Gr). Ovo i ne čudi imajući u vidu intenzitet elektrokatalitičkih svojstava grafena nasuprot materijalima koji imaju funkcionalne skupine s kisikom na sebi. Naime, elektrokemijska aktivnost grafena se u literaturi objašnjava kroz dva sukobljena pristupa^[23]: jedan drži da su to elektrokemijska reaktivna područja na grafenu ("rubovi ravnina", Compton), dok drugi pristup sugerira da i bazalne ravnine grafenskih materijala pokazuju zamjetna elektrokatalitička svojstva (Patel). Ovaj porast struje se uočava i na nemodificiranim

elektrodama no znatno manjeg intenziteta. Uz manju prominentnost ovog pika za nemodificirane elektrode, uočava se i njegova pojava na anodnijim potencijalima nego u slučaju modificiranih elektroda indicirajući sporiju kinetiku na ovakvim elektrodama i ulogu modifikacije. Konačno, ovaj pik se pripisuje oksidaciji "para" ili "orto" ugljikovog atoma galne kiseline prema reakciji:



Shema 2.

Dakle, može se zaključiti da se pojava anodnog pika na +0,75 V veže za: nanomaterijale; SWCNT, MWCNT, ErGO i pufer; B-R, MW.

3.4. Mehanizam oksidacije galne kiseline

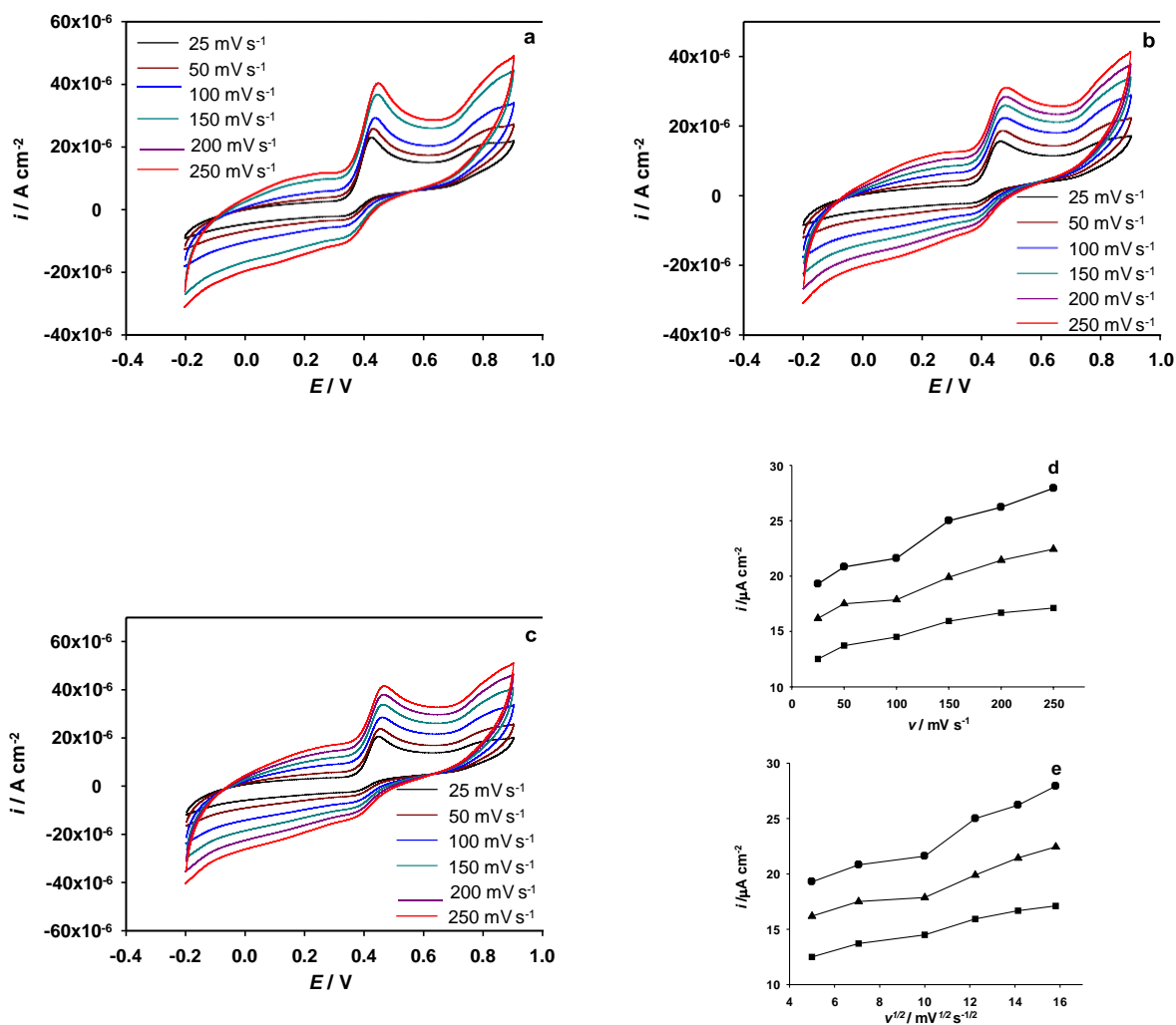
Kod elektroda na kojima postoje funkcionalne skupine, bilo rezidualne (ErGO), bilo elektrokemijski stvorene (SWCNT i MWCNT) pri višim koncentracijama galne kiseline dolazi do pojave anodnog predpika na oko +0,3 V. Pojava je uočljivija za poroznije materijale (SWCNT i MWCNT, nešto manje za ErGO) sa okso skupinama. Pojava ovog pika se povezuje s pojavom akumulacije galne kiseline na ovim materijalima, a u kojima ključnu ulogu imaju funkcionalne skupine na materijalima, budući je ovaj efekt zanemariv za elektrodu modificiranu s grafenom. Kod MWCNT akumulacija je naglašenija (zbog same građe MWCNT), te je i signal predpika veći. Slike koje pokazuju razliku CV spektara snimljenih u prvom i zadnjem ciklusu ukazuju na smanjenje strujnih pikova s brojem ciklusa što ide u prilog tvrdnji da se radi o akumulaciji, pogotovo na modificiranim GCE.

Prema tome, pojava ovog pika se može objasniti slijednim jednažbama:

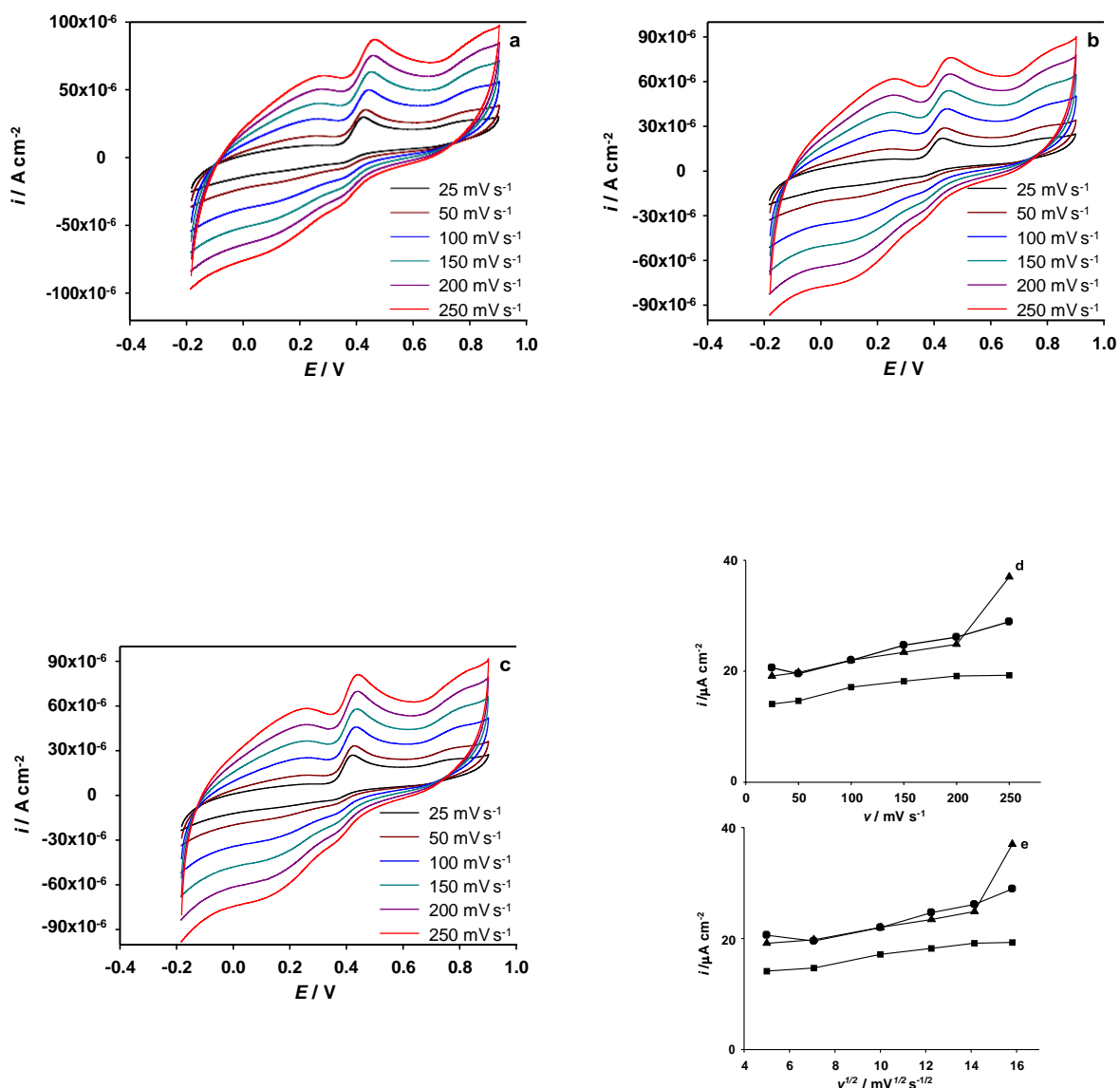


Akumulacija radikalnih spojeva galne kiseline Gal^{*+} (radikalni spojevi su vrlo reaktivni) može dovesti do njihove reakcije s MWCNT, pri čemu se MWCNT oksidiraju. Za očekivati je da ovih radikalnih spojeva galne kiseline bude više, pri višim koncentracijama. Kao posljedica kemijske oksidacije MWCNT s radikalnim spojevima ili olakšane elektrokemijske oksidacije MWCNT u prisutnosti radikalnih spojeva, pri višim koncentracijama galne kiseline javlja se katodni pik na -0,1 V, koji je identičan onome snimljenom u 0,5 M H_2SO_4 u prvom krugu (slika 20a).

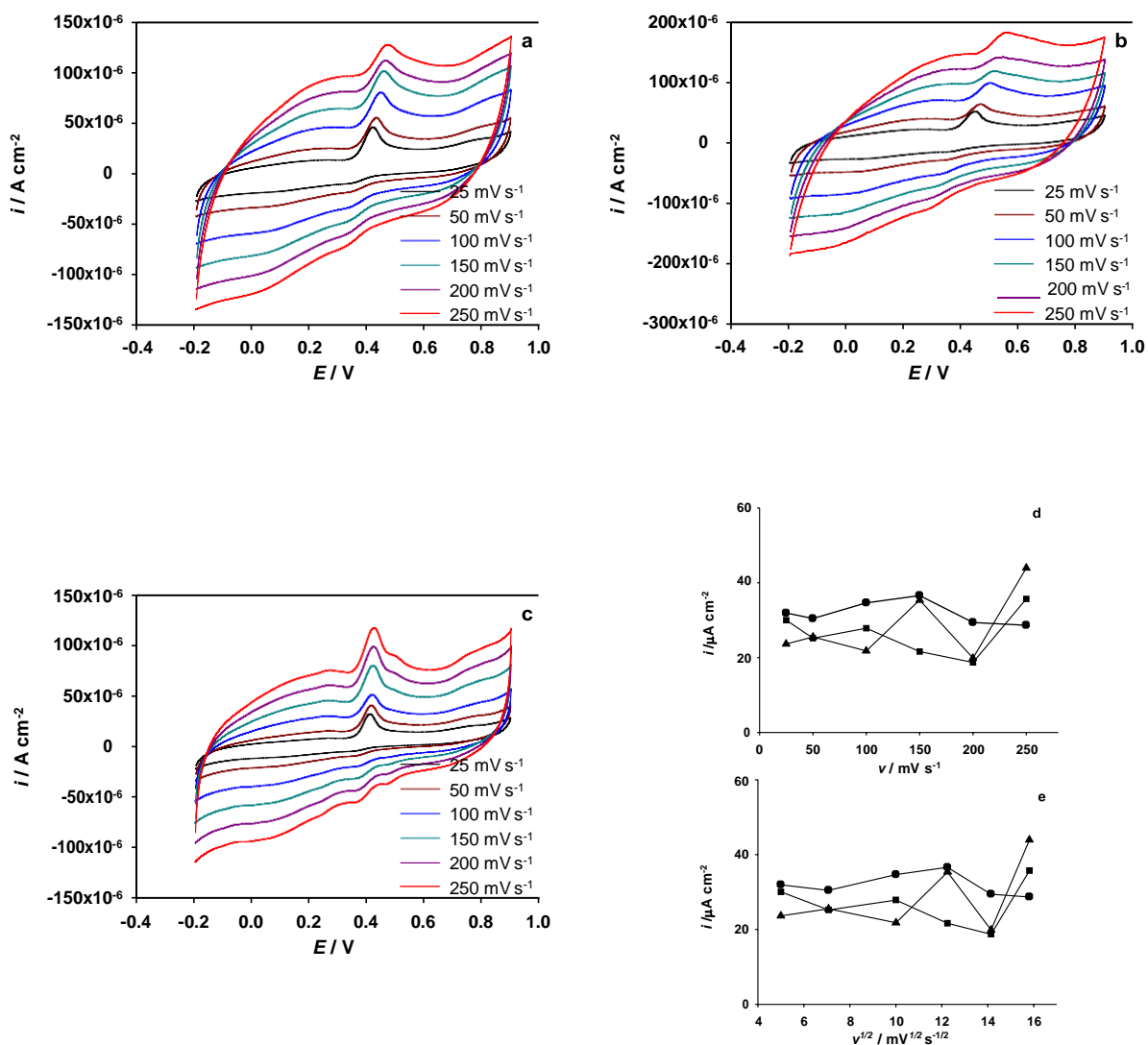
3.5. Ovisnost CV spektara o brzini posmika



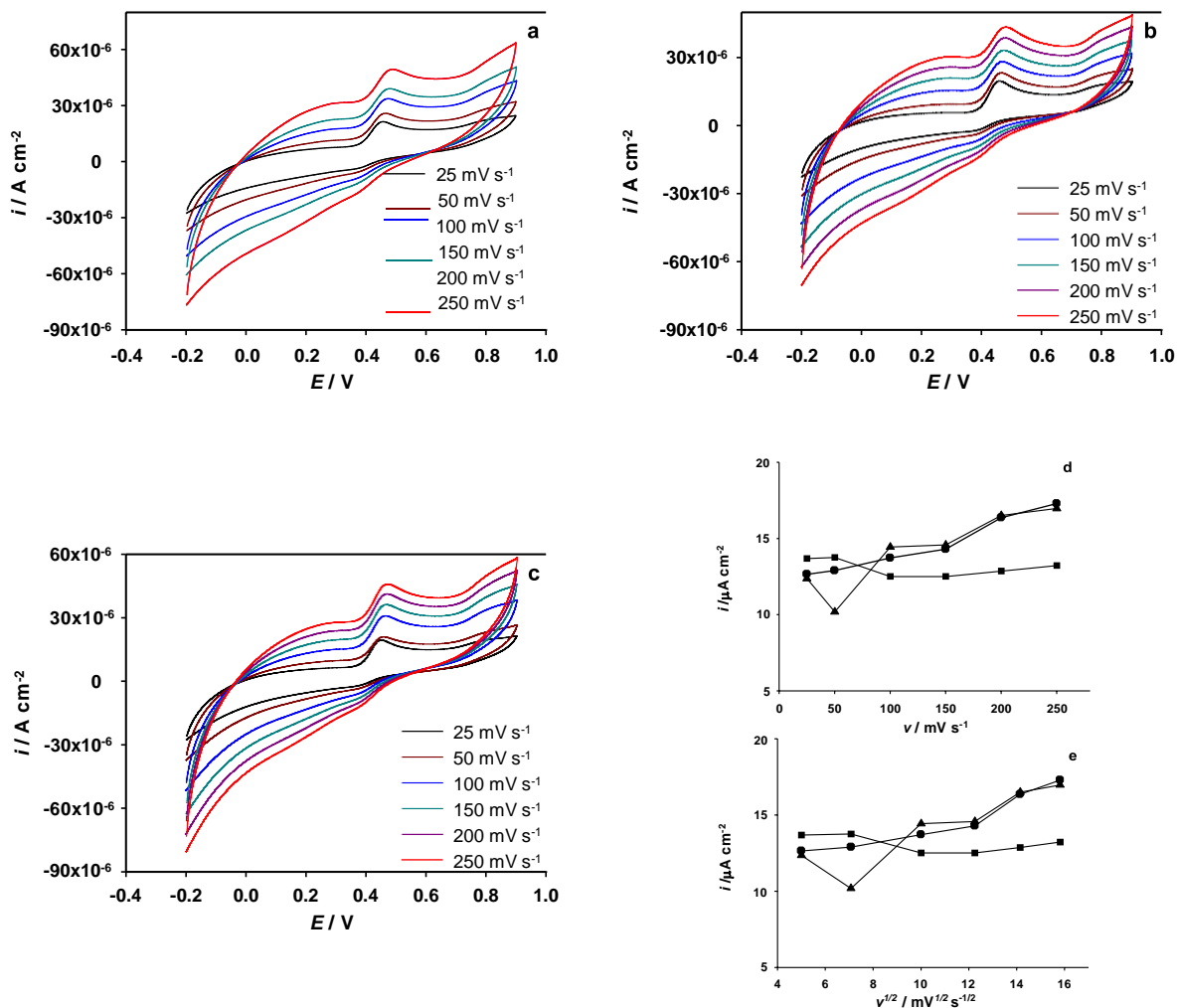
Slika 30. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika pri različitoj brzini posmika. Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) B-R pufer, pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (d) i njegovom korijenu (e) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) B-R pufer, pri pH 3,6



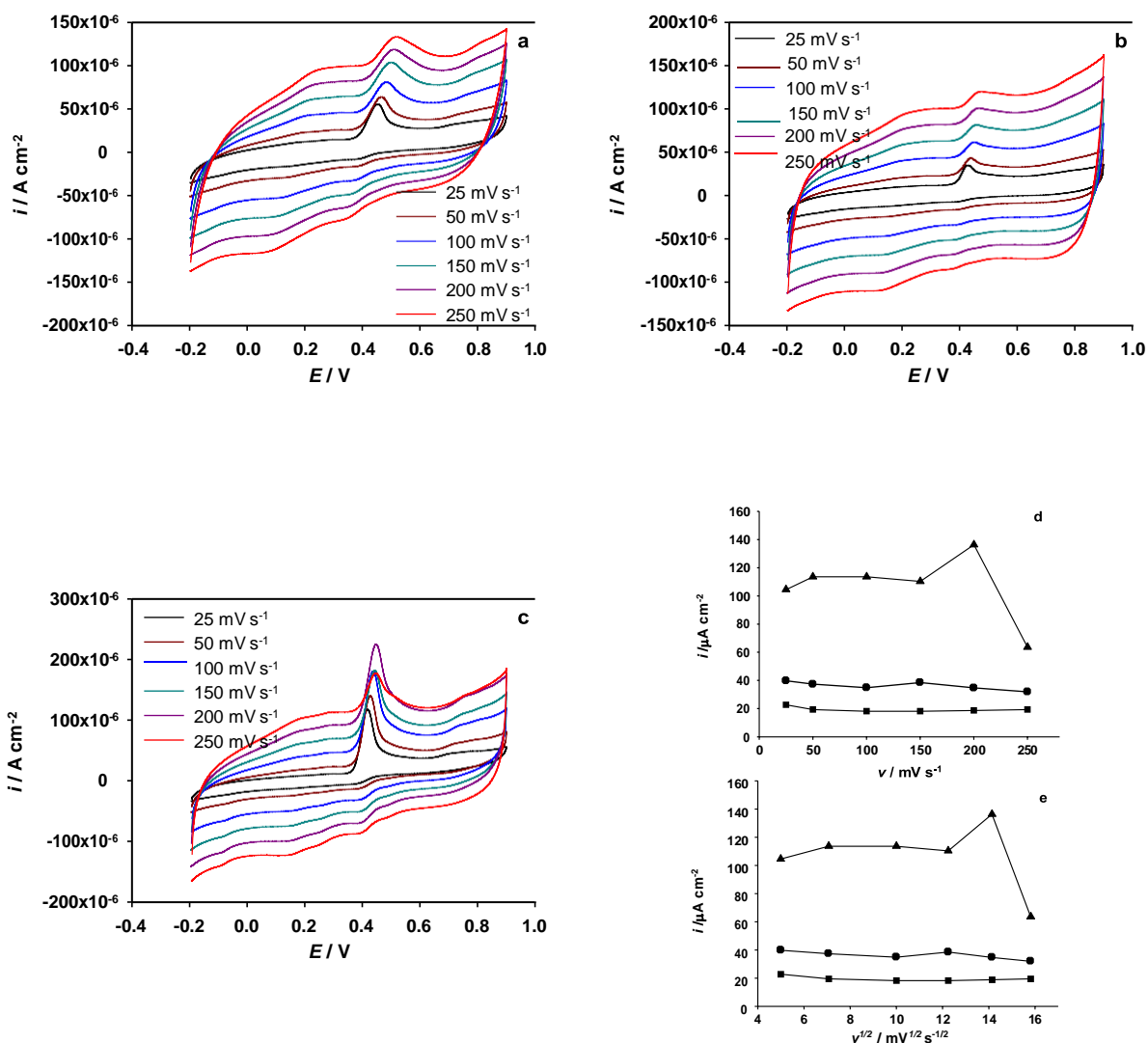
Slika 31. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) B-R pufer, pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (d) i njegovom korijenu (e) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) B-R pufer, pri pH 3,6



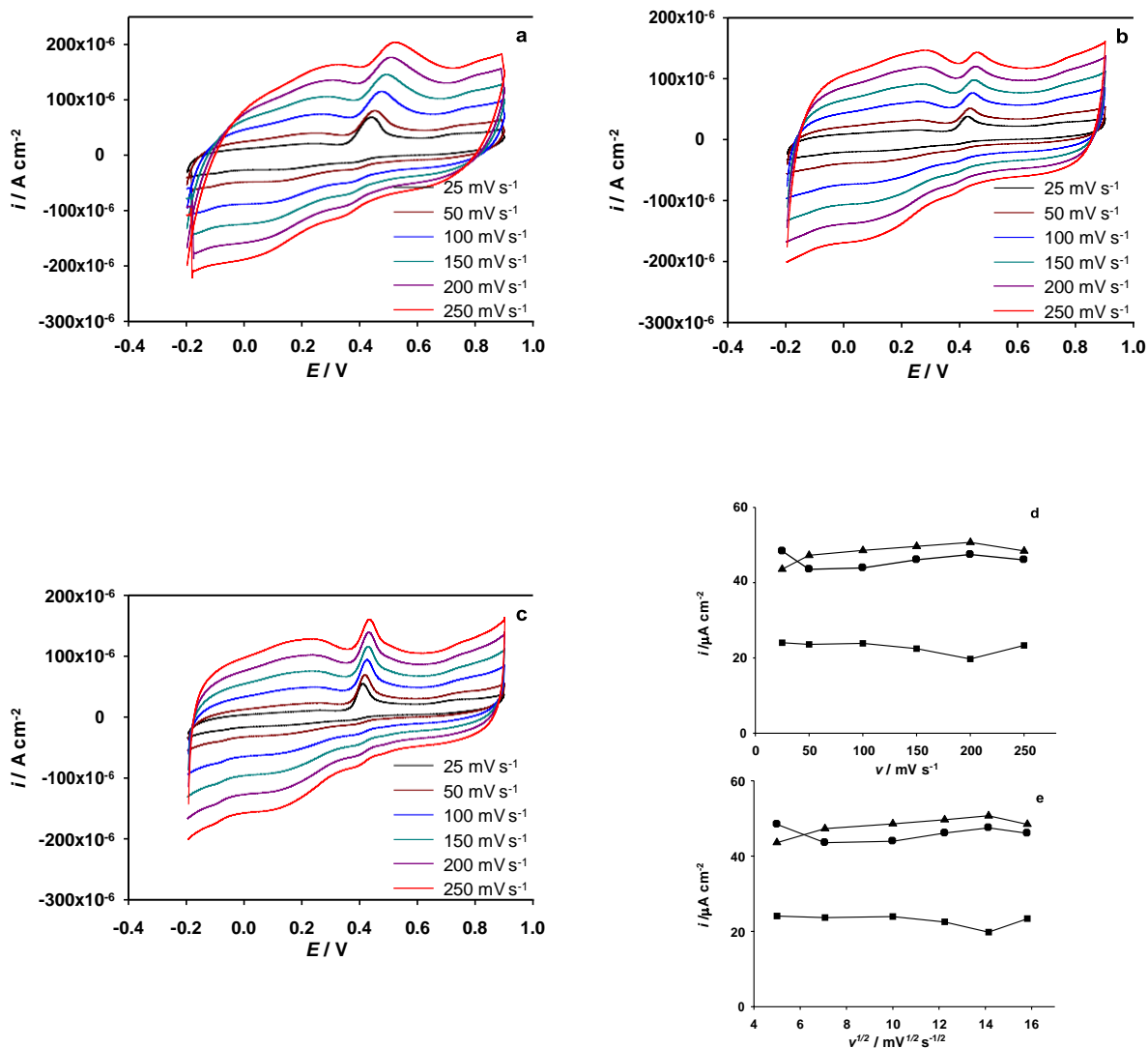
Slika 32. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) B-R pufer, pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (d) i njegovom korijenu (e) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) B-R pufer, pri pH 3,6



Slika 33. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika pri različitoj brzini posmika. Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) B-R pufer, pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (d) i njegovom korijenu (e) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) B-R pufer, pri pH 3,6



Slika 34. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj sa SWCNT, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) B-R pufer, pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (d) i njegovom korijenu (e) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) B-R pufer, pri pH 3,6

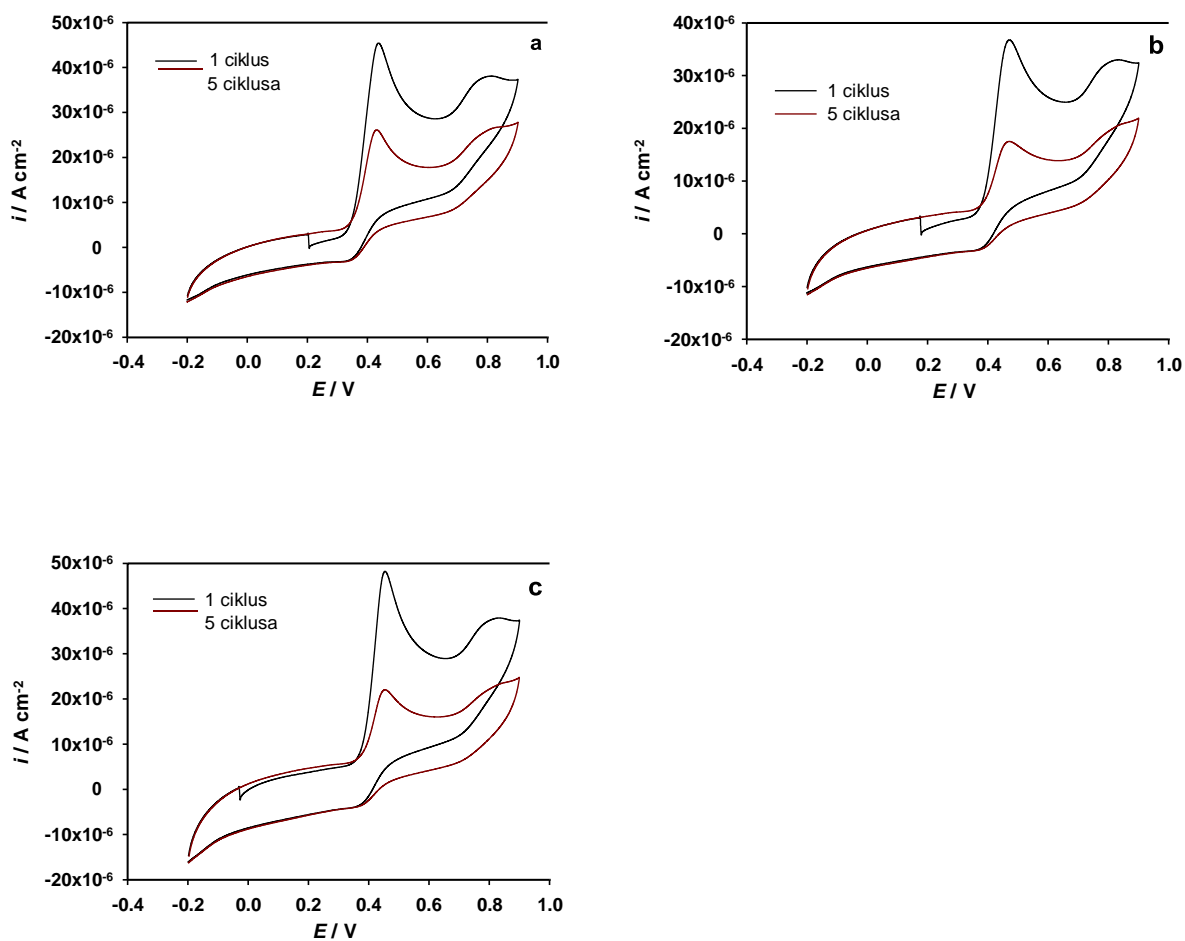


Slika 35. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s MWCNT, pri različitoj brzini posmika. Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: a) acetatni pufer; b) model otopine vina; c) B-R pufer, pri pH 3,6. Ovisnost visine anodnog strujnog pika (iz prikazanih voltamograma) o brzini posmika (d) i njegovom korijenu (e) u različitim puferima: (●) acetatni pufer; (■) model otopine vina; (▲) B-R pufer, pri pH 3,6

Dakako, pojave nakupljanja vrsta (produkata ili međuprodukata) i njihove elektrokemijske reaktivnosti bi trebale biti vidljive i u ovisnosti CV spektara o posmiku. CV spektri snimljeni pri različitim posmicima i u različitim puferima, za različite elektrode prikazani su na slikama 30-36. Za modificirane elektrode uočena su pseudokapacitivna ponašanja. Linearne ovisnosti visine glavnog anodnog pika (+0,48 V) bilo o posmiku ili njegovom korijenu nema. Čak što više kapacitivne struje onemogućuju određivanje ovisnosti strujnih pikova faradejskih reakcija o posmiku. Situacija je nešto "bolja" za slučaj nemodificirane GCE (slika 30). Nadalje, za sve modificirane elektrode uočene su različite vrijednosti kapacitivnih struja u ovisnosti o mjernom puferu. Prema tome, za B-R pufer glavni anodni pik je razlučiviji (manje kapacitivne struje) od onoga snimljenog u acetatnom puferu, dok je kod model otopine vina najveći utjecaj kapacitivnih struja na razlučivost pika. Razlog pseudokapacitivnom ponašanju možemo tražiti u akumulaciji produkata ili međuprodukata oksidacije galne kiseline. S obzirom na strukturu galne kiseline (aromatski prsten), te na strukturu radikalnih spojeva galne kiseline, proizlazi da ovi imaju kapacitivne predispozicije. Stoga, ne čudi da i za nemodificirane materijale imamo pseudokapacitivno ponašanje.

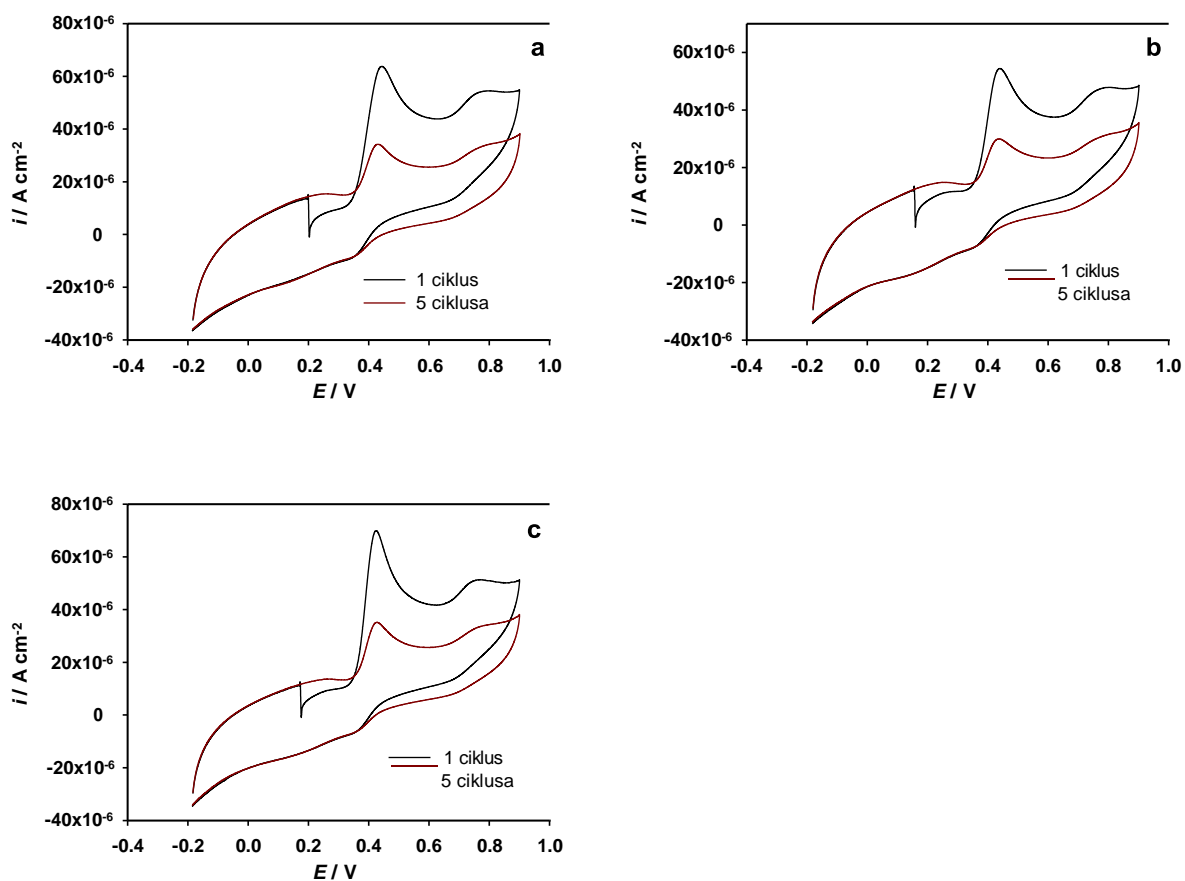
Ono što je zamjetno je da povećanjem posmika, do izražaja dolazi anodni predpik (na +0,3 V) te katodni redukcijski pikovi, uz istovremenu stagnaciju glavnog anodnog pika. Ovaj fenomen podržava hipotezu da je za ovaj pik odgovorna reakcija akumuliranih vrsta na ugljikovim materijalima. Dakako, važno je i spomenuti predpik kod grafena pri visokim posmicima, što sugerira da je on porozniji i da se u njega lakše akumuliraju vrste, nego li kod ErGO, budući da je ErGO manje porozan materijal od Gr (vidi sliku 23). Dakle, kao što je i pretpostavljeno, porozniji materijali s okso skupinama (SWCNT i MWCNT) su pokazali naglašeniji anodni predpik. Također za sve elektrode je vidljiv pomak potencijala glavnog strujnog pika s primjenom posmika sugerirajući kinetički limitiranu reakciju (može se iskoristiti za izračunavanje koeficijenta prijelaza i broja izmijenjenih elektrona za difuzijski kontroliran proces). Ovaj pomak potencijala je ovisan i o vrsti pufera, te ja tako veći za acetatni pufer, a najmanji za B-R pufer.

3.6. Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline u ovisnosti o broju ciklusa

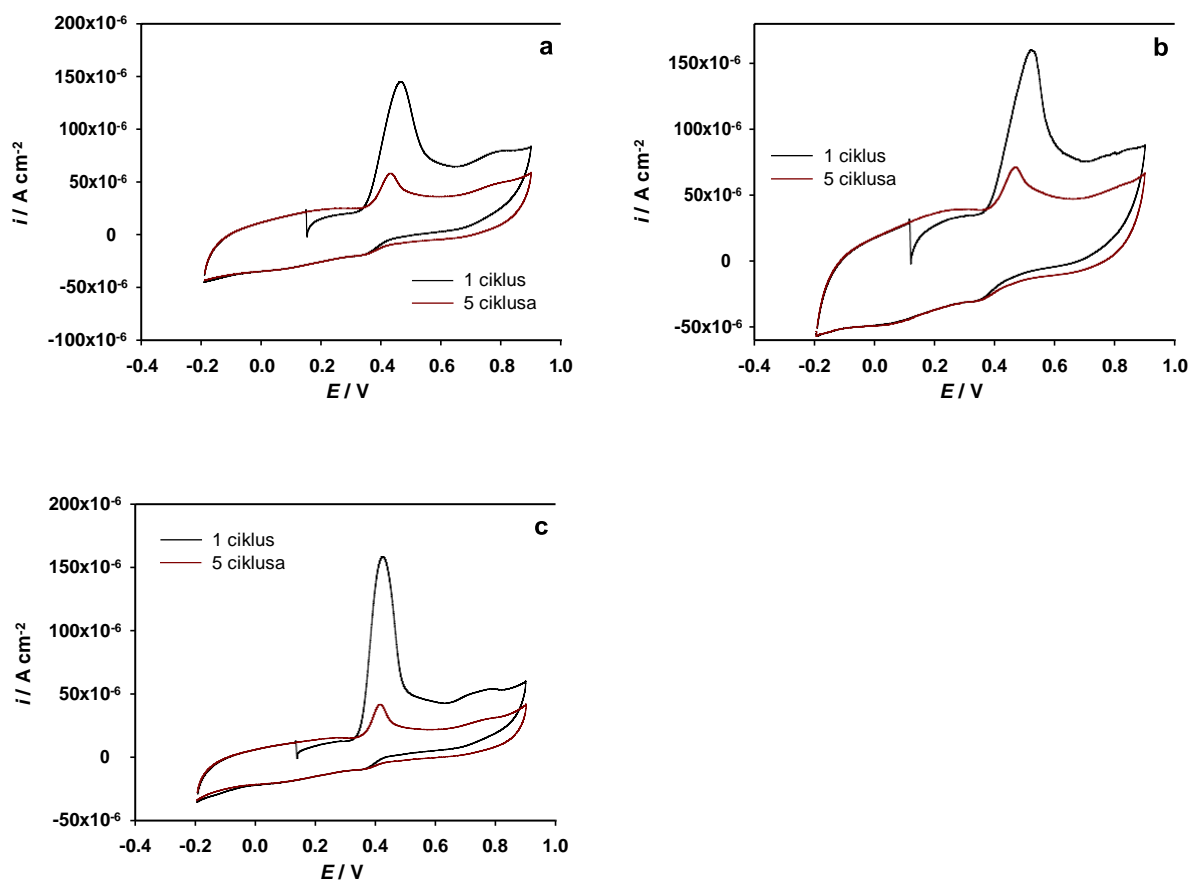


Slika 36. Ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim brojevima ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima:

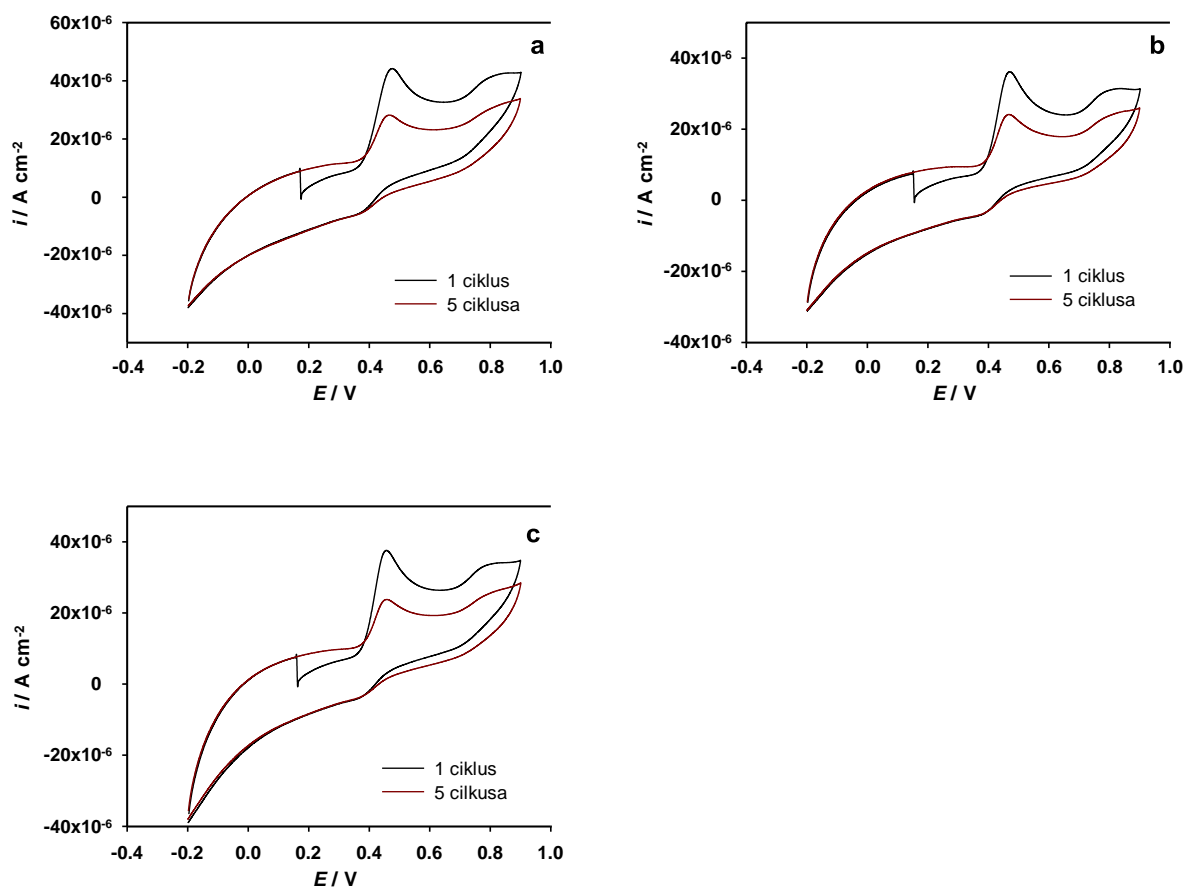
(a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



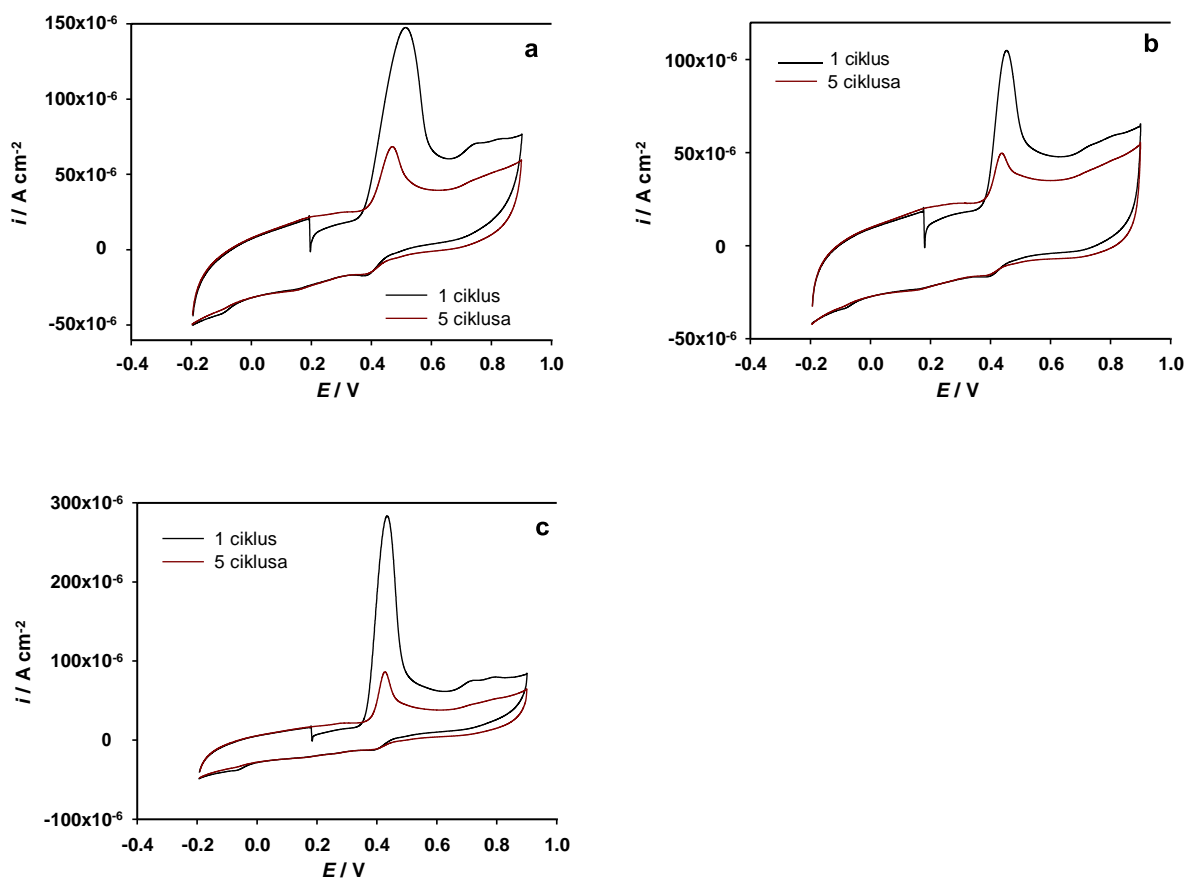
Slika 37. Ciklički voltamogrami snimljeni, pri različitim brojevima ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



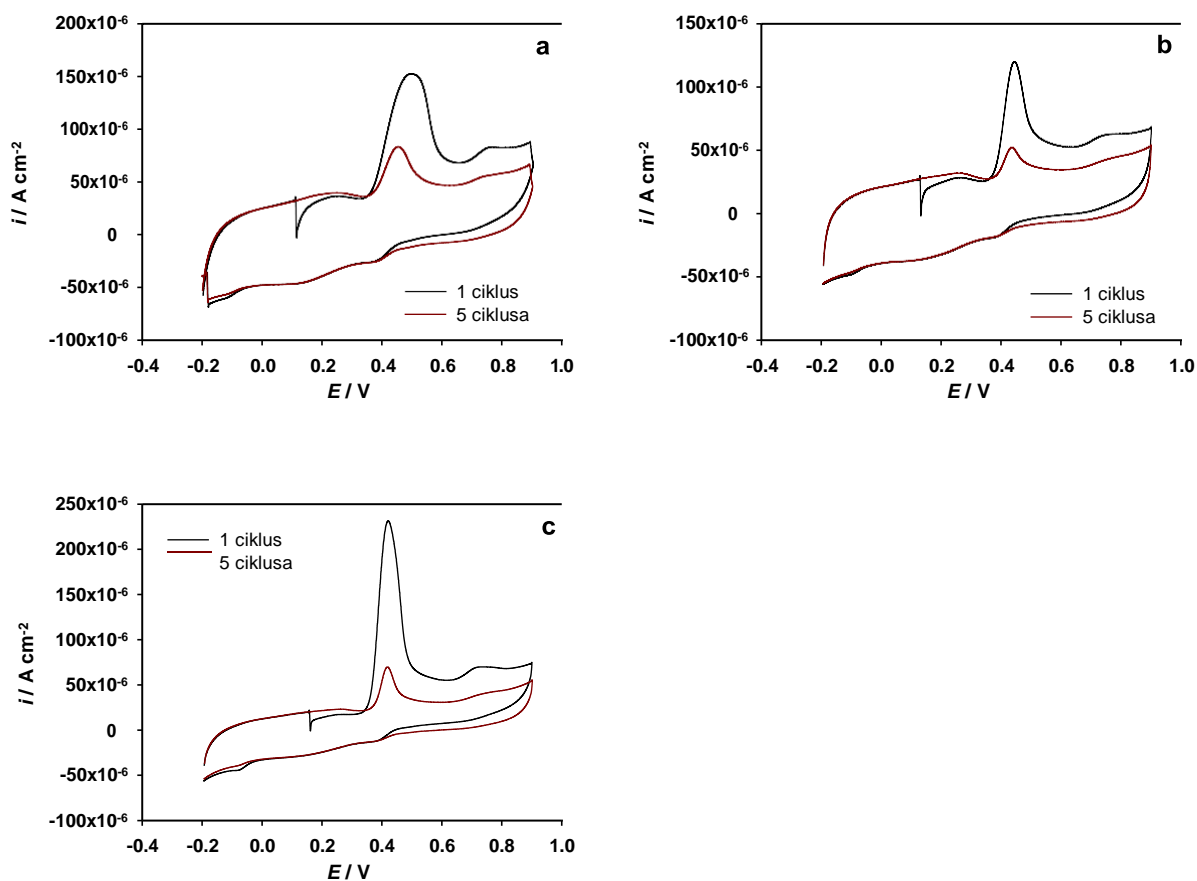
Slika 38. Ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim brojevima ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s ErGO, pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4}$ M u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



Slika 39. Ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim brojevima ciklusa, na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika, pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



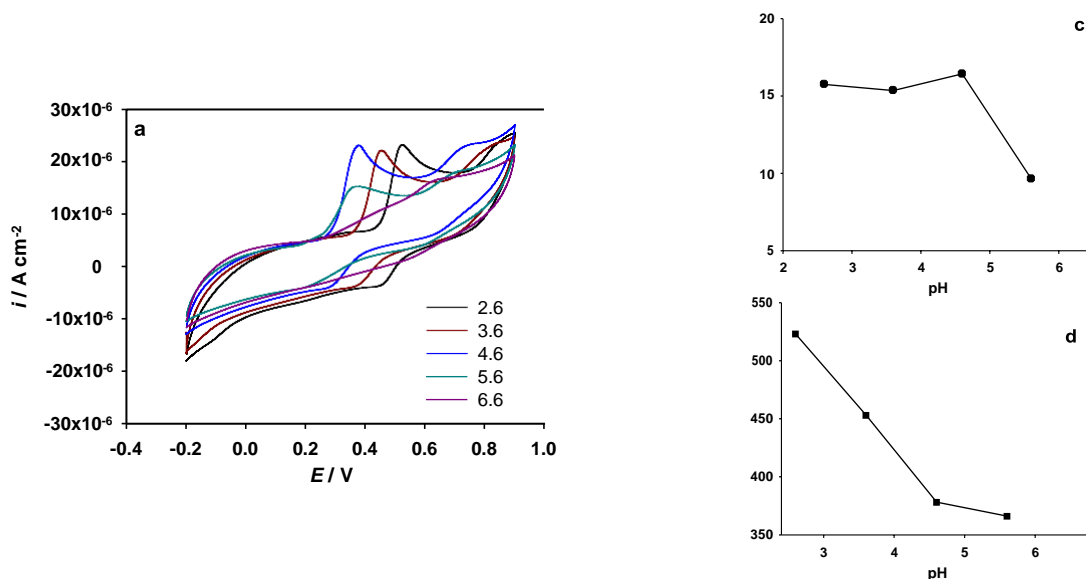
Slika 40. Ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim brojem ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa SWCNT, pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



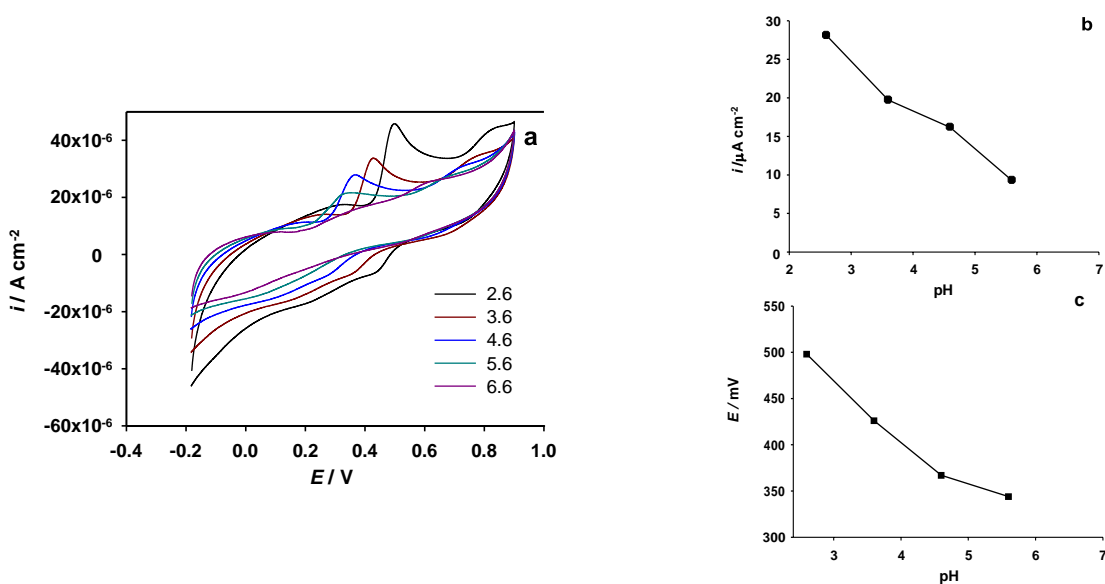
Slika 41. Ciklički voltamogrami snimljeni pri različitim brojevima ciklusa, na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s MWCNT, pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ u različitim puferima: (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6

Na slikama od 36-41 prikazani su CV snimljeni s jednim i pet ciklusa u različitim puferima, pri konstantnoj koncentraciji galne kiseline. Vidljivo je da s porastom broja ciklusa strujni pikovi oksidacije galne kiseline opadaju. Nakon petog ciklusa utjecaj broja ciklusa na CV je zanemariv. Ovo potvrđuje tezu o akumulaciji vrste čime se smanjuje elektroaktivnost elektroda (dolazi do "trovanja površine", ali i blokade elektroaktivnih mjesta na elektrodama).

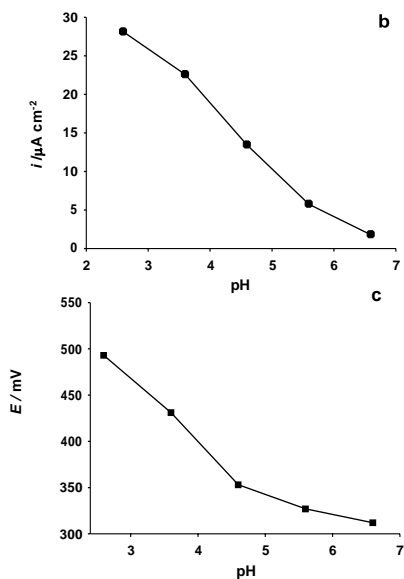
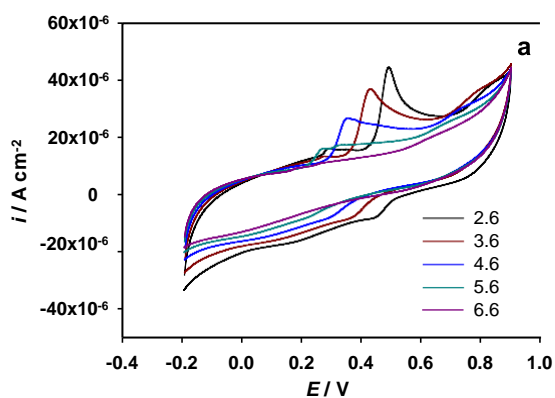
3.7. Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline pri različitim pH vrijednostima



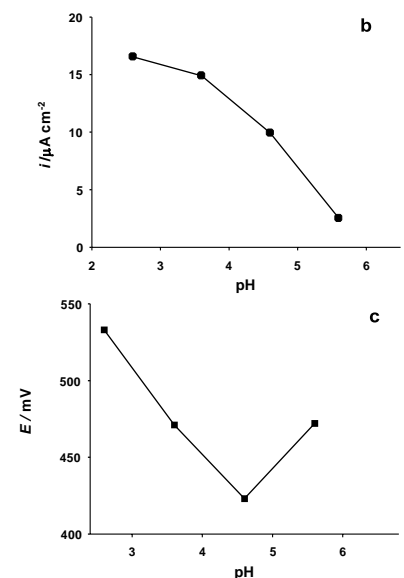
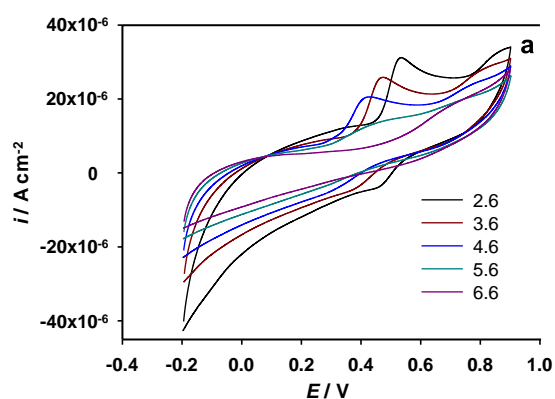
Slika 42. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; (c) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (d) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH



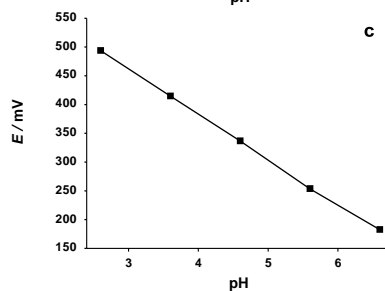
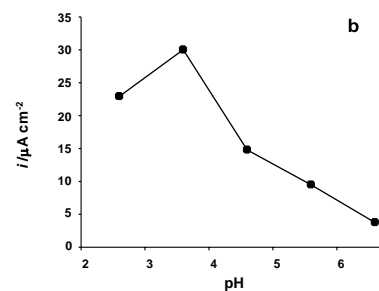
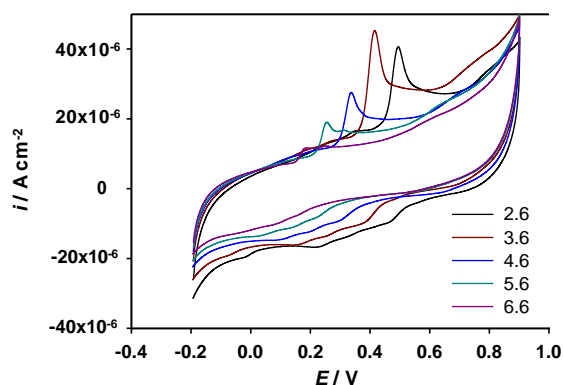
Slika 43. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika, modificiranoj s Gr, u Britton-Robinson puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH



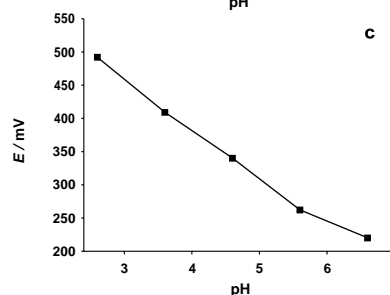
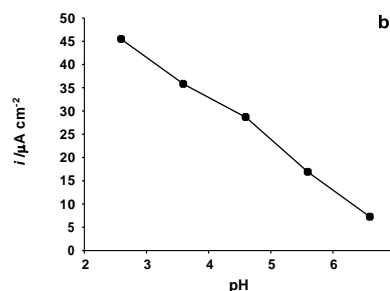
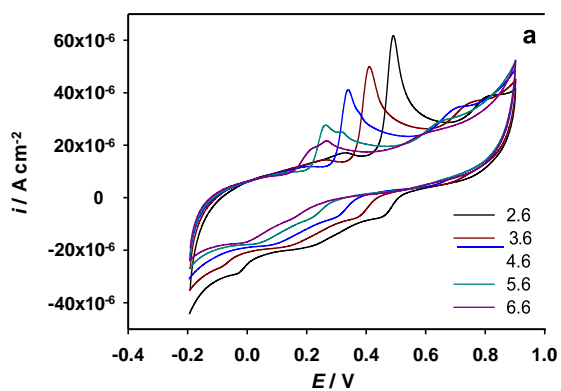
Slika 44. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s ErGO, u B-R puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH



Slika 45. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika u B-R puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH



Slika 46. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa SWCNT, u B-R puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH



Slika 47. (a) Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s MWCNT u B-R puferu pri različitim pH vrijednostima. Brzina posmika 50 mV s^{-1} . Koncentracija galne kiseline od $1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$; (b) Ovisnost visine strujnog pika o pH; (c) Ovisnost potencijala strujnog pika o pH

Neke odgovore o pitanju mehanizma oksidacije (pogotovu razmatrajući reakciju (3)) mogu dati i rezultati dobiveni mjerenjima u B-R puferu na različitim pH vrijednostima. Slike 42- 47 pokazuju ovisnost vrha glavnog anodnog strujnog pika i potencijala s promjenom pH vrijednosti.

Za nemođificirane elektrode (GCE i EoGCE - slika 42 i slika 45) vidljivo je slično ponašanje u pomaku potencijala strujnog pika u ovisnosti o pH vrijednosti. Za pH vrijednost 5,6 nema promjene potencijala ovog anodnog pika te on nestaje na pH 6,6 (ovo nije slučaj za elektrode modificirane ugljikovim nanomaterijalima). Mogući razlog prestanka pomicanja potencijala anodnog pika leži u činjenici da je na pH 5,6 i 6,6 galna kiselina u disociranom obliku (slika 48). Također, s povećanjem pH vrijednosti dolazi do smanjivanja i drugog anodnog pika (+0,75 V) kod SWCNT i MWCNT elektroda. Smanjenje katodnih pikova na oko +0,5 V prati smanjenje anodnih pikova. Ovo ponašanje je dobro izvješteno u literaturi^[21,23,24,25], ali bez ili s vrlo površnim objašnjenjem same pojave.

U kontekstu mehanizma elektrooksidacije galne kiseline sasvim je neočekivano smanjenje strujnih pikova s povećanjem pH vrijednosti ako razmotrimo ovisnost reakcije o pH (reakcije (2) i (3)). No treba imati na umu i konstantu disocijacije galne kiseline, koja iznosi $4,57 \times 10^{-3}$ (slika 48) te da je pri višim pH vrijednostima ona u disociranom obliku što bi trebalo olakšati njeno približavanje elektrodi (migracija) u području anodnih potencijala, a s tim i njenu oksidaciju. Prema tome, pH bi trebao imati dvostruki pozitivni efekt, s njegovim povećanjem olakšava se elektrokemijska oksidacija, a s druge strane molekula ili vrsta se nalazi u obliku koji je pogodan za oksidaciju. No, porast pH vrijednosti ima utjecaj na položaj potencijala strujnog anodnog vrha sugerirajući olakšanu elektrokemijsku reakciju, uz istovremeno smanjenje strujnog pika zbog smanjenog dosega reakcije (manje izmijenjenih elektrona). Prema tome, može se pretpostaviti da disocirani oblik galne kiseline nije elektroaktivan kao nedisocirani oblik. Razlozi mogu biti sterične prirode i orijentacije disocirane karboksilne skupine ka površini pozitivne elektrode, čime se smanjuje vjerojatnost oksidacije meta ugljikovog atoma. No kada do njega dođe, reakcija se zbiva na nižim anodnim potencijalima zbog utjecaja pH.

Mijenjanje potencijala vrha strujnog pika u ovisnosti o pH (za pH ovisne reakcije) je karakteristično za difuzijske procese. Stoga se ono može vezati za proces difuzije nedisocirane galne kiseline ka elektrodnoj površini. S porastom pH vrijednosti to je manje vrsta koje mogu difundirati ka površini elektrode, te imajući u vidu nereverzibilnost elektrokemijske oksidacije (1) i kinetičku limitaciju nije iznenađujuće da ovaj sustav ne slijedi

Nernstovu jednadžbu za elektrokemijske faradejske reakcije. Ovisnost potencijala strujnog pika o pH je prikazan u tablici 2. Za sve elektrode u linearnom području ovisnost je blizu one teoretske za jednoelektrodni proces (60 mV/pH). Stoga se zaključuje da je elektrokemijski mehanizam isti pri svim mjerenim pH vrijednostima.

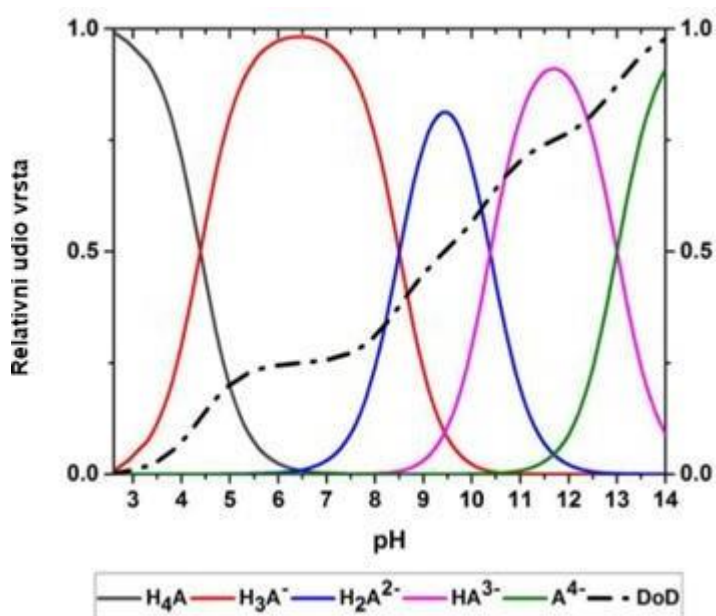
Modificirane elektrode pokazuju anodne strujne vrhove i na pH vrijednostima manjim od 4,6 iako potencijal strujnog vrha slijedi linearnost u mjenom pH području samo u slučaju SWCNT i MWCNT. Kod elektroda sa rezidualnim i elektrokemijski stvorenim funkcionalnim skupinama vidljivo je opadanje brzine izmjene elektrona (porast nesimetričnosti anodnog pika s porastom pH vrijednosti). Ova pojava, kada strujni pik dobiva oblik onoga za graničnu difuzijsku struju, je posljedica granične difuzije elektroaktivne vrste (a to je nedisocirana galna kiselina) koje ima sve manje s porastom pH.

Tablica 2. Nagib pravca za ovisnost položaja potencijala anodnog pika u ovisnosti o pH

Elektroda	Područje linearne ovisnost E o pH	Nagib pravca/pH
GCE	2,6-4,6	72,5 mV/pH
Gr	2,6-4,6	65,5 mV/pH
ErGO	2,6-4,6	70,0 mV/pH
EoGCE	2,6-4,6	55,0 mV/pH
SWCNT	2,6-6,6	78,3 mV/pH
MWCNT	2,6-6,6	69,0 mV/pH

Zanimljivo je ponašanje strujnog predpika (na +0,3 V) s promjenom pH vrijednosti na elektrodama SWCNT i MWCNT (slika 46 i 47). Do vrijednosti pH od 4,6 vidljiv je predpik na snimljenim CV, dok se na nižim pH vrijednostima on gubi uz istovremenu deformaciju glavnog pika (preklapanje dva slijedna pika). Na pH vrijednostima 5,6 i 6,6 je skoro sva galna kiselina u disociranom obliku ($K_{\text{galne kiseline}} = 4,57 \times 10^{-3}$) te je usko grlo reakcije dolazak elektroaktivne vrste (nedisocirane galne kiseline) na elektrodu. No istovremeno niže pH vrijednosti olakšavaju reakciju (2). S obzirom na usko grlo reakcije čitav proces će biti kontroliran difuzijom galne kiseline, dok se deformacija pika može objasniti na sljedeći način (primjer pH vrijednosti 5,6 na slikama 46 i 47): prvi pik je oksidacija prema reakciji (1), dok

je zbog olakšanog koraka kemijska reakcija (2) brza i oksidacija koja je karakterizirana predpikom (3). Ovaj predpik za ove pH vrijednosti postaje "postpik" glavnome jer se oksidacija vezana za njega odvija u akumuliranom sloju elektrode i nije difuzijski kontrolirana te nije očekivati pomak njegovog potencijala s pH vrijednošću. Nadalje, ovaj efekt je prominentniji za MWCNT (veću "moć" akumulacije) nego za SWCNT. Prema tome moramo uzeti u obzir oksidaciju apsorbiranih vrsta, a koju možemo smatrati neovisnom o pH vrijednosti.



Slika 48. Raspodjela vrsta u vodenoj otopine galne kiseline

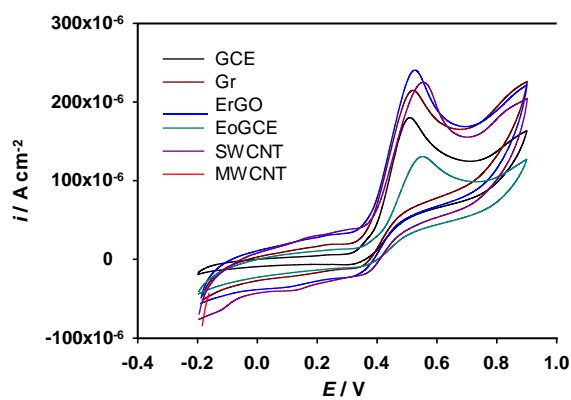
Na slici 48. prikazana je raspodjela vrsta ovisnih o pH vrijednosti za vodenu otopinu galne kiseline. Pri nižim pH vrijednostima H_4A je dominantna vrsta koja predstavlja molekulu galne kiseline s četiri protona. Povećanjem pH relativni udjeli vrste se mijenjaju. Raspodjela vrste je korištena za izračun stupnja deprotonacije (DoD) kao mjere za prosječnu deprotonaciju galne kiseline. Također, uočava se izostanak katodnih pikova s porastom pH vrijednosti, što upućuje na izostanak redukcije okso vrsta na MWCNT, kao i smanjenje redukcije vodika (HER) (za elektrode GCE, Gr i djelomično ErGO).

3.8. Ovisnost vrha strujnog pika o koncentraciji galne kiseline

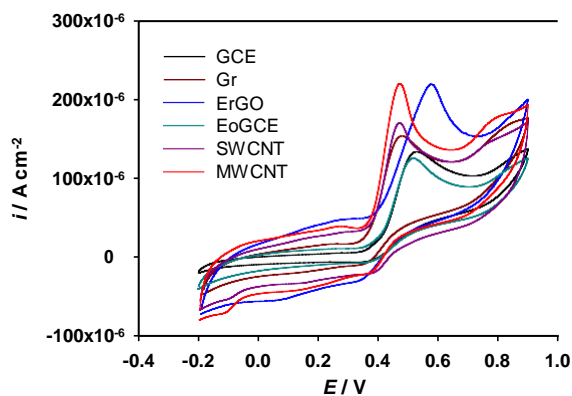
Ovisnosti vrha strujnog pika CV-a o koncentraciji galne kiseline za različite pufere i različite elektrode su prikazani na slikama od 24d do 29d. Baždarne krivulje otkrivaju da se za elektrode koje nisu modificirane (GCE (24d) i EoGCE (27d)), te za modificirane elektrode bez okso skupine s manjim brojem okso skupina (Gr (25d) i ErGO (26d)) može aproksimirati jedno linearno područje (ili je šire prvo linearno područje do $5,0 \times 10^{-4}$ M galne kiseline – dok se samo pri najvećoj koncentraciji galne kiseline točka ne nalazi u linearnom području) kroz cijelo mjerno koncentracijsko područje. Za elektrode SWCNT i MWCNT s akumulirajućim svojstvima i okso grupama, jasno su razlučiva dva linearna područja. Jedno do koncentracije $1,0 \times 10^{-4}$ M i drugo koje obuhvaća koncentracije od $5,0 \times 10^{-4}$ M. Vrlo jasno se vidi pojava drugog linearnog područja s pojavom anodnog predpika na +0,3 V za spomenute elektrode. Ovo je dokaz o porijeklu ovog anodnog predpika.

3.9. Ovisnost strujnog pika o različitim modifikatoru i mjernom puferu

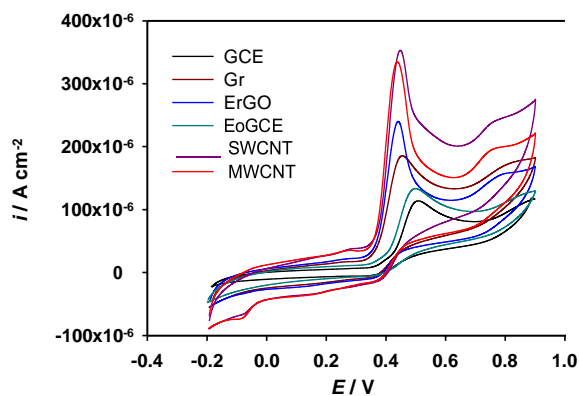
a



b



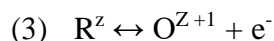
c



Slika 49. CV snimljeni pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-3}$ M na nemodificiranom GCE i modificiranom GCE u različitim puferima (pH 3,6; 0,1 M): (a) acetatni pufer; (b) model otopine vine; (c) B-R pufer

Usporedbom snimljenih CV na različitim elektrodama i u različitim puferima vidljiva je razlika za sve snimljene spektre u ovisnosti o upotrijebljenom puferu. Tako za spektre snimljene u acetenom puferu, naglašen je razvučeniji (nesimetričniji) anodni pik, za razliku od ostala dva pufera. Stoga se i vrh strujnog pika za spektre snimljene u acetatnom puferu nalazi anodnije nego li u B-R puferu. Ova pojava se pripisuje "Frumkinovom efektu". Ovaj efekt objašnjava pojavu odmaka potencijala od standardnog potencijala reakcije (pa s time i promjene u kinetici elektrokemijske reakcije) u ovisnosti o koncentraciji osnovnog elektrolita i akumulaciji (adsorpciji) analita. Frumkinov efekt kao osnovnu točku za objašnjavanje ovih fenomena uzima promjene potencijala u dvosloju.^[26] Osnovna funkcija osnovnog elektrolita je smanjenje omškog otpora otopine te minoriziranje struja putem migracije vrsta. Ovo se postiže odabiranjem njegove „pogodne“ koncentracije, ali vodeći računa da on ne radi ionske parove s analitom ili ne stvara komplekse s analitom ili produktima elektrokemijske reakcije. No on ima utjecaj i na kapacitet dvosloja, pa tako i na potencijal na kojemu se odvija izmjena elektrona.

Za reakciju oksidacije iz jednog stupnja:



položaj vrste R^z se nalazi najbliže elektrodi do granice vanjske Helmholtzove ravnine (OHP). Potencijal OHP (ϕ_2) nije jednak onome u otopini (ϕ^S). Razlika potječe iz pada potencijala kroz difuzijski sloj (ali mogućih adsorbiranih iona). Ove razlike u potencijalima mogu za posljedicu imati promjene u kinetici elektrokemijske reakcije na površini elektrode na dva načina:

a) može se pretpostaviti da je koncentracija R^z na OHP ($c_{x2, t}$) različita od koncentracije R^z u difuznom sloju – c^b (koncentracija "na elektrodnoj površini").

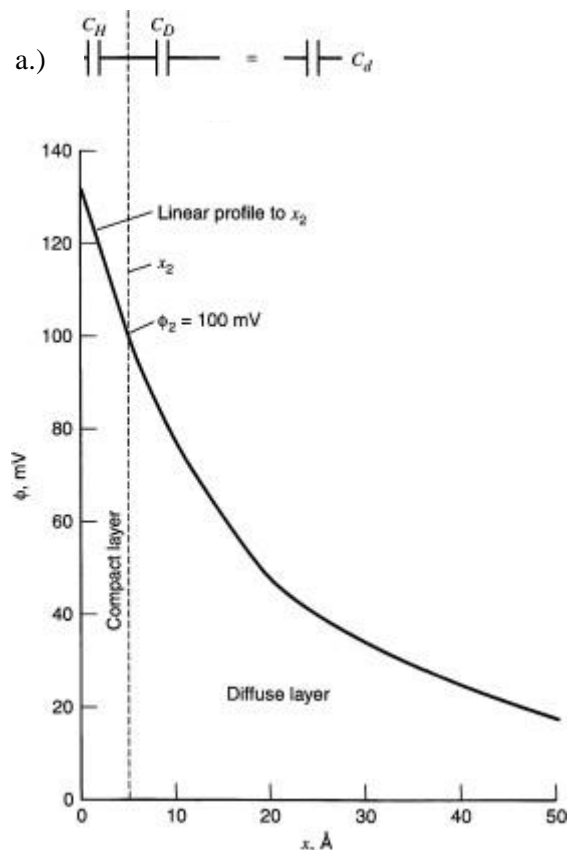
b) razlika potencijala (kao pogonske sile elektrodne reakcije) nije $E = \phi^M - \phi^S$ (ϕ^M = potencijal elektrode) već $\phi^M - \phi^S - \phi_2$, te je efektivni elektrodni potencijal $E_{ef} = \phi^M - \phi^S = E - \phi_2$. Za kompenzaciju ϕ_2 nužno je upotrijebiti prenapon istog iznosa, što se očituje pomakom potencijala ka anodnijim vrijednostima.

Budući da ϕ_2 ovisi o koncentraciji elektrolita, to je za očekivati i promjene u kinetici elektrokemijske reakcije.

Tako je za koncentriranije osnovne otopine (koje ne utječu na stvaranje ionskih parova ili ne sudjeluju u bilo kojem elektrokemijskom/kemijskom (EC) mehanizmu) manje odstupanje od narinutog potencijala (na elektrodi) jer je između ϕ_2 i ϕ^S manja razlika.

Pristup se može temeljiti i na analizi preko kapaciteta Helmholtzovog sloja i difuznog sloja.

Ukupni kapacitet dvosloja se može izraziti kao suma serijski povezanih kapaciteta Helmholtzovog sloja (C_H) i difuznog sloja (C_D) (slika 50).



Slika 50. Prikaz ukupnog kapaciteta u Gouy-Chapman-Sternovom (GSC) modelu kao zborj kapaciteta Helmholtzova sloja i difuznog kapaciteta serijskih povezanih kondenzatora. Promjena potencijala u GSC modelu

Ukupni kapacitet serijski povezanih kondenzatora se može izraziti kao:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (3)$$

C_H je neovisan o narinutom potencijalu, dok C_D ovisi o polarizaciji elektrode ili o koncentraciji osnovnog analita. Prema tome, ukupni kapacitet biti će određen kapacitetom manjeg iznosa. Za visoke koncentracije osnovnog elektrolita ili za visoke polarizacije u razrijeđenim otopinama, C_D postaje znatno veći od C_H , te je ukupni kapacitet jednak kapacitetu onoga koji je posljedica kapaciteta OHP-a.

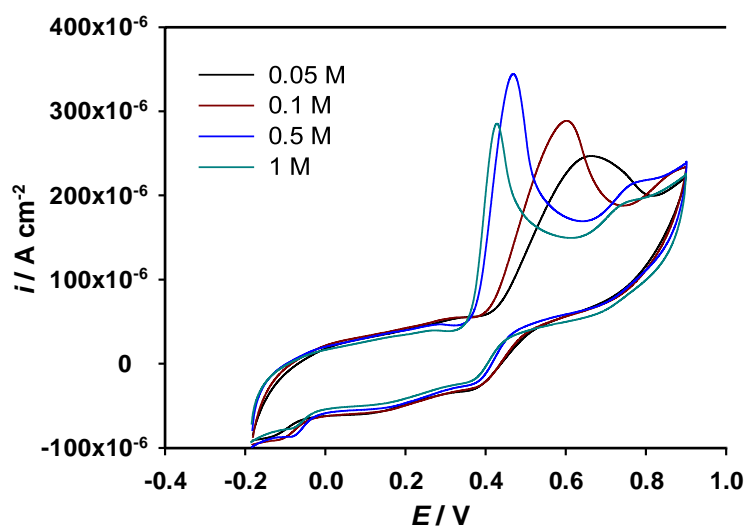
Dakako na potencijale dvosloja utjecaj će imati i specifično akumulirane vrste, tako da u slučaju specifične akumulacije aniona ϕ_2 postaje negativniji, dok za akumulaciju kationa ϕ_2 postaje pozitivniji.

Za potvrdu ovih tvrdnji rađena su mjerenja CV u ovisnosti o različitoj koncentraciji acetatnog pufera, a rezultati toga istraživanja su prikazani na slici 51.

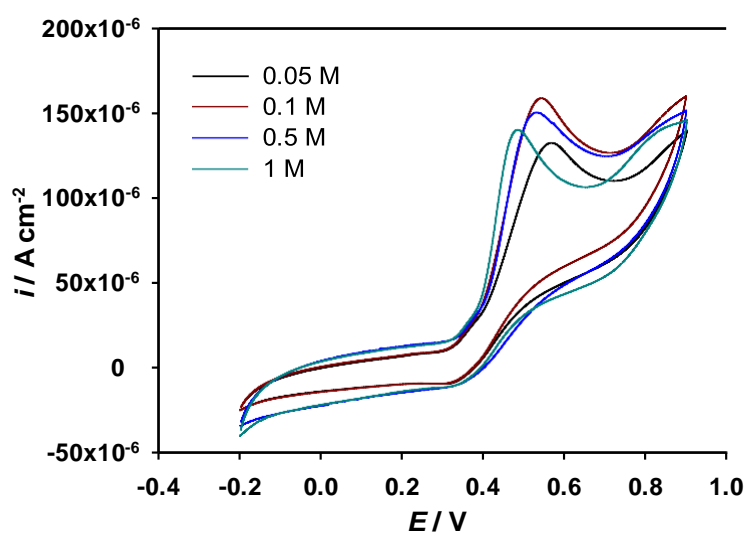
Također je na slici 49b i 49c uočljiv pomak anodnih potencijala u pozitivniju stranu za nemodificirane elektrode, upućujući na sporiju kinetiku elektrokemijske reakcije u slučaju nemodificiranih elektroda. Zanimljivo, ovaj pomak u acetatnom puferu imaju elektrode s okso skupinama (ErGO, MWCNT, SWCNT), sugerirajući da je u ovom elektrolitu, Frumkinov efekt naglašeniji za navedene ugljikove materijale. S obzirom na naglašenu sklonost da se u ovim materijalima akumuliraju vrste, Frumkinov efekt, osim što je posljedica koncentracija osnovnog elektrolita, posljedica je i akumulacije vrsta. Pomak potencijala pika (efektivnog potencijala) ka pozitivnijim potencijalima, je dokaz da su akumulirane vrste pozitivno nabijene^[26], te da je efektivni potencijal manji od narinutog.

3.10. Ovisnost strujnog pika o jakosti pufera

a



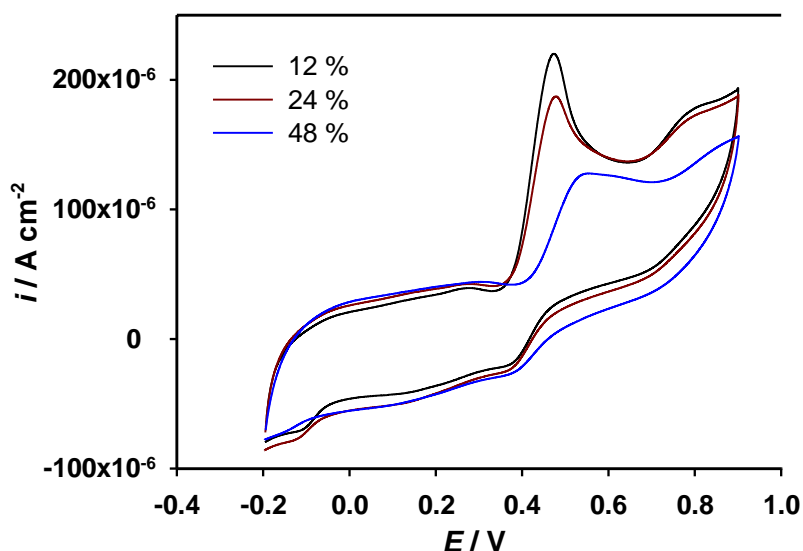
b



Slika 51. CV spektara u ovisnosti o koncentraciji acetatnog pufera (pH 3,6) za (a) MWCNT i GCE (b) elektrodu pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

Rezultati na slici 51 potvrđuju prethodno iznesenu hipotezu o Frumkinovom efektu. CV su snimljeni s GCE elektrodom modificiranom s MWCNT jer je na njoj posebno naglašeno ovo ponašanje (vjerojatno zbog dodatnog utjecaja akumulacije). Uočava se da porastom jakosti

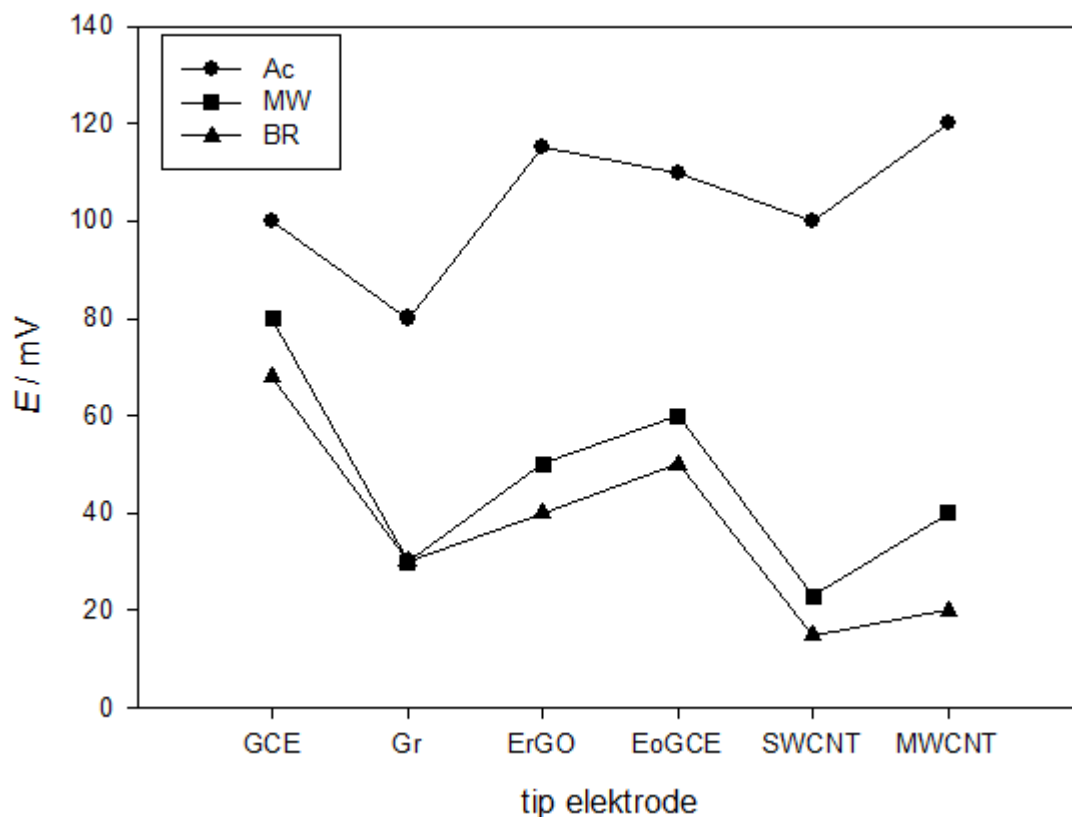
pufera dolazi do pomaka anodnog pika ka negativnijim vrijednostima i manje njegove razvučenosti što sugerira bržu kinetiku elektrokemijske reakcije. Zanimljivo je i spomenuti da se ukupno izmijenjeni naboj (površina ispod pika) za sve snimljene CV kreće između $1,2-1,6 \times 10^{-4}$ C. Ova konstantnost izmijenjenog naboja sugerira sporiju kinetiku ali isti doseg elektrokemijske reakcije. Efekt je slabiji za nemođificiranu elektrodu (slika 51b).



Slika 52. Utjecaj volumnog udjela etanola u mjernom puferu model otopine vina na CV snimljene pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-3}$ M sa GCE elektrodom modificiranom s MWCNT

Za očekivati je da se ovaj efekt javlja u većoj mjeri u otopini model otopine vina (s obzirom na sastav). No slika 52 ukazuje na to da ovaj efekt nije naglašen u otopini model vina u odnosu na acetatni pufer. Razlozi ovomu mogu biti dvojaki. Prvenstveno se radi o različitim otapalima sa različitom dielektričnom konstantom. Kako etanol ima manju dielektričnu konstantu time se kompenzira niska koncentracija otopljenih iona i utjecaj Frumkinova efekta na kapacitet ovog sloja. Za potvrdu ove tvrdnje, kao i uvid u utjecaj sastava otopine modela vina na CV spektre u prisutnosti galne kiseline, oni su snimljeni pri različitim volumnim udjelima etanola. Za 100 % povećanje volumnog udjela etanola (24 %) CV nije pokazao značajnije promjene u kinetici, osim u blagom sniženju anodne struje. Za 48 % otopinu etanola vidljiv je pomak potencijala anodnog strujnog vrha ka anodnijim potencijalima, sugerirajući sporiju kinetiku reakcije. Ovo se može prepisati utjecaju omskog otpora otopine s povećanjem volumnog udjela etanola na potencijal elektrode.

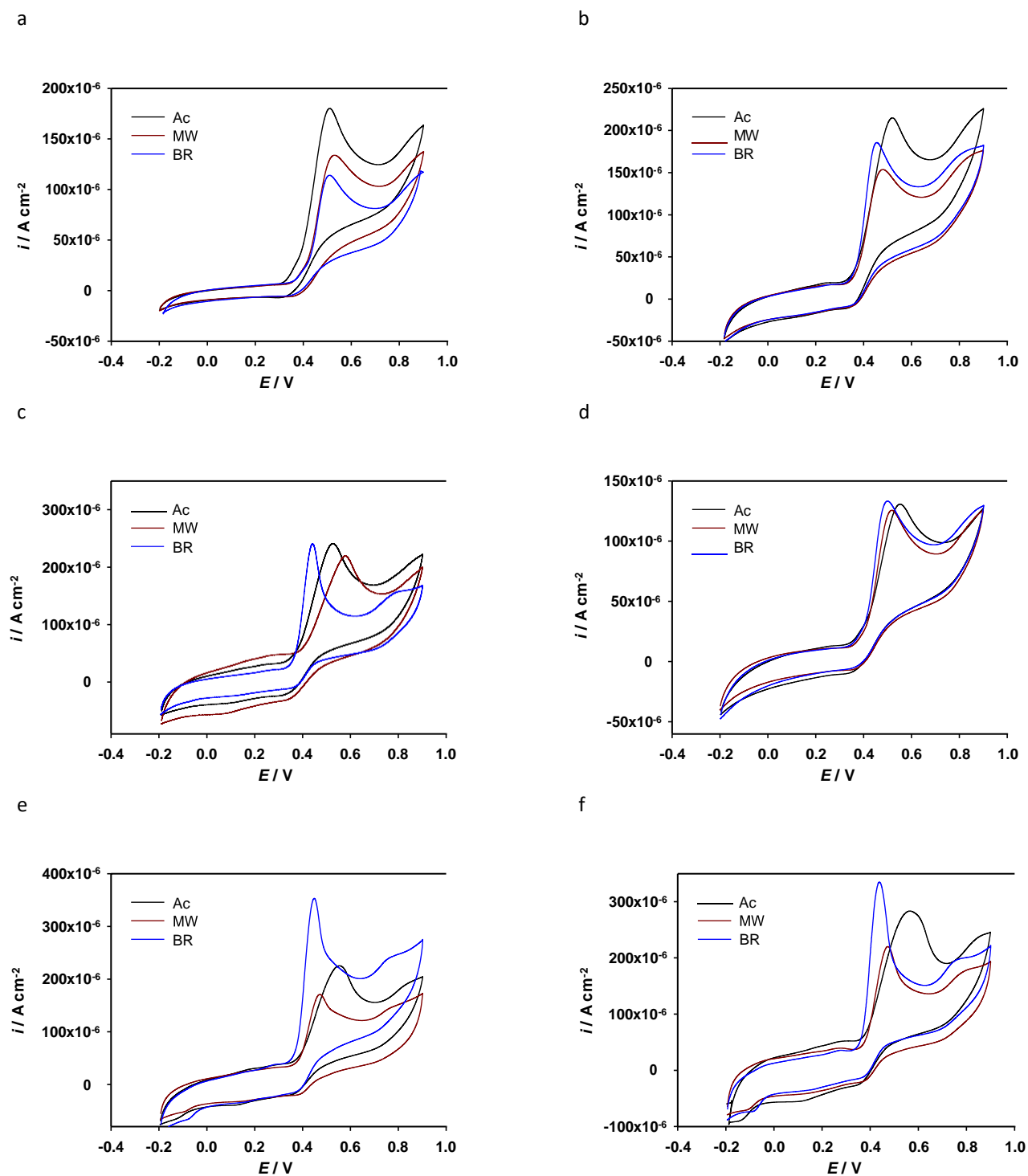
3.11. „Klizanje“ potencijala u ovisnosti o tipu elektrode



Slika 53. Razlika potencijala između prvog (najmanja koncentracija) i zadnjeg (najveća koncentracija) anodnog strujnog pika za različite elektrode u različitim puferima

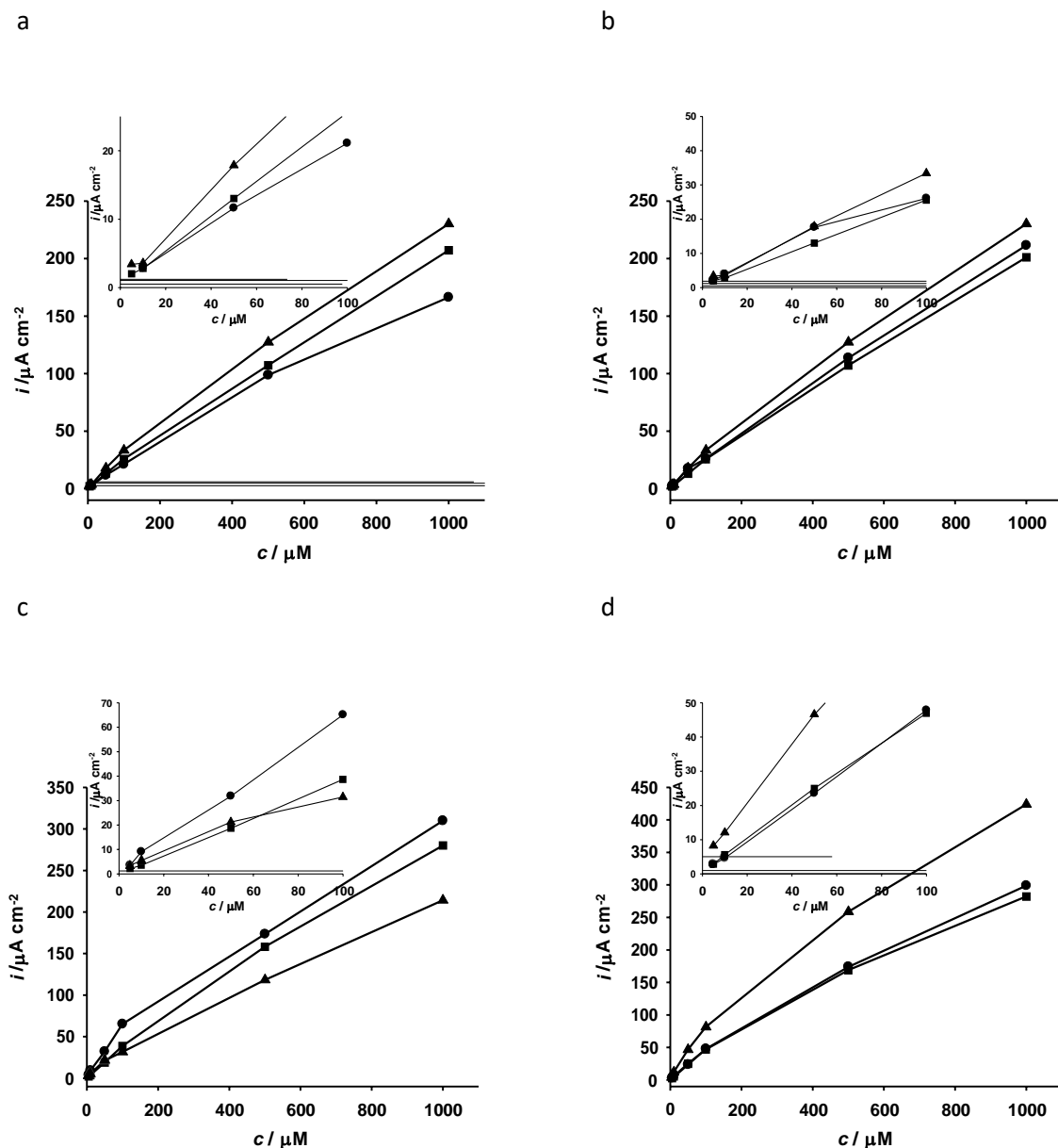
Iz slike 53 je vidljivo da je najveće kinetičko ograničenje u acetatnom puferu, dok nemođificirana GCE ima najveća kinetička ograničenja (ako izuzmemo acetatni pufer). SWCNT pokazuju najmanje klizanje potencijala. Objašnjenja ovih pojava mogu se pronaći u predloženom mehanizmu oksidacije, kao i svim popratnim pojavama koje se pri tome zbivaju, a koje su prethodno elaborirane.

3.12. Ovisnost visine strujnog pika o vrsti pufera i vrsti elektrode



Slika 54. CV snimljeni pri koncentraciji galne kiseline od $1,0 \times 10^{-3}$ M u različitim puferima, na različitim elektrodama: (a) GCE; (b) Gr; (c) ErGO; (d) EoGCE; (e) SWCNT; (f) MWCNT

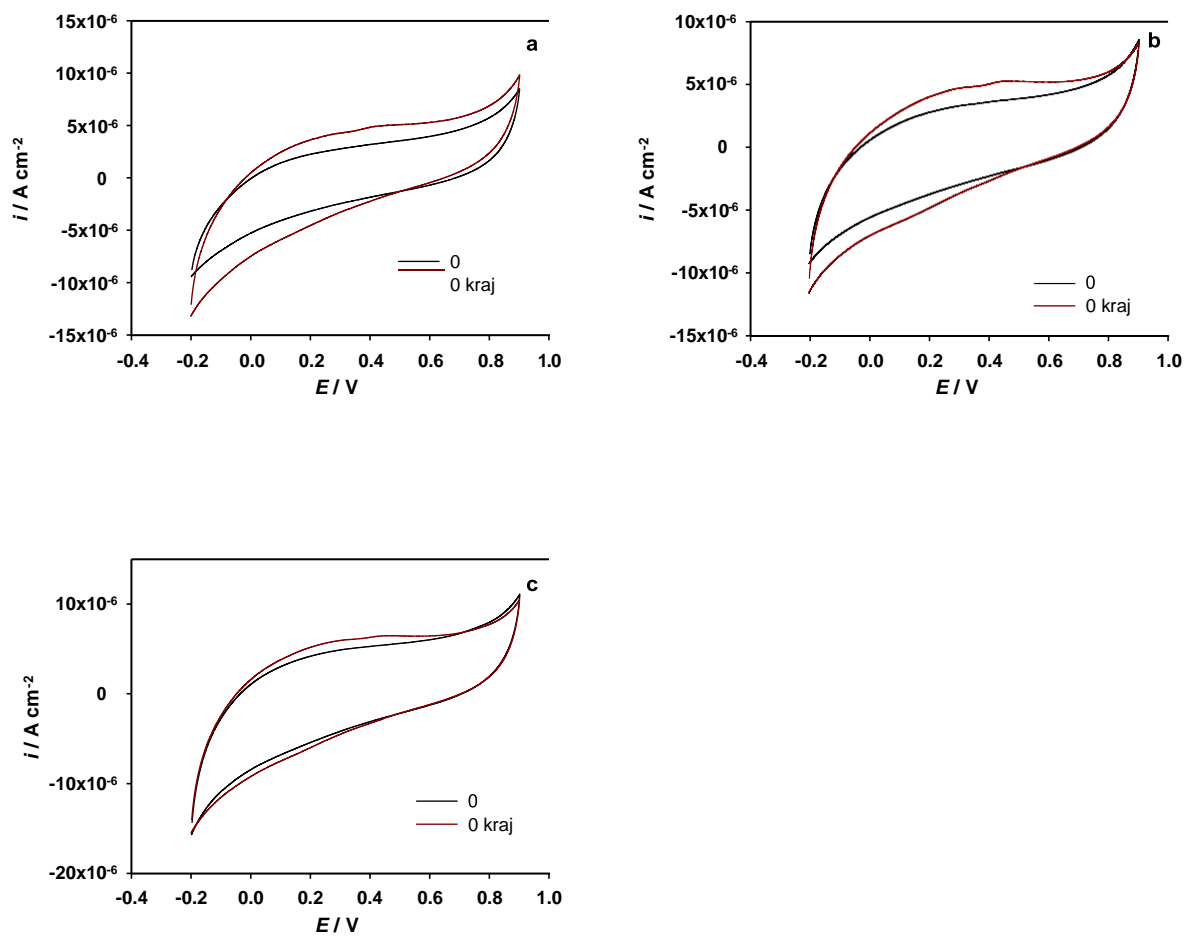
Sve pojave opisane prije su prikazane na slici 54 gdje je vidljivo da je najmanji utjecaj vrste pufera na položaj potencijala anodnog pika i vrha strujnog pika za nemodificirane elektrode (a) i (d). Za sve modificirane elektrode položaj pika u acetatnom puferu je anodnije nego li u slučaju B-R pufera. Najveću ovisnost visine strujnog pika o vrsti pufera pokazuju elektrode modificirane nanocijevčicama (e) i (f).



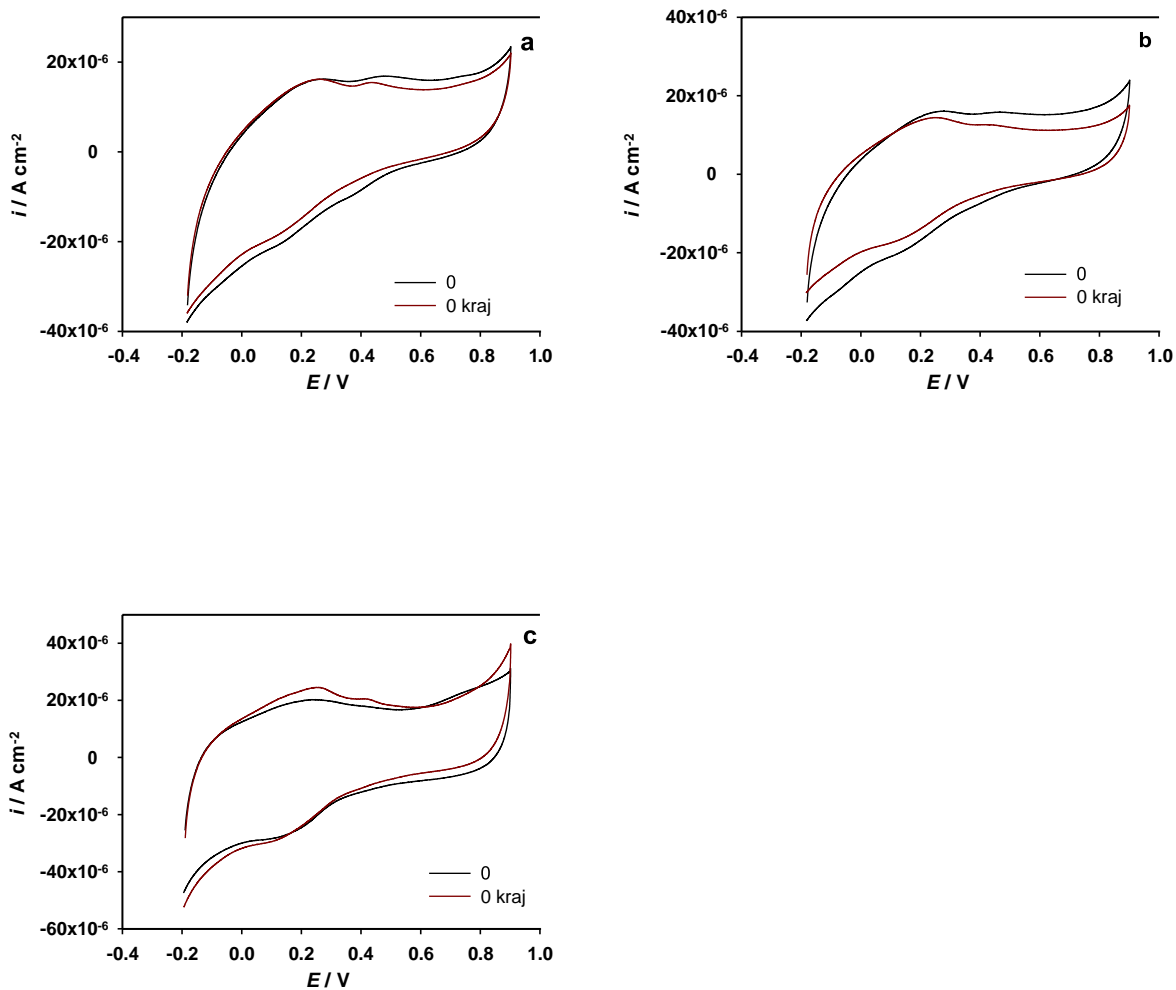
Slika 55. Ovisnost vrha anodnog strujnog pika za različite koncentracije galne kiseline na elektrodama s različitom debljinom sloja: (●) 1 sloj; (■) 2 sloja; (▲) 4 sloja. (a) Gr; (b) ErGO; (c) SWCNT; (d) MWCNT. CV su snimljeni u B-R puferu

Istraživanja su obuhvatila i snimanje CV s elektrodama s različitom debljinom sloja u odabranom puferu (B-R pufer). Na slici 55 se uočava da se (osim u slučaju SWCNT) povećanjem debljine sloja povećava i osjetljivost elektrode. Za elektrode s akumulacijskim svojstvima očekivano je da s porastom debljine sloja, raste i količina akumuliranih vrsta, a tada bi se bolje eksponirala dva linearna područja. Ovo je i dobiveno kod MWCNT dok je kod SWCNT efekt suprotan. Niže struje kod debljih slojeva SWCNT sugeriraju probleme vezane za prijenos elektrona kroz deblji sloj (randomizirana postava SWCNT u sloju), dok se objašnjenje gubitka dva linearna područja, vezana za akumulaciju analita, trebaju još dodatno istražiti. Može se pretpostaviti da randomizirana postava SWCNT ima porozniju strukturu (specifična gustoća samih SWCNT je puno manja od MWCNT!) nego li MWCNT (koje su u masi kompaktnije), te analit može difundirati dublje u sloj SWCNT, pri čemu sama površina SWCNT ostaje nepromijenjena. Ovo smještanje analita u masi SWCNT može prouzročiti i otpor prijenosu elektrona što za posljedicu ima smanjenje struje.

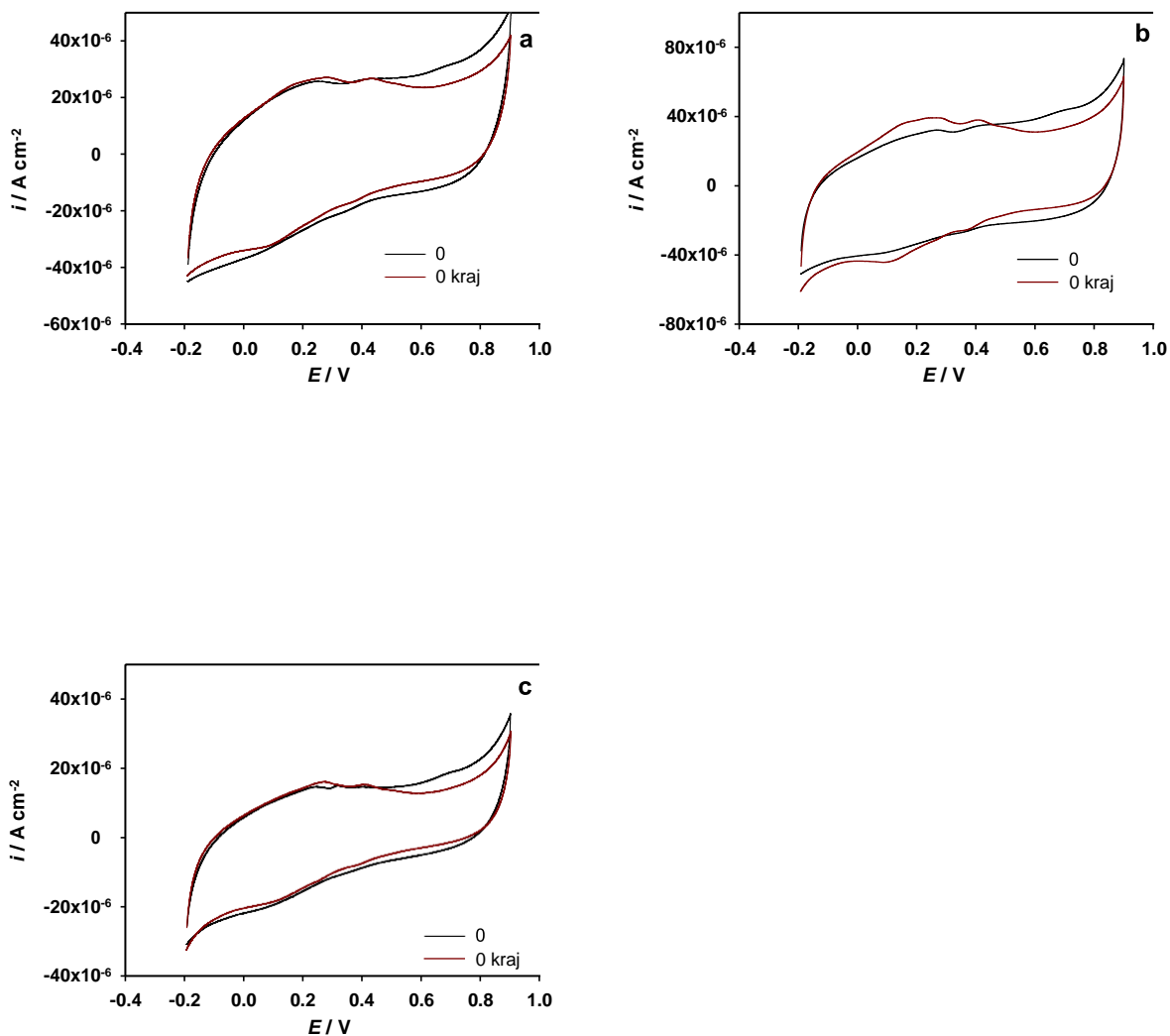
3.13. Elektrokemijsko ponašanje galne kiseline u čistom puferu prije i poslije provedenih mjerenja



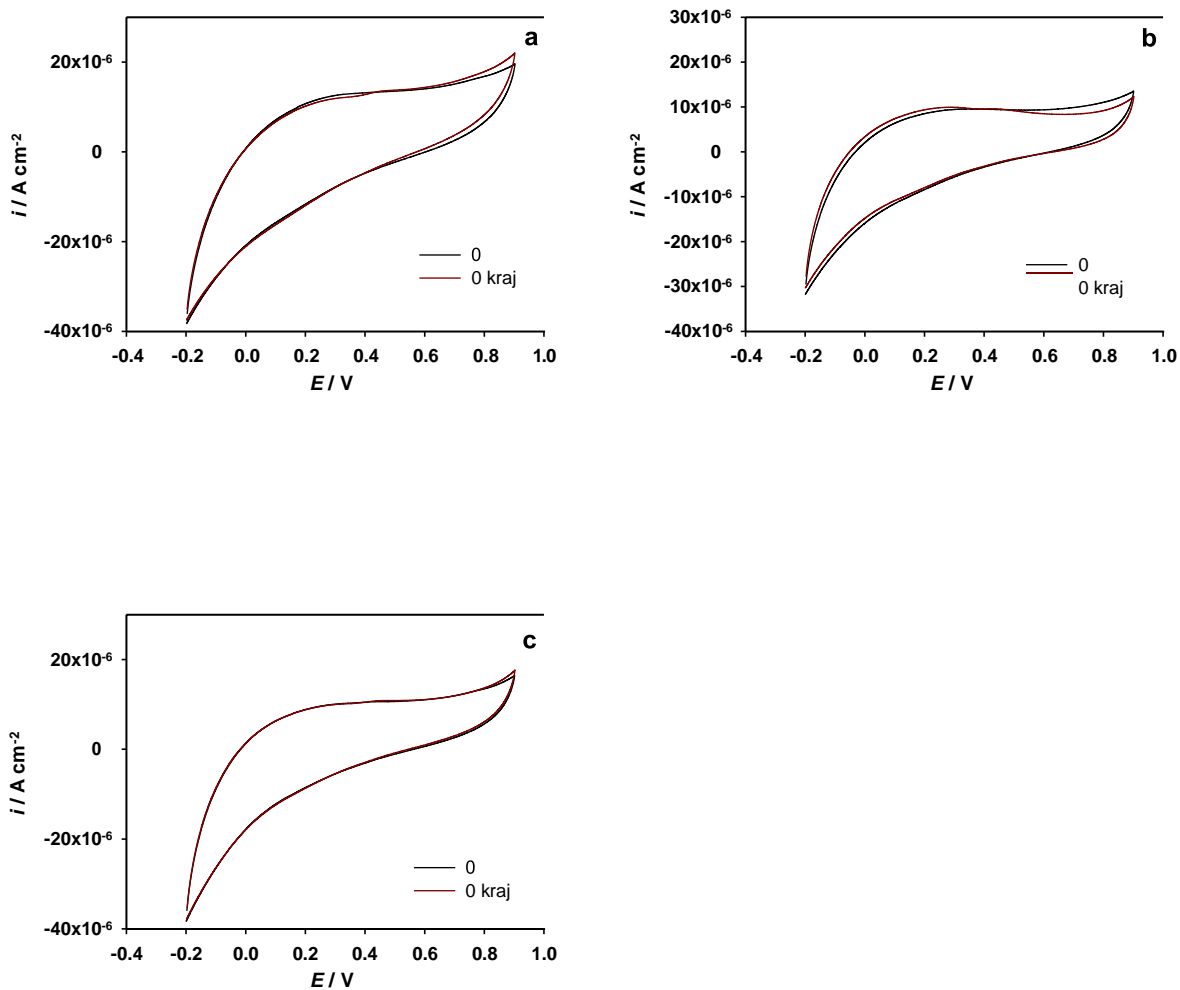
Slika 56. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika u čistom puferu prije (0) i poslije (0 kraj) provedenih mjerenja. (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



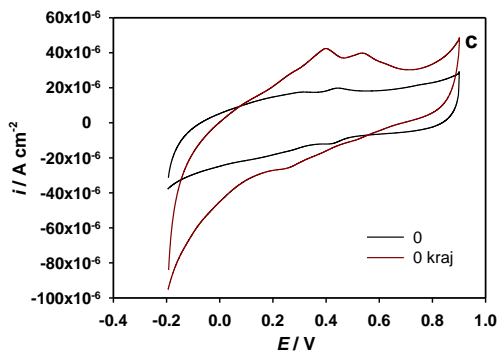
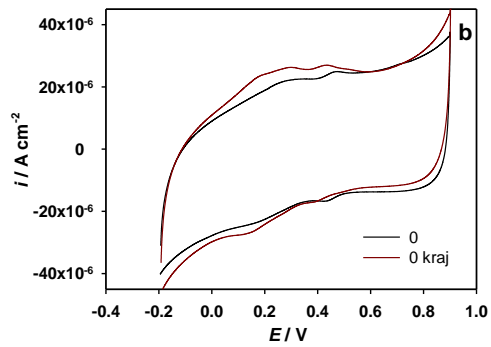
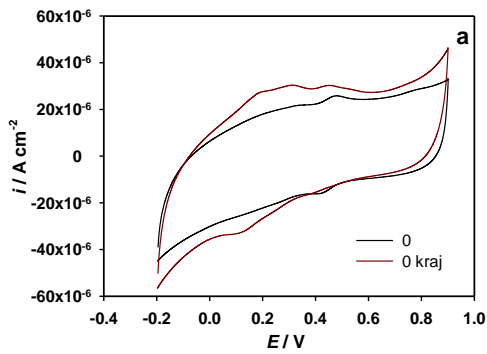
Slika 57. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s Gr u čistom puferu prije (0) i poslije (0 kraj) provedenih mjerenja. (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



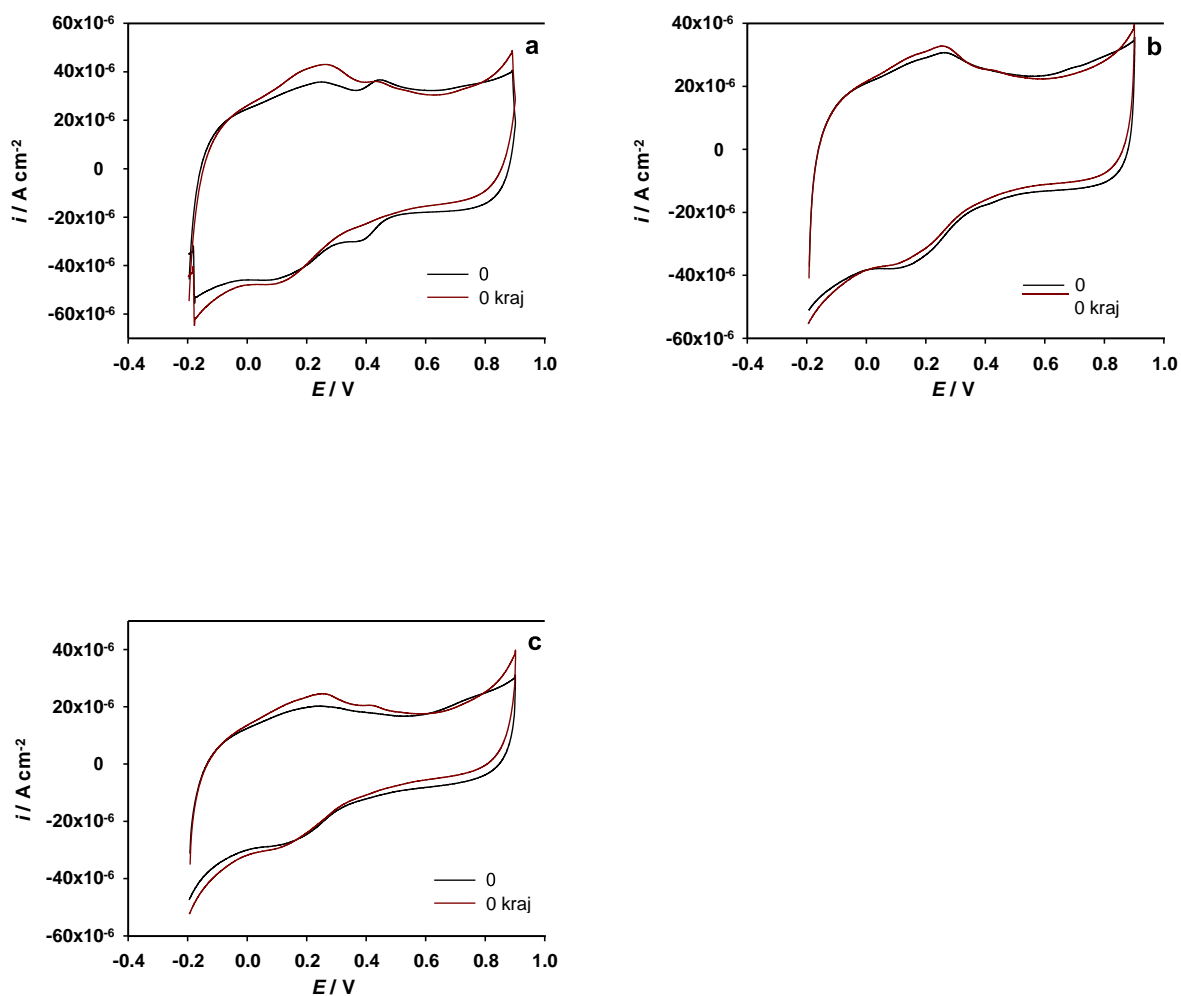
Slika 58. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s ErGO u čistom puferu prije (0) i poslije (0 kraj) provedenih mjerenja. (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



Slika 59. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrokemijski pripremljenoj elektrodi od staklastog ugljika u čistom puferu prije (0) i poslije (0 kraj) provedenih mjerenja. (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



Slika 60. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj sa SWCNT u čistom puferu prije (0) i poslije (0 kraj) provedenih mjerenja. (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6



Slika 61. Ciklički voltamogrami snimljeni na elektrodi od staklastog ugljika modificiranoj s MWCNT u čistom puferu prije (0) i poslije (0 kraj) provedenih mjerenja. (a) acetatni pufer; (b) otopina modela vina; (c) B-R pufer, pri pH 3,6

Slike od 56-61 pokazuju CV spektre snimljene u čistim puferima prije i poslije provedenih mjerenja pri različitim koncentracijama galne kiseline. Iz slika je vidljivo da CV snimljeni na GCE (slika 56) i EoGCE (slika 59) ne pokazuju pikove karakteristične za galnu kiselinu nakon mjerenja u čistom puferu. Manju histerezu pokazuju elektrode Gr i ErGO, dok elektroda MWCNT, a posebice elektroda SWCNT pokazuje da se tijekom mjerenja na njima akumulirao analit. Ovo potvrđuje prethodne tvrdnje o akumulacijskom potencijalu ovih elektroda.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta i dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Elektrode od staklastog ugljika modificirane su sa Gr, ErGO, SWCNT i MWCNT.
2. Veći doseg elektrokemijske redukcije GO može se postići za tanje slojeve i u B-R puferu. CV snimljeni na MWCNT modificiranom GCE s jednim slojem ukazuju na pseudokapacitivno ponašanje nanocijevastih ugljikovih materijala. Kod MWCNT imamo porast kapacitivnih struja što je i očekivano s obzirom na mikrosastav MWCNT ("cijev u cijev"). Modifikacijom GCE elektrode sa svim modifikatorima, osim s Gr dolazi do smanjenja otpora faradejskoj reakciji upućujući na poboljšanje elektroanalitičkih svojstava modificirane elektrode u odnosu na čistu GCE. Najbolja elektroanalitička svojstva očekuju se kod elektroda modificiranim sa MWCNT, SWCNT i ErGO, ali i kod EoGCE. Nešto slabija elektroanalitička svojstva su kod elektroda GCE i Gr.
3. Pojava anodne struje oko +0,75 V za više koncentracije galne kiseline se primjećuje za modifikatore temeljene na ugljikovim nanocijevčicama (SWCNT i MWCNT) koji su k tome i oksidirani. S obzirom na rezidualne oksidacijske ostatke na ErGO pojava ovog pika je manja nego u slučaju nanocijevčica. Od modificiranih elektroda ovaj je efekt najmanje uočljiv kod elektroda modificiranim s grafenom (Gr).
4. Promjenom pH vrijednosti dolazi do promjene vrha glavnog anodnog pika i potencijala. Za nemodificirane elektrode (GCE i EoGCE) imamo pomak potencijala strujnog pika u ovisnosti o pH vrijednosti. S povećanjem pH vrijednosti dolazi do smanjivanja i drugog anodnog pika kod SWCNT i MWCNT. Porast katodnih pikova s porastom pH vrijednosti upućuje na izostanak okso vrsta na MWCNT kao i na smanjenu redukciju vodika (za elektrode GCE, Gr i djelomično za ErGO i EoGCE).
5. Najveće kinetičko ograničenje je u Ac puferu i nemodificirana (GCE) ima najveća kinetička ograničenja, dok SWCNT pokazuju najmanje klizanje potencijala. Najmanji je utjecaj vrste pufera na položaj potencijala anodnog pika i vrha strujnog pika za nemodificirane elektrode. Za sve modificirane elektrode položaj pika u Ac puferu je anodnije nego li u B-R puferu. Najveću ovisnost visine strujnog pika o vrsti pufera pokazuju elektrode modificirane nanocijevčicama. Kod CV s elektrodama snimljenim u

B-R puferu uočava se da se povećanjem debljine povećava i osjetljivost elektrode. Za elektrode s akumuliranim svojstvima očekivano je da s porastom debljine sloja raste i količina akumuliranih vrsta a kada bi se bolje eksponirala dva linearna područja. To je slučaj za MWCNT, dok SWCNT pokazuju suprotan efekt. Niže struje kod debljih slojeva SWCNT sugeriraju problem vezanja za prijenos elektrona kroz deblji sloj dok se gubitak dva linearna područja još treba istražiti.

6. Elektroanalitičko određivanje galne kiseline najbolje je u B-R puferu na elektrodi modificiranoj sa MWCNT.

5. LITERATURA

[1] V. Rastija, M. Medić-Šarić, Kromatografske analize polifenola; *Kromatografske metode analize polifenola u vinima*, Kem. Ind. **2009**, 58, 121-128.

[2] G. Vinci, S. Letizia, M. Eramo, I. Nicoletti, D. Restuccia, *Influence of environmental and technological parameters on phenolic composition in red wine*. **2008**, 47, 245-266.

[3] A. Escarpa, MC. Gonzalez, *An overview of Analytical Chemistry of Phenolic Compounds in Foods; Critical Reviews in Analytical Chemistry*. **2001**, 31, 57-139.

DOI: 10.1080/2001409107669

[4] F. A. Ruiz, M.S. García-Falcón, M.C. Pérez-Lamela, E. Martínez-Caraballo, J. Simal-Gándara, *Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines*, Food Chem. **2009**, 113, 53-60.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.038>

[5] J. Moreno, R. Peinado, *Enological chemistry*. **2012**, 5, 53.

[6] W. Vermeris, R. Nicholson, *Phenolic compounds biochemistry*, Springer, Dordrecht. **2006**.

<https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5164-7>

[7] B. Badhani, N. Sharma, R. Kakkar, *Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic*, Royal society of chemistry. **2015**, 5, 27540-27557.

<https://doi.org/10.1039/C5RA01911G>

[8] I. Piljac, *Elektroanalitičke metode*. RMC Zagreb, **1995**.

[9] H. H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, Lausanne: EPFL Press, **2004**.

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

[11] S. Kounaves, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Voltammetric techniques. **1997**, 37, 709-725.

[12] B. Nigović, S. Behetić, *Elektroanalitika u farmaciji*, Farm Glas. **2007**, 63, 163-175.

DOI: [urn:nbn:hr:163:612420](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:hr:163:612420)

[13] P. J. F. Harsisy, *Fullerene-related structure of commercial glassy carbons*. **2003**, 84, 3159-3167.

<https://doi.org/10.1080/14786430410001720363>

[14] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, s.l.: Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, **2006**.

[15] E. Fitzer, K.H. Kochling, HP. Boehm, H. Marsh, *Recommended terminology for the description of carbon as a solid*, Pure Appl Chem. **1995**, 67, 473-506.

<https://doi.org/10.1351/pac199567030473>

[16] <https://images.app.goo.gl/wPiQzc86r7VPZQni8> (27.7.2020.)

[17] M. M. Hantel, *Graphite Oxide and Graphene Oxide Based Electrode Materials for Electrochemical Double Layer Capacitors*, **2013**, 19-24.

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009904686>

[18] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. Wallace, *Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets*, Nature Nanotechnology. **2008**, 3, 101-105.

DOI: [10.1038/nnano.2007.451](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451)

[19] E. Turkušić, *Uvod u hemijske senzore i biosenzore*, PMF, Sarajevo. **2002**, 19-21.

[20] T. Savage, S. Bhattacharya, B. Sadanadan, J. Gaillard, T. M. Tritt, Y. P. Sun, et al. *Photoinduced oxidation of carbon nanotubes*, Journal of Physics: Condensed Matter. **2003**, 15, 5915-5921.

DOI: [10.1088/0953-8984/15/35/301](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/35/301)

[21] E. F. Newair, R. Abdel-Hamid, *Electrochemical behavior of antioxidants: I. Mechanistic study on electrochemical oxidation of gallic acid in aqueous solutions at glassy-carbon electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry. **2011**, 657, 107-112.

doi:10.1016/j.jelechem.2011.03.030

[22] R. C. Alkire, P. N. Bartlett, J. Lipkowski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Electrochemistry of Carbon Electrodes*. Willey-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Boschstr 12, 69469 Weinheim, Germany, **2015**.

[23] C. O. Chikere, N. Haque Faisal, P. Kong Thoo Lin, C. Fernandez, *The synergistic effect between graphene oxide nanocolloids and silicon dioxide nanoparticles for gallic acid sensing*, Journal of Solid State Electrochemistry. **2019**, 23, 1795-1809.

<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04267-9>

[24] P. Gopal, T. Madhusudana Reddy, V. Narayana Palakollu, *Development; Characterization and Application of a Carbon-Based Nanomaterial Composite as an Electrochemical Sensor for Monitoring Natural Antioxidant*, Chemistry Select. **2017**, 2, 3804-3811.

DOI: [10.1002/slct.201602053](https://doi.org/10.1002/slct.201602053)

[25] J. H. Luo, B. L. Li, N. B. Li, H. Q. Luo, *Sensitive detection of gallic acid based on polyethyleneimine- functionalized graphene modified glassy carbon electrode*, *Chemical Sensors and Actuators*. **2013**, *186*, 84-89.

[26] B. Bard, J. Allen, *Electrochemical metods: fundamentals and applications*. **2001**.