

# Karakterizacija tenzidnog senzora s višestjenanim ugljikovim nanocjevčicama (MWCNT) pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije

---

Bečvardi, Ljiljana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:724109>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

**Ljiljana Bečvardi**

**KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S VIŠESTJENČANIM  
UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA (MWCNT) POMOĆU  
ELEKTROKEMIJSKE IMPENDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE**

**Diplomski rad**

Osijek, 2017.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Odjel za kemiju  
Diplomski studij kemije

**Ljiljana Bečvardi**

**KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S VIŠESTJENČANIM  
UGLJIKOVIM NANOCJEVČICAMA (MWCNT) POMOĆU  
ELEKTROKEMIJSKE IMPENDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE**

**Diplomski rad**

Mentor: doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

Komentor: doc. dr. sc. Nikola Sakač

Osijek, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u okviru projekta „Uporaba nanomaterijala u izradi potenciometrijskog tenzidnog senzora za primjenu u industriji i ekologiji – NANOSENS“ te je prezentiran na 7. međunarodnom znanstvenom i stručnom skupu „Voda za sve“.

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku****Odjel za kemiju****Diplomski studij kemije****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija****KARAKTERIZACIJA TENZIDNOG SENZORA S VIŠESTJENČANIM  
UGLJKOVIM NANOCJEVČICAMA (MWCNT) POMOĆU  
ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE****Ljiljana Bečvardi****Rad je izrađen na:** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**Mentor:** Doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović**Sažetak**

Konstruiran je cjenovno povoljan čvrsti anionski tenzidni senzor visoke osjetljivosti uz dodatak ionskog para, višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (eng. *Multi walled carbon nanotubes*, MWCNT) i jeftine grafitne mine iz olovke kao nosioca senzorskog sloja. Cilj rada bio je ispitati tenzidne senzore s različitim masenim udjelom MWCNT elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, a potom modelirati eksperimentalne podatke prema pretpostavljenom modelu strujnog kruga. Eksperimentalni rezultati su pokazali da se povećanjem udjela MWCNT u ispitivanim senzorima smanjuje impedancija odnosno otpor prijenosu naboja te da promjena koncentracije anionskog tenzida (natrijevog dodecilsulfata) ne utječe na izgled impedancijskog spektra. Impedancijski spektri ispitivanih tenzidnih senzora modelirani su pomoću ZView računalnog programa. Pretpostavljeni model strujnog kruga je uključivao otpor otopine ( $R_1$ ), otpor prijenosu naboja ( $R_2$ ), kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina ( $Q_2$ ), te Warburgov element ( $W$ ) koji se odnosio na procese difuzije. Utvrđeno je da pretpostavljeni model strujnog kruga dobro opisuje ispitivani sustav budući da nisu uočena veća odstupanja eksperimentalno dobivenih i matematički modeliranih impedancijskih spektara.

**Diplomski rad obuhvaća:** 50 stranica, 27 slika, 5 tablica, 22 literaturna navoda**Jezik izvornika:** Hrvatski**Ključne riječi:** elektrokemijska impedancijska spektroskopija/tenzidni senzor/višestjenčane ugljikove nanocjevčice**Rad prihvaćen:** 18. listopad 2017.**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Doc. dr. sc. Mirela Samardžić
2. Doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović
3. Doc. dr. sc. Tomislav Balić

Rad je pohranjen: u Knjižnici Odjela za kemiju, F. Kuhača 20, Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek**  
**Department of Chemistry**  
**Graduate Study of Chemistry**  
**Scientific Area: Natural Sciences**  
**Scientific Field: Chemistry**

**ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY**  
**CHARACTERIZATION OF SURFACTANT SENSOR WITH MULTI WALLED**  
**CARBON NANOTUBES (MWCNT)**

**Ljiljana Bečvardi**

**Thesis completed at:** Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry

**Supervisor:** Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović

**Abstract**

Low cost solid-contact anionic surfactant sensor with high sensitivity was constructed, with the addition of ion pair, multi walled carbon nanotubes (MWCNT) and cheap graphite pencil from the pen as the sensor layer carrier. The aim of this study was to investigate surfactant sensors with different mass fraction of MWCNT with electrochemical impedance spectroscopy and then model the experimental data according to the assumed model of the electrical circuit. Experimental results have shown that by increasing the MWCNT fraction in the tested sensors, the impedance or charge transfer resistance is reduced and that the change of the concentration of anionic surfactant (sodium dodecyl sulphate) didn't affect the appearance of the impedance spectrum. Impedance spectra of the investigated surfactant sensors were modeled using the ZView computer program. The assumed model of electrical circuit included resistance of the solution ( $R_1$ ), charge transfer resistance ( $R_2$ ), double layer capacitance at the MWCNT / solution interface ( $Q_2$ ), and Warburg element ( $W$ ) related to the diffusion processes. It was found that the assumed model of electrical circuit describes well the investigated system since no greater deviations of the experimentally obtained and mathematically modeled impedance spectra were observed.

**Thesis includes:** 50 pages, 27 figures, 5 tables, 22 references

**Original in:** Croatian

**Keywords:** electrochemical impedance spectroscopy/surfactant sensor/multi walled carbon nanotubes

**Thesis accepted:** 18. october 2017.

**Reviewers:**

1. Assist. Prof. Mirela Samardžić
2. Assist. Prof. Martina Medvidović-Kosanović
3. Assist. Prof. Tomislav Balić

**Thesis deposited:** at the Library of Department of Chemistry, F. Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia

## ZAHVALA

---

*Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Martini Medvidović-Kosanović i doc. dr. sc. Nikoli Sakaču na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći koju su mi pružili tijekom izrade diplomskog rada.*

*Posebno zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi bili velika potpora tijekom čitavog studija.*

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. LITERATURNI DIO .....	2
2.1. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI ( TENZIDI ) .....	2
2.2. KLASIFIKACIJA POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI .....	3
2.2.1. Kationski i amfolitski tenzidi .....	4
2.2.2. Anionski tenzidi .....	5
2.2.3. Neionski tenzidi.....	6
2.3. VIŠESTJENČANE UGLJIKOVE NANOCJEVČICE, MWCNT .....	7
2.3.1. Jednodimenzionalne nanočestice .....	8
2.3.2. Dvodimenzionalne nanočestice.....	8
2.3.3. Trodimenzionalne čestice- UGLJIKOVE NANOCJEVČICE (CNT).....	8
2.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA.....	9
2.5. POTREBNI UVJETI ZA ELEKTROKEMIJSKU IMPEDANCIJSKU SPEKTROSKOPIJU .....	13
2.5.1. Eksperimentalni artefakti .....	14
2.5.2. Impedancija kao prijenosna funkcija – opći pristup.....	14
2.6. Impedancija kao vektor .....	16
2.7. Impedancija kao kompleksni broj .....	17
2.8. Impedancijski spektri, IS.....	19
2.9. Modeliranje impedancijskog spektra.....	21
2.9.1. Modeliranje IS-a putem EEC-a .....	22
2.9.2. Jednostavni električni elementi .....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. Materijali i metode .....	25
3.2. Priprema otopina .....	25
3.2.1. Natrijev dodecilsulfat (DS) .....	25
3.2.2. Natrijev sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).....	26
3.3. Priprava MWCNT tenzidnog senzora .....	26
3.4. Mjerni uređaji i tehnike .....	28
3.4.1. Elektrokemijski članak.....	28
3.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	30
4.1. Ispitivanje 4E24 tenzidnog senzora.....	31



4.2. Ispitivanje 20E24 tenzidnog senzora.....	33
4.3. Ispitivanje 40E24 tenzidnog senzora.....	35
4.4. Ispitivanje 80E24 tenzidnog senzora.....	37
4.5 Eksperimentalni artefakti .....	38
5. ZAKLJUČAK .....	46
6. POPIS LITERATURE .....	47
7. POPIS SIMBOLA I KRATICA.....	49

## 1. UVOD

Cilj ovog rada bio je ispitati tenzidne senzore s različitim udjelom višestjenčanih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, a potom modelirati eksperimentalne podatke prema pretpostavljenom modelu strujnog kruga.

Pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada korištena je elektrokemijska tehnika, elektrokemijska impedancijska spektroskopija s troelektrodnim sustavom.

U prvom dijelu rada opisane su površinski aktivne tvari (tenzidi) i njihova klasifikacija, te je detaljnije opisana korištena tehnika za elektrokemijska mjerenja.

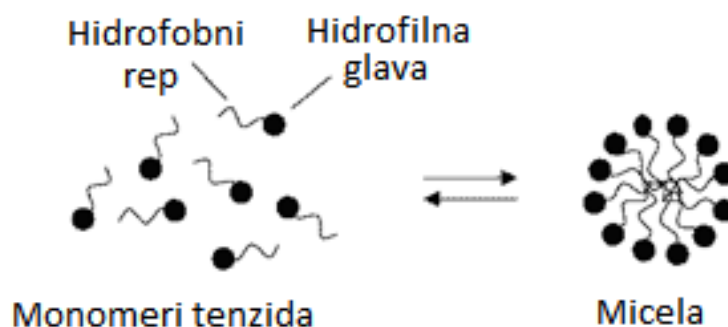
U drugom dijelu rada opisana je sama priprema MWCNT tenzidnog senzora, te su navedeni uvjeti pri kojima su odrađena elektrokemijska ispitivanja.

U zadnjem dijelu rada prikazani su dobiveni rezultati (impedancijski spektri ispitivanih tenzidnih senzora) koji su modelirani pomoću ZView računalnog programa.

## 2. LITERATURNI DIO

### 2.1. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI (TENZIDI)

Površinski aktivne tvari (engl. *surface active agent*) ili tenzidi (lat. *tendo, tendere* = *napinjati*, engl. *tension* = *napetost*) su tvari koje imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti. Tipični tenzid je alifatska molekula, ali tenzidi se nalaze i u prirodi, a mogu se dobiti i sintetskim putem. U prirodi se nalaze kao fosfolipidi od kojih su građene stanične membrane. Građeni su od kisika, ugljika, vodika, dušika i nekih drugih elemenata. Kisik izgrađuje hidrofilni dio molekule (polarna „glava“), a ugljikovi atomi povezani kovalentnom vezom čine okosnicu na koju su vezani vodikovi i dušikovi atomi. Ugljikovodični lanac čini hidrofobni dio molekule (nepolarni „rep“), a može se sastojati i od više od 20 atoma ugljika. Hidrofilni dio molekule može biti pozitivno nabijen, negativno nabijen ili neutralan. Tenzidi mogu imati više funkcionalnih grupa. Pojednostavljena struktura tenzida se prikazuje kao krug (glava) i ravna ili cik-cak linija (rep).



*Slika 1. Površinski aktivne tvari.*

Svojstvo samoudruživanja molekula tenzida predstavlja njihovo nastojanje da se skupljaju u organizirane strukture, tj. formiraju micelle, dvosloje i tekuće kristale. Stvaranje micela omogućava repovima da budu izvan vode, a glavama da ostanu u vodi (Slika 1).

Ako prevladava hidrofobni dio, tenzid je slabo topljiv u vodi, a također je smanjena sposobnost močenja i pranja. Odnos hidrofilnog i hidrofobnog dijela u molekuli određuje njegovu topljivost u vodi. Odnos mora funkcionirati tako da tenzid nije niti slabo, niti jako topljiv u vodi.

Stupanj razgranatosti i duljina lanca, te položaj polarne skupine, parametri su koji određuju fizikalno kemijska svojstva tenzida.

Važno svojstvo tenzida koje određuje hoće li se tenzid u otopini pojaviti kao monomer ili u obliku micelle je kritična micelarna koncentracija (engl. *Critical Micelle Concentration*, CMC) [1]. Ako je koncentracija površinski aktivne tvari manja od CMC-a, u otopini su prisutni monomeri.

## 2.2. KLASIFIKACIJA POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI

Površinski aktivne tvari dijele se na četiri skupine na temelju njihovih elektrokemijskih svojstava. Te četiri skupine čine: kationski, anionski, neionski i amfolitski tenzidi.

U skupinu kationskih tenzida ulaze površinski aktivne tvari koje u otopini daju pozitivno nabijene organske ione. Anionski tenzidi su one površinski aktivne tvari koje se u otopini nalaze u obliku negativno nabijenih organskih iona. Najčešće se koriste u obliku praškastih detergenata za pranje rublja i dodaju se proizvodima za osobnu njegu.

Negativni naboj može potjecati od funkcionalnih skupina kao što su: karboksilna, sulfatna (aromatska ili alifatska) ili fosfatna.

Neionski tenzidi ne disociraju u vodenoj otopini. Njihove funkcionalne skupine imaju jak afinitet prema vodi.

Amfolitski tenzidi mogu biti u vodenoj otopini u obliku kationskih ili anionskih površinski aktivnih tvari [2].

Zbog pozitivno nabijene organske grupe, kationski tenzidi se jako adsorbiraju na negativno nabijene površine kao što su tkanine, kosa i stanične membrane bakterija. Prema tome, oni se koriste kao omekšivači, sredstva za uređivanje kose i kao antibakterijska sredstva [4].

Kationski tenzidi dobro podnose promjene pH i lako stvaraju emulzije. U aerobnim uvjetima su biorazgradivi, ali zadržavaju toksičnost i pri malim koncentracijama.

Amfolitski tenzidi su površinski aktivne tvari koje u vodenoj otopini mogu disocirati tako da spoj dobije karakteristike anionskih ili kationskih tenzida, a to ovisi o uvjetima u otopini. Oni su kationi u kiselim otopinama, anioni u bazičnim otopinama i zwitterioni u neutralnim otopinama. Koriste se kao detergentski, šamponi za bebe, sredstva za čišćenje i u kozmetičkim proizvodima.

### 2.2.1. Kationski i amfolitski tenzidi

Kationske površinski aktivne tvari obično su kvaterne amonijeve soli. Polarnu „glavu“ čini pozitivno nabijen dušikov atom ili amidna skupina. Osim dušika, mogući su fosfor i sumpor. Protuanion može biti halogenidni ion, sulfatna ili acetatna skupina.

Kationski tenzidi su uglavnom blago kiseli i nisu kompatibilni s lužnatim otopinama. Kompatibilni su s neionskim, ali ne i s anionskim tenzidima. Kationski se tenzidi nikada ne smiju upotrebljavati u smjesi s anionskim, jer su to ioni suprotnog naboja, pa čine netopljive soli koje nisu površinski aktivne tvari.

Primjena kationskih površinski aktivnih tvari je vrlo široka. Upravo zbog svojih antimikrobnih, antikorozijskih i antibakterijskih svojstava, kationske površinski aktivne tvari često se koriste u dezinfekcijskim, farmaceutskim, kozmetičkim i industrijskim proizvodima. Najkorišteniji kationski tenzidi su dialkildimetilamonijevi spojevi koji se koriste u proizvodima kao što su omekšivači rublja. U smjesi s neionskim tenzidima koriste se kao sredstva za čišćenje i dezinfekciju.

Kao i ostale vrste tenzida, sadrže hidrofobni i hidrofilni dio molekule. Njihov kationski dio se često sastoji od kvaterne amonijeve soli, a anionski dio čine karboksilne, sulfatne ili sulfonske skupine.

Primjena amfolitskih tenzida ovisi o njihovoj strukturi. Koriste se u kućanstvu, kao sredstva za čišćenje, sredstva za osobnu higijenu (šamponi) i dr.

Vodice za ispiranje usta spadaju u sredstva za osobnu njegu (higijenu) i kao takve sadržavaju kationske i amfolitske površinski aktivne tvari.

### 2.2.2 Anionski tenzidi

Anionski tenzidi su najčešće korišteni tenzidi i imaju široku primjenu. Najdjelotvornija su vrsta tenzida koja se koristi za uklanjanje mrlja s tkanina te je njihova svjetska proizvodnja najveća. Lako se raspršuju pa se najčešće koriste kao praškasti deterdženti

Većina anionskih tenzida će stvarati pjenu u otopini iznad svoje CMC što je i poželjno pri pranju i čišćenju, ali to svojstvo može ograničiti njihovu primjenu u područjima gdje pjena stvara problem. Osjetljivi su na tvrdoću vode pa je potrebno tvrdoj vodi dodati tvari koje kompleksiraju kalcij i magnezij.

Sapuni su anionski tenzidi koji su dobiveni iz životinjskih i biljnih masti i ulja i bili su jedini tenzidi na raspolaganju za čovječanstvo već tisućama godina. Prednost im je bila u tome što su uvijek bili dostupni iz biljnih, obnovljivih izvora.

Anionski tenzidi se prema polarnim skupinama mogu klasificirati na:

- 1) Sulfonate
  - a) Aromatske - alkilbenzene, alkiltoluene, alkilksilene, alkilnaftalene
  - b) Alifatske –  $\alpha$ -alken sulfonate, alkan sulfonate, sulfosukcinate
- 2) Sulfate
  - a) Alkil sulfate
  - b) Alkil etoksi sulfate
- 3) Fosfatne estere
- 4) Karboksilate
- 5) Sapune.

Alkilbenzensulfonati (ABS) su jedna od najvažnijih grupa anionskih tenzida koji se koriste u obliku deterdženata. Imaju razgranati alkilni lanac te se stoga teško razgrađuju. Linearni alkilbenzensulfonati (LAS) se lako i brzo razgrađuju u aerobnim uvjetima. Oni se lako skladište, transportiraju i lako se rukuje s njima u vrlo koncentriranom obliku. Imaju najnižu cijenu od svih tenzida. LAS kao i ABS su osjetljivi na tvrdoću vode.

### 2.2.3. Neionski tenzidi

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje ne disociraju u vodenoj otopini (za razliku od ionskih tenzida koji disociraju u vodi) [5]. Najveći broj neionskih tenzida u svojoj strukturi imaju hidrofobnu skupinu. Najrasprostranjeniji od svih komercijalnih neionskih tenzida su oni dobiveni od masnih alkohola i etilen oksida.

Masni alkoholi mogu biti: prirodni i sintetički. Prirodni masni alkoholi se dobivaju od biljnih ulja i masti. Iako postoje brojne metode za njihovo dobivanje, najčešće se proizvode redukcijom masnih kiselina ili estera masnih kiselina. Sintetički masni alkoholi imaju alkilni lanac s parnim brojem ugljikovih atoma.

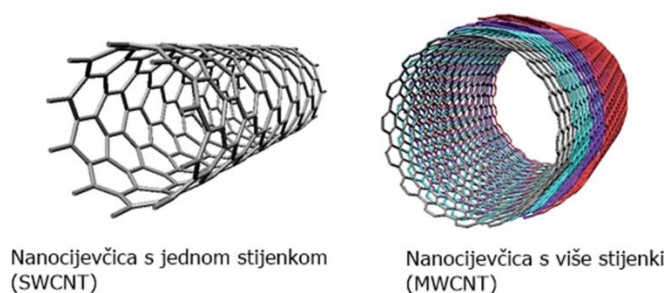
Drugu skupinu neionskih tenzida čine tenzidi koji su po svojoj kemijskoj strukturi alkilpoliglukozidi. To su spojevi prozvani novom generacijom radikala koji su dobri za okoliš. Hidrofilna skupina u njihovim molekulama je šećer, najčešće polisaharid, ali mogu biti i disaharidi, trisaharidi i ostali šećeri.

Ovi tenzidi sastoje se od masnog alkohola kao hidrofobnog dijela i glukoze kao hidrofilnog dijela, pri čemu hidrofilnost može varirati preko stupnja oligomerizacije. Posjeduju visoku moć pjenušanja, blago djeluju na kožu i lako su biorazgradivi.

Neionski tenzidi su primijenjeni u emulgatorima, ovlaživačima i stabilizatorima. Koriste se još u biotehnološkim procesima i u olakšavanju topljivosti i povećanju stabilnosti lijekova prilikom prijevoza. Sastavni su dio formulacija mnogih pesticida i povećavaju njihovu djelotvornost.

### 2.3. VIŠESTJENČANE UGLJIKOVE NANOCJEVČICE, MWCNT

Nanočestica je mikroskopska čestica s barem jednom dimenzijom manjom od 100 nanometara [IUPAC]. Zbog svojih svojstava mogle bi pronaći primjenu u biomedicini, elektronici, optici i mnogim drugim područjima i upravo zbog toga su u području sve većeg interesa i istraživanja znanstvenika. Nanosvijet se mjeri u nanometrma i obuhvaća sustave reda veličine iznad dimenzija molekule, a ispod makroskopskih dimenzija. Nanotehnologija je znanost koja obuhvaća upotrebu i kontroliranje tvari reda veličine nanometra. U ovim uvjetima atomi i molekule funkcioniraju na jedan drugačiji način te pokazuju širok spektar novih zanimljivih svojstava koji mogu imati vrlo široku primjenu. Prije svega istraživanja na području nanotehnologije i nanoznanosti omogućuje razvoj materijala koji mogu pronaći široku primjenu u elektronici, optici i medicini gdje su konvencionalni materijali i tehnike već dosegli svoj limit. Nanotehnologija predstavlja dizajn, proizvodnju i primjenu materijala na atomskoj, molekulskoj ili makro molekulskoj razini kako bi sintetizirali nove nano-materijale.



*Slika 2. Prikaz jednostjenčanih, SWCNT i višestjenčanih, MWCNT ugljikovih nanocijevčica.*

Postoji nekoliko različitih načina na koje se nanočestice mogu podijeliti. Jedan od osnovnih načina podjele je na nultodimenzijske, jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne nanočestice.



### **2.3.1. Jednodimenzionalne nanočestice**

Glavni predstavnik nanočestica s jednom dimenzijom su ugljikove nanocjevčice. Male dimenzije čestica u kombinaciji s njihovim fizikalnim, kemijskim i električnim svojstvima čine ih jedinstvenim materijalima. Ovisno o prostornom slaganju listova grafena vidljiva su metalna ili polu-vodička svojstva. U nekim uvjetima grafen može postati supervodič. Mehanička čvrstoća ugljikovih nanocjevčica je puno veća od čelika. Imaju vrlo visok kapacitet za apsorpciju molekula i kemijski su vrlo stabilne [6].

### **2.3.2. Dvodimenzionalne nanočestice**

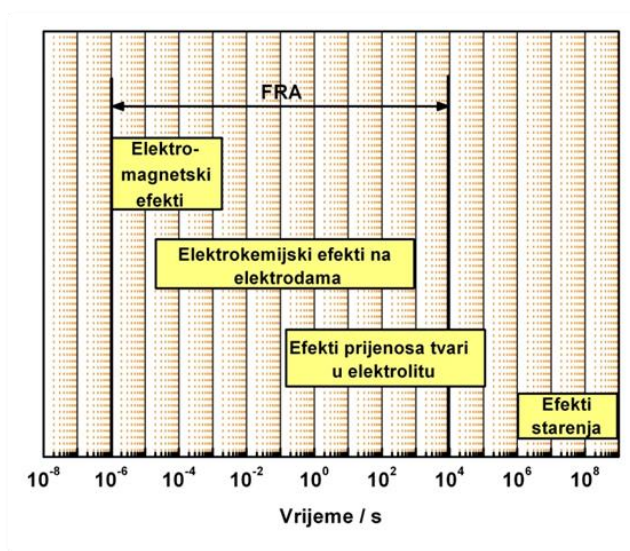
Nanočestice kojima su značajno izražene dvije dimenzije su dvodimenzionalne nanočestice. U elektronici, kemiji i inženjerstvu se već desetljećima koriste tankoslojni filmovi (eng. *thin film*). Proizvodnja takvih tankoslojnih filmova ili jednosloja danas ima široku primjenu u izgradnji solarnih ćelija. Tankoslojni filmovi se danas također koriste za izradu sustava za pohranu, u kemijskim i biološkim sensorima, optičkim vlaknima, magneto-optičkim i optičkim uređajima [7].

### **2.3.3. Trodimenzionalne čestice - UGLJIKOVE NANOCJEVČICE (CNT)**

Otkriće i sinteza ugljikovih nanocjevčica (slika 2) potaknuli su veliko zanimanje znanstvenika i intenzivno istraživanje. Zbog svojih mehaničkih i električnih svojstava trodimenzionalne ugljikove nanočestice imaju veliki potencijal za širok spektar primjena. Zbog svoje građe posjeduju neka izvanredna svojstva kao što su: neobična čvrstoća, termička vodljivost i jedinstvena električna svojstva (metalna vodljivost i poluprovodnost). Zbog ovakvih svojstava mogu imati primjenu u nanotehnologiji, elektronici, znanosti o materijalima i biomedicini.

## 2.4. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Početak impedancijske spektroskopije datira još u 19. stoljeće kada je Heaviside, koji se smatra „ocem impedancije“, definirao termine impedancije, admitancije i reaktancije [8]. No, prava primjena EIS-a u svrhu analize eksperimentalnih podataka počela je kasnije, točnije 40-ih i 70-ih godina 20. stoljeća kada su izumljena dva vrlo važna uređaja – potenciostat i analizator frekvencijskog odgovora, FRA. Potenciostat je odigrao važnu ulogu s aspekta održavanja konstantne vrijednosti potencijala [9], dok je FRA bio taj koji je doveo EIS na sam vrh najmoćnijih elektrokemijskih tehnika [10]. FRA je instrument koji omogućuje mjerenje impedancije s velikom točnošću u širokom području frekvencija, između  $\mu\text{Hz}$  i  $\text{MHz}$ , a koje je ujedno i područje interesa u elektrokemijskim istraživanjima (Slika 3).



*Slika 3. Vremenska područja od interesa u elektrokemijskim istraživanjima.*

Rad FRA temelji se na mjerenju frekvencijskog odgovora impedancijske funkcije na način da izdvaja samo jednu frekvenciju te mjeri odgovarajući odgovor sustava upravo na toj frekvenciji. Pomoću sekvencioniranog mjerenja veličine i faznog kuta impedancije u različitim područjima frekvencija, FRA omogućava dobivanje točne i precizne slike sustava.

Općenita karakteristika spektroskopskih metoda je primjena odgovarajućeg pobudnog signala na ispitivani sustav i analiza odgovora sustava. Iako se termin spektroskopije prvotno odnosio samo na studij interakcije različitog elektromagnetskog zračenja (ultraljubičasto, UV, rendgensko, X, vidljivo, Vis; infracrveno, IR; gama,  $\gamma$ ; itd.) i materije u cilju identificiranja i kvantiziranja količina materijala, kasnije je termin proširen i na ostale vrste pobuđenog signala pa tako i na izmjenično električno polje. U svim slučajevima, kao rezultat mjerenja se dobije *spektar*, tj. odgovor sustava kao funkcija frekvencije (valnog broja) pobudnog signala. U tom kontekstu svoje mjesto u spektroskopskim metodama našla je i EIS tehnika.

Nalik na električni otpor koji je mjera suprotstavljanja prolasku istosmjernje 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 pri dovoljno visokim frekvencijama 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, prikazano jednadžbom 2.4.1 :

$$E = I \times R \quad (2.4.1)$$

gdje je:  $E$  – potencijal, V  
 $I$  – struja, A  
 $R$  – otpor,  $\Omega$  m<sup>2</sup>.

Međutim, ukoliko se u strujni krug uključe i kondenzatori i/ili zavojnice, dakle elementi koji imaju reaktivni otpor odnosno električnu reaktanciju, matematičkim načinom prevođenja, Fourierovim transformacijama, Ohmov zakon se mora posredstvom, odnosno Laplaceovom transformacijom za  $s = j\omega$ , izraziti u području kružne frekvencije  $j\omega$ :

$$Z(j\omega) = U(j\omega)/I(j\omega) \quad (2.4.2)$$

gdje su  $U$  i  $I$  vektori napona, odnosno struje u kompleksnoj ravnini, a  $Z$  je električka impedancija.

Transformacijom napona, struje otpora i reaktancije, 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. U samom računu impedancija idealnog otpora jednaka je otporu za istosmjernu struju, tj.  $Z_R = R$  a zavojnicama i kondenzatorima dodjeljuje se čisto imaginarni «reaktivni otpor» ili reaktancija.

$$Z_L = X_L = j\omega L \quad (2.4.3)$$

$$Z_C = X_C = 1/j\omega C \quad (2.4.4)$$

$j$ - gustoća struje, A cm<sup>2</sup>

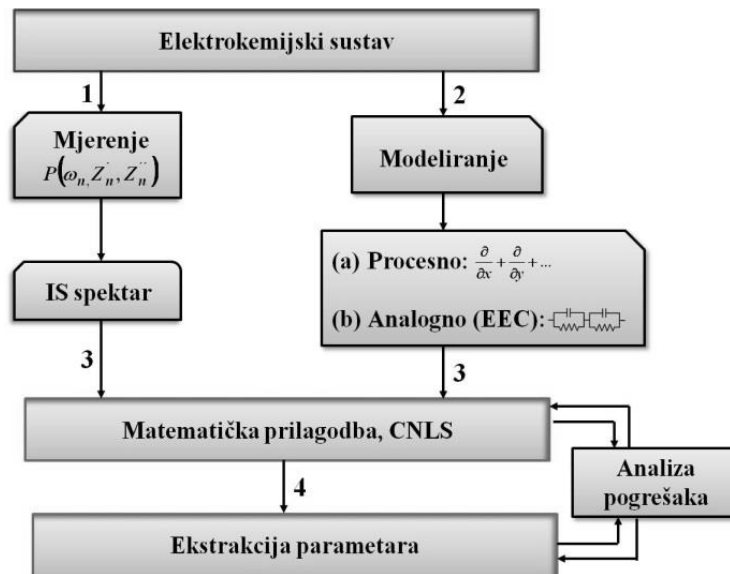
$\omega$ - kutna frekvencija (angularna frekvencija), Hz

$L$ - induktivitet, H

$C$ - kapacitet, F

EIS je vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja. Razlog tome je prvenstveno u njenoj relativno jednostavnoj primjeni koja se sastoji od četiri stupnja:

- 1) mjerenja impedancijskih spektara, IS-a,
- 2) modeliranja,
- 3) matematičkog prilagođavanja i
- 4) ekstrakcije parametara (Slika 4).



**Slika 4.** Shematski prikaz EIS mjerenja i karakterizacije ispitivanog sustava.

Izmjereni skupovi podataka,  $P$ , koji sadrže podatke o mjernim frekvencijama,  $\omega$  i izmjerenim vrijednostima impedancije  $Z$ ,  $P = (\omega_n, Z_n, Z'_n)$ , potom se analiziraju u terminima modela koji mogu biti:

- a) procesni modeli
- b) analogni modeli [11].

Provede li se analiza impedancijskog spektra precizno i točno, podaci koji se dobiju bit će u izravnoj korelaciji s brojnim svojstvima materijala koje je drugim tehnikama vrlo teško odrediti: od prijenosa mase, konstanti brzine kemijskih reakcija, preko korozije i dielektričnih svojstava pa sve do određivanja mikrostrukture ispitivanog materijala. Ovom tehnikom isto tako je moguće ispitati i predvidjeti ponašanje kemijskih senzora i uređaja za skladištenje i proizvodnju energije, kao što su superkondenzatori, baterije i elektrokemijski članci.

EIS se temelji na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (potencijala) te mjerenju i analizi odgovora (struje) sustava na pobudni signal. Na ovaj način sustav se pobuđuje iz nekog vremenski neovisnog stanja što rezultira inicijacijom brojnih elektrokemijskih procesa. Međutim, unatoč činjenici što EIS sadrži sve informacije o električnim svojstvima ispitivanog sustava te ujedno omogućava identifikaciju i separaciju različitih procesa, postoji problem u interpretaciji dobivenih podataka.

Slika 4 pokazuje da EIS nije samostojeća tehnika te je za interpretaciju EIS-om dobivenih spektara potrebno odgovarajuće modeliranje i matematička prilagodba pa tek onda ekstrakcija parametara važnih za karakterizaciju sustava.

## 2.5. POTREBNI UVJETI ZA ELEKTROKEMIJSKU IMPENDANCIJSKU SPEKTROSKOPIJU

Kao i druge spektroskopske metode i EIS se temelji na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal. EIS koristi nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni) signal. Princip mjerenja EIS-om je shematski prikazan na Slici 5.



*Slika 5. Shematski prikaz mjerenja impedancije.*

Mjerenje impedancije mora zadovoljavati sljedeće nužne uvjete :

- Linearnost – relacija između pobudnog i odzivnog signala mora biti linearna;
- Stabilnost – uklanjanjem stimulansa, sustav se mora vratiti u prvotno stanje;
- Kauzalnost – sustav ne smije producirati odgovor prije primjene pobudnog signala [12].

Da bi se pri mjerenjima zadovoljili nužni uvjeti, koristi se pobudni signal niske amplitude koji osigurava male pomake sustava iz svog početnog, vremenski neovisnog stanja i omogućava dobivanje linearnog odgovora pa se sustav u svakoj točki svog početnog stanja može prikazati linearnim jednadžbama. Razlozi zašto je od svih periodičkih vremenskih funkcija izabrana upravo sinusna su sljedeći:

- Vremenski prosjek sinusne perturbacije je nula što znači da je ukupni preneseni naboj isto tako jednak nuli;
- Oblik sinusoide ne mijenja se primjenom, za impedanciju potrebnih, matematičkih funkcija kao što su diferenciranje ili integriranje;
- Bilo koja periodična funkcija može se sastaviti od linearne superpozicije konačnog broja sinusnih funkcija;
- Eksperimentalni artefakti.

### 2.5.1. Eksperimentalni artefakti

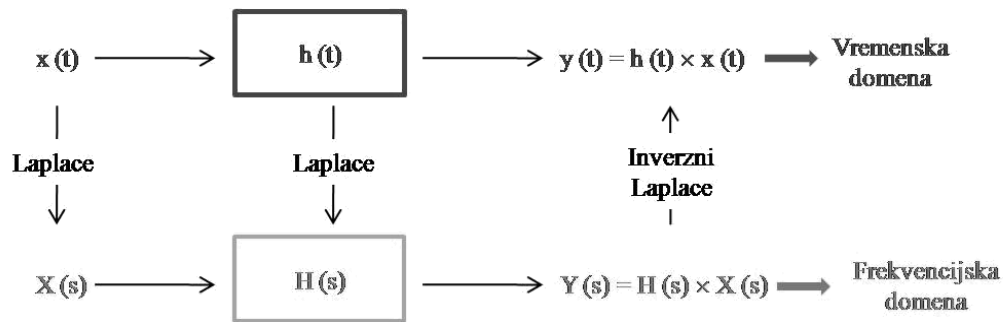
Eksperimentalni artefakti su neželjeni doprinosi rezultatima mjerenja, koji u slučaju EIS mjerenja mogu nastati zbog samog mjerenja, elektrokemijskog članka, instrumentacije, kablova, itd. Prisutnost eksperimentalnih artefakata obično se vidi u visokofrekventnim dijelovima mjerenih spektara kao iskrivljenje i odstupanje od modelom predviđenih ovisnosti. Obično su doprinosi eksperimentalnih artefakata veći pri mjerenjima s tro-elektrodnim člankom i to kada se impedancija mjeri u svojim graničnim veličinama, tj. kod mjerenja jako velikih ili pak vrlo malih impedancija [13].

### 2.5.2. Impedancija kao prijenosna funkcija – opći pristup

Osnovna karakteristika svake vremenske funkcije, kao što su ovdje pobudni,  $x(t)$ , i odzivni,  $y(t)$ , signali, je da se može prebaciti u frekvencijsku,  $s$ , domenu.

Konverzija iz vremenske u frekvencijsku domenu i obrnuto, radi se primjenom Laplaceovih transformacija u području Laplaceove kompleksne frekvencije,  $s = \sigma + i\omega$  gdje su  $\sigma$  i  $\omega$  realni brojevi i  $i = (-1)^{0,5}$ ,  $\omega = 2\pi f [s^{-1}]$ ,  $f =$  frekvencija [Hz].

Shema Laplaceove transformacije iz vremenske,  $t$ , u frekvencijsku,  $s$ , domenu i obrnuto, prikazana je na slici 6.



*Slika 6. Shematski prikaz Laplaceove transformacije iz vremenske u frekvencijsku domenu i obrnuto.*

Prijenosna funkcija  $H(s)$  definirana je kao omjer Laplaceove transformacije odzivnog,  $Y(s)$ , i Laplaceove transformacije pobudnog,  $X(s)$ , signala

$$H(s) = \frac{L\{y(t)\}}{L\{x(t)\}} = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (2.5.2.1)$$

Za slučaj transformiranog strujnog pobudnog signala,  $X(s) = I(s)$ , i transformiranog naponskog signala  $Y(s) = V(s)$ , prijenosna funkcija  $H(s)$  je impedancija,  $Z(s)$ , dok je u obrnutom slučaju  $H(s)$  admitancija,  $Y(s)$ , sustava. U Fourierovom području, koje se za kauzalne sustave, gdje je  $x(t) = 0$  za  $t < 0$ , podudara s Laplaceovim područjem integracije,  $s = i\omega$ , prijenosna funkcija  $H(s)$  definira tzv. frekvencijski odgovor,  $H(i\omega)$ , kao relaciju između odzivnog i pobudnog signala. Ako je transformirani pobudni signal,  $X(i\omega)$ , jednak promjeni struje,  $\Delta I(i\omega)$ , a odzivni transformirani signal,  $Y(i\omega)$ , jednak promjeni potencijala,  $\Delta E(i\omega)$ , tada je  $H(i\omega)$  definiran kao frekvencijski odgovor impedancije,  $Z(i\omega)$ , dok je u obrnutom slučaju  $H(i\omega)$  definiran kao frekvencijski odgovor admitancije,  $Y(i\omega)$ :

$$Z(i\omega) = \frac{\Delta E(i\omega)}{\Delta I(i\omega)} \quad (2.5.2.2)$$

$$Y(i\omega) = \frac{\Delta I(i\omega)}{\Delta E(i\omega)} \quad (2.5.2.3)$$

Jednadžba 2.5.2.2 je generalizacija Ohmovog zakona koji korelira otpor, napon i struju u strujnom krugu, za slučaj izmjeničnih struja.



## 2.6. Impedancija kao vektor

Trenutačni iznosi sinusnih izmjeničnih veličina  $V(t)$  ili  $I(t)$  mogu se prikazati u trigonometrijskoj formi, kao sinus kuta  $2\pi ft = \omega t$  pomnožen s amplitudom  $V_m$  ili  $I_m$  izmjenične veličine. Primjeni li se na elektrokemijski sustav sinusni potencijal:

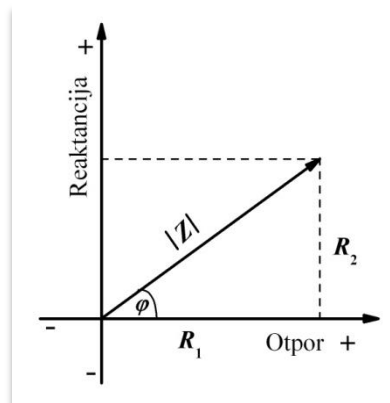
$$V = V_m \sin \omega t \quad (2.6.1)$$

rezultirajuća struja, dana je izrazom:

$$I = I_m \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.6.2).$$

Faznim kutom  $\varphi$  u jednadžbi (2.6.2) označen je pomak jedne veličine prema drugoj. Na temelju prikazanih relacija uočljivo je da je odnos između potencijala i struje određen odnosom njihovih amplituda,  $V_m/I_m$ , i faznim kutom  $\varphi$ .

Iz toga proizlazi definicija *impedancije* kao vektorske veličine određene modulom  $|Z| = V_m/I_m$  i faznim kutom  $\varphi$ . Kao i svaki vektor, impedancija se može rastaviti u dvije, međusobno okomite komponente, također vektore,  $R_1$  i  $R_2$  gdje je  $R_1$  otporna komponenta, a  $R_2$  tzv. reaktancija ili razlika između pozitivnog induktivnog i negativnog, kapacitivnog otpora (Slika 7).



Slika 7. Grafički prikaz vektora impedancije.

Iz slike 7, proizlaze sljedeće relacije:

$$|Z| = (R_1^2 + R_2^2)^{0,5} \quad (2.6.3)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (2.6.4)$$

$$R_1 = |Z| \cos \varphi \quad (2.6.5)$$

$$R_2 = |Z| \sin \varphi \quad (2.6.6)$$

## 2.7. Impedancija kao kompleksni broj

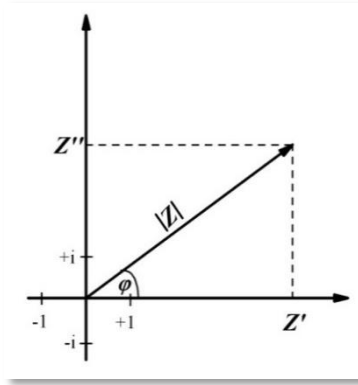
Primjenom Eulerove formule koja za bilo koji realni broj  $x$  definira relaciju između trigonometrijskih i eksponencijalnih funkcija kao:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (2.7.1)$$

gdje je  $e$  baza prirodnog logaritma, impedancija se, kod svake frekvencije  $\omega$ , može definirati kao kompleksni eksponencijalni broj:

$$|Z|e^{i\varphi} = Z' + iZ'' \quad (2.7.2).$$

Jednadžbom (2.7.2) korelirane su polarna i standardna forma impedancije u formi kompleksnog broja  $Z' + iZ''$ , gdje je  $Z'$  realna, a  $Z''$  imaginarna komponenta impedancije za neku frekvenciju,  $\omega$ . Prednost definicije impedancije kao kompleksnog broja je mogućnost njezinog grafičkog prikazivanja u tzv. kompleksnoj ravnini impedancije (Slika 8).



**Slika 8.** Grafički prikaz vektora impedancije u kompleksnoj ravnini.

Slika 8 jasno pokazuje da je kompleksnoj veličini  $Z' + iZ''$  pridružen vektor određen modulom  $|Z|$  i kutom priklona  $\varphi$ . Pomoću slike 9 lako se mogu definirati sljedeće relacije:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{0,5} \quad (2.7.3)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.7.4)$$

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad (2.7.5)$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi \quad (2.7.6).$$

Slike 7 i 8 te jednadžbe (2.7.5) i (2.7.6) pokazuju da se vektoru impedancije modula  $|Z|$  i faznog kuta  $\varphi$ , mogu jednoznačno pridružiti elementi  $Z'$  i  $Z''$  kompleksne veličine  $Z' + iZ''$ , uz jedini uvjet da je  $Z' = R_1$ , a  $Z'' = R_2$ . Značaj Eulerove jednadžbe (2.7.1) u analizi impedancije je ogroman jer je omogućeno operiranje kompleksnim brojevima i uvođenje algebarskih operacija tamo gdje bi inače bile potrebne diferencijalne jednadžbe. Tako npr. ako se radi o više impedancija spojenih u seriji, ukupna impedancija može se izračunati jednostavnim zbrajanjem realnih i imaginarnih komponenata. Ako su impedancije pak paralelno povezane, tada se umjesto impedancije koristi *admitancija*  $Y(i\omega)$ , definirana jednadžbom (2.5.2.3).

U terminima kompleksnih brojeva, admitancija je definirana kao:

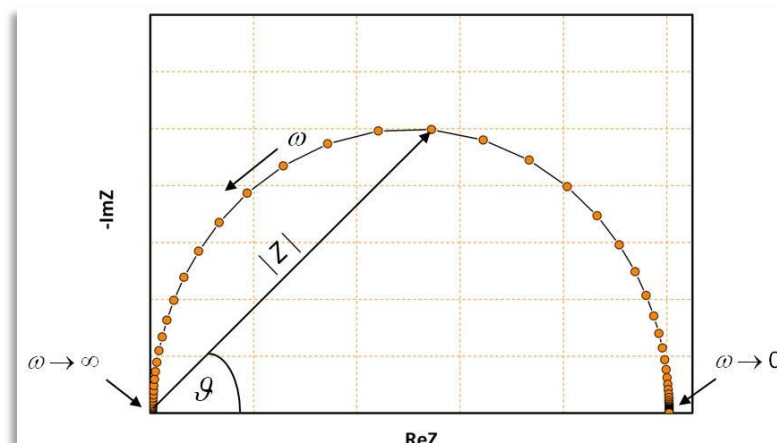
$$Y = Y' + iY'' = \frac{Z' - iZ''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.7.7)$$

$$Y' = |Y| \cos \varphi = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.7.8)$$

$$Y'' = |Y| \sin \varphi = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.7.9).$$

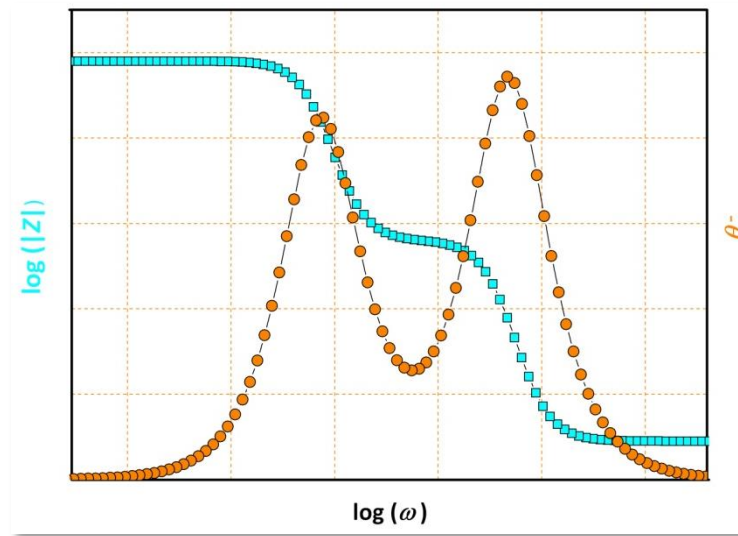
## 2.8. Impedancijski spektri, IS

Rezultati mjerenja impedancije su impedancijski spektri (IS), koji se često prikazuju u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, tzv. Nyquistovom prikazu (Slika 9) gdje je apscisa realna komponenta, a ordinata imaginarna kao na slici 8. IS je trajektorija koja prati položaj vrha vektora impedancije s promjenom frekvencije kod nekog konstantnog potencijala, što znači da je svaka mjerena točka u Nyquistovom prikazu vektor impedancije mjerena kod neke frekvencije unutar raspoloživog ili zadanog frekvencijskog područja ( $\omega_1 - \omega_n$ ). Uz prednosti koje ovaj način prikaza IS-a ima, postoje i određeni nedostaci. Glavni nedostatak je da nema podataka o frekvenciji na kojoj je pojedina točka snimljena ili pak dolazi do dominacije samo jednog dijela spektra.



*Slika 9. Nyquistov prikaz impedancije.*

Postoji, međutim, prikaz koji se također vrlo često koristi, a koji prikazuje ovisnost logaritma  $|Z|$  i faznog kuta,  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije, tzv. Bode prikaz (Slika 10) [14]. Iako ovaj prikaz pokazuje vrijednosti  $|Z|$  i  $\varphi$  u cijelom frekvencijskom području, nedostatak Bode prikaza su dvije grafičke ovisnosti umjesto jedne. Za kapacitivne sustave također se preporučuje prikaz u tzv. kompleksnoj ravnini kapaciteta temeljenoj na admitanciji definiranoj jednažbom (2.7.9) [15].



*Slika 10. Bodeov prikaz, ovisnost logaritma impendacije i logaritma kutne frekvencije.*

Na temelju jednažbe (2.7. 9) može se definirati kompleksni kapacitet,  $C(i\omega)$ , kao:

$$C(i\omega) = \frac{Y(i\omega)}{i\omega} = \frac{Y''}{\omega} - \frac{iY'}{\omega} = C' - iC'' \quad (2.8.1).$$

Analogno Nyquistovom i Bode prikazu, IS-i se mogu prikazati i u kompleksnoj ravnini kapaciteta kao  $C''$  vs.  $C'$  ovisnosti ili pak kao dva grafička prikaza u formi  $\log C''$  i  $C'$  vs.  $\log \omega$  ovisnosti. Inače, ovakav način prikazivanja najviše se koristi u analizi dielektrika pa se EIS u tom dijelu zove dielektrična spektroskopija [16].

## 2.9. Modeliranje impedancijskog spektra

Eksperimentalno izmjereni IS, unatoč velikoj važnosti koju ima za analizu, ipak nije dovoljan za točnu i preciznu analizu. Štoviše, čak i u slučajevima najjednostavnijih spektara, moguće je na temelju grafičkih podataka dobiti tek grubu procjenu pojedinih parametara. Za detaljnu analizu neophodno je koristiti model i matematičke tehnike prilagođavanja modela na eksperimentalne rezultate. Da bi se dobio odgovor na pitanje koji od modela najbolje aproksimira ponašanje mjerenog sustava, moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti [17]:

- Model mora biti što jednostavniji, tj. sadržavati što je moguće manji broj elemenata;
- Istim modelom mora biti moguće opisati što veći broj spektara snimljenih pri različitim eksperimentalnim uvjetima, primjerice različitim potencijalima;
- Rezultati dobiveni primjenom izabranog modela moraju biti interpretabilno smisljeni.

Općenito, postoje dva načina modeliranja: procesno modeliranje i modeliranje putem električnih ekvivalentnih krugova, *EEC-a* [18]. Procesni modeli opisuju mehanizme procesa u terminima egzaktnih fizičko-elektrokemijskih koncepata i zbog nužno prisutnih diferencijalnih jednadžbi puno su složeniji što vrlo često uzrokuje pojednostavljenje realnog modela.

Drugi način je putem *EEC-a*, što zahtjeva puno manje *a priori* pretpostavki, a postupak je jednostavniji i puno se češće koristi. No, neovisno o tome koji se model koristi za interpretaciju snimljenog IS-a, cilj je dobiti što bolje slaganje teorijskih i eksperimentalno dobivenih rezultata.

### 2.9.1. Modeliranje IS-a putem EEC-a

EEC predstavlja kombinaciju različitih električnih elemenata čija je uloga aproksimacija svojstava ispitivanog sustava, tj. u slučaju EIS-a, aproksimacija ponašanja elektrokemijskog članka. Budući da je elektrokemijski članak vrlo složen sustav, u smislu prisustva elektroda, elektrolita i minimalno dvije međufaze koje se međusobno razlikuju po svojstvima, ukupna impedancija bit će zbroj niza pojedinih impedancija. U tom slučaju najveći izazov predstavlja upravo izolacija pojedinih impedancija što se uobičajeno aproksimira jednostavnim i/ili složenim električnim elementima koji se slažu u određenu kombinaciju koja ima ista električna svojstva kao i ispitivani elektrokemijski članak.

### 2.9.2. Jednostavni električni elementi

Od jednostavnih električnih elemenata za aproksimaciju ponašanja elektroda, međufaza i elektrolita, najčešće se koriste otpornik, kondenzator i zavojnica čije su impedancije definirane u Tablici 1.

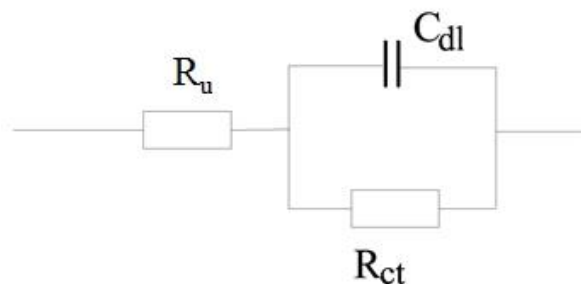
**Tablica 1.** Jednostavni električni elementi i njihove impedancije.

Električni element	Struja vs. Potencijal	Impedancija
Otpornik	$E = IR$	$Z(i\omega) = R$
Kondenzator	$E = C(dE/dt)$	$Z(i\omega) = 1/i\omega C$
Zavojnica	$E = L(di/dt)$	$Z(i\omega) = i\omega L$

Budući da se slaganjem EEC-a električni elementi vežu serijski ili paralelo, njihovo ponašanje moguće je opisati Kirchhoffovim zakonima:

- i.* Ukupna struja koja, inducirana primijenjenim potencijalom, prolazi paralelnim spojem jednaka je sumi pojedinih struja koje prolaze svakom pojedinom granom.
- ii.* Ukupni potencijal, koji je potrebno primijeniti kako bi struja mogla proći kroz serijski spojene elemente, jednak je sumi potencijala koje je potrebno primijeniti da bi struja mogla proći kroz svaki pojedini element.

EEC na slici 11 pokazuje da je svaka elektroda određena svojom impedancijom,  $Z_1(i\omega)$  i  $Z_2(i\omega)$ , dok otpor  $R_u$  aproksimira otpor elektrolita između dvije elektrode.



**Slika 11.** EEC elektrokemijskog članka.

U skladu s Kirchhoff-ovim zakonima, ukupni impedancijski odgovor elektrokemijskog članka,  $Z_{\text{el}}(i\omega)$  za EEC na slici 11 može se definirati kao:

$$Z_{\text{el}}(i\omega) = R_u + Z_1(i\omega) + Z_2(i\omega) \quad (2.9.2.1).$$

Iz jednadžbe (2.9.2.1) jasno je da će u ukupnoj impedanciji članka dominirati najveća impedancija pa je to i osnova mjerenja impedancije pojedinačnih elektroda. Naime, smanjivanjem impedancije druge elektrode i otpora elektrolita, otvara se put prema dominaciji i mogućnosti mjerenja impedancije samo jedne, željene elektrode.

Doprinos elektrolita obično se aproksimira otpornikom (Tablica 1) iako u području vrlo visokih frekvencija ili pak zbog specifične geometrije elektroda može doći do frekvencijske ovisnosti, što pokazuje izvjesno odstupanje od onog predviđenog za čisti otpornik [19]. Općenito, vrijednost mjerenog otpora ovisiti će o specifičnom otporu elektrolita, površini kao i udaljenosti između elektroda, pa se izborom elektrolita i dizajnom elektroda može smanjiti, obično neželjeni, doprinos ovog otpora. Bitan napredak u smanjenju utjecaja ovog otpora napravljen je uvođenjem tro-elektrodnog članka.

Elektrode su obično vodljivi materijali koji nakon uranjanja u otopinu elektrolita formiraju međufazno područje u kojem dolazi do svih važnih pojava i/ili reakcija. Općenito, međufaze se mogu opisati kao dva osnovna sustava:



- i.* Nefaradayski sustav, tj. sustav unutar kojeg se ne odvijaju elektrokemijske reakcije, već se jedine promjene odvijaju na međufazi elektroda/elektrolit i rezultiraju nabijanjem i izbijanjem električnog dvosloja, što se obično aproksimira kondenzatorom. Primjer nefaradayskog sustava su elektrode važne za elektrokemijske kondenzatore;
  
- ii.* Faradayski sustav je sustav u kojem se uz nabijanje i izbijanje električnog dvosloja odvijaju i dodatne reakcije koje uključuju prijenos elektrona. Prijenos elektrona u međufazi se obično aproksimira otpornikom smještenim u paralelu. Primjer faradayskog sustava je katodna reakcija oslobađanja vodika.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali i metode

U radu su korištene sljedeće kemikalije:

- Višestjenčane ugljikove nanocjevčice, MWCNT,  $d = 10\text{-}20\text{ nm}$ ,  $l = 2\text{ }\mu\text{m}$  (IoLiTec Nanomaterials, Njemačka)
- grafitna mina iz HB olovke ( $d = 2\text{ mm}$ ) (Faber-Castell, Njemačka)
- dvokomponentno epoksi ljepilo (Pattex, Njemačka)
- ugljikova pasta niskog otpora, ( $R < 10\text{ }\Omega$ ) (ECM, SAD)
- 1,3-didecil-2-metilimidazolijev klorid (DMIC) (Sigma Aldrich, Njemačka)
- natrijev tetrafenilborat (TPB) (Sigma Aldrich, Njemačka)
- natrijev sulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, Njemačka)
- natrijev dodecilsulfat (DS) (Sigma Aldrich, Njemačka)
- o-nitrofenilokteter, o-NPOE (Fluka, Švicarska)
- PVC visoke molarne mase (Fluka, Švicarska)
- dimetilformamid, DMF (Fluka, Švicarska)
- tetrahidrofuran, THF (Fluka, Švicarska)
- deionizirana voda

#### 3.2. Priprema otopina

##### 3.2.1. Natrijev dodecilsulfat

Za elektrokemijska mjerenja bilo je potrebno pripremiti otopine DS različitih koncentracija:

$$c(\text{DS}) = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{DS}) = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{DS}) = 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{DS}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Otopine su priređene u deioniziranoj vodi otapanjem odgovarajuće mase krutog DS.

### 3.2.2. Natrijev sulfat

Kao inertni elektrolit korištena je otopina  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  koncentracije  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , dobivena otapanjem odgovarajuće mase natrijevog sulfata u deioniziranoj vodi.

### 3.3. Priprava MWCNT- elektrode

Elektrokemijski senzori (ECS) su se dokazali kao jednostavna i jeftina analitička metoda koja ima nevjerojatnu osjetljivost, reproducibilnost kao i širok spektar mogućnosti za minijaturizaciju u odnosu na bilo koju drugu analitičku metodu (Slika 12).

U izradi elektrokemijskih senzora, višestjenčane ugljikove nanocjevčice (MWCNT) mogu imati veliku primjenu jer smanjuju otpor te povećavaju stabilnost i reproducibilnost tenzidnog senzora. Elektrokemijski senzori čija se konstrukcija temelji na uporabi MWCNT imaju nižu granicu detekcije, veću osjetljivost i brži odgovor zbog intenzivnijeg signala odziva senzora uzrokovanog njegovom velikom specifičnom površinom. Jedan od najjednostavnijih načina priprave elektrokemijskog senzora s MWCNT je nanošenje MWCNT suspenzije na površinu senzora

U izradi potenciometrijskih senzora MWCNT imaju ulogu vodiča u čvrstom stanju koji mogu poboljšati granicu detekcije i koeficijent selektivnosti samog senzora.



*Slika 12. Prikaz MWCNT tenzidnog senzora.*

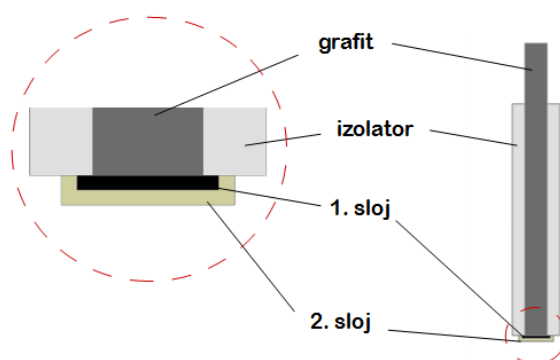
Senzor je napravljen od grafitne mine koja je uronjena u smjesu dvokomponentnog epoksidnog ljepila koja služi kao izolator. Nakon sušenja, površina elektrode je polirana šmirgl papirom. Na očišćenu površinu automatskom pipetom je nanešeno 10  $\mu\text{L}$  koktela 1. sloja i ostavljeno da se suši 12 sati na sobnoj temperaturi. Dodavanjem 10  $\mu\text{L}$  koktela sloja 2 te njegovim sušenjem 12 sati na sobnoj temperaturi, dobiven je tenzidni senzor koji je korišten tijekom svih mjerenja (Slika 13). Između mjerenja, senzor se sušio na zraku.

## 1. senzorski sloj

MWCNT je ultrazvučno dispergirani u dimetilformamidu (DMF), čime je dobivena suspenzija masene koncentracije 3 mg/mL koja je zatim dodana ugljikovoj pasti. Maseni postotak MWCNT varirao je od 0,04 do 0,80.

## 2. senzorski sloj

1,3-didecil-2-imidazolijski-tetrafenilborat (DMI-TPB) ionofor pripremljen je otapanjem ekvimolarne količine 1,3-didecil-2-imidazolijskog klorida (DMIC) i natrijevog tetrafenilborata (TPB) u diklormetanu. Sintetizirani ionofor korišten je kao senzorni materijal u pripravi drugog sloja koji je još sadržavao PVC matricu i plastifikator orto-nitrofenil-oktil eter (o-NPOE).



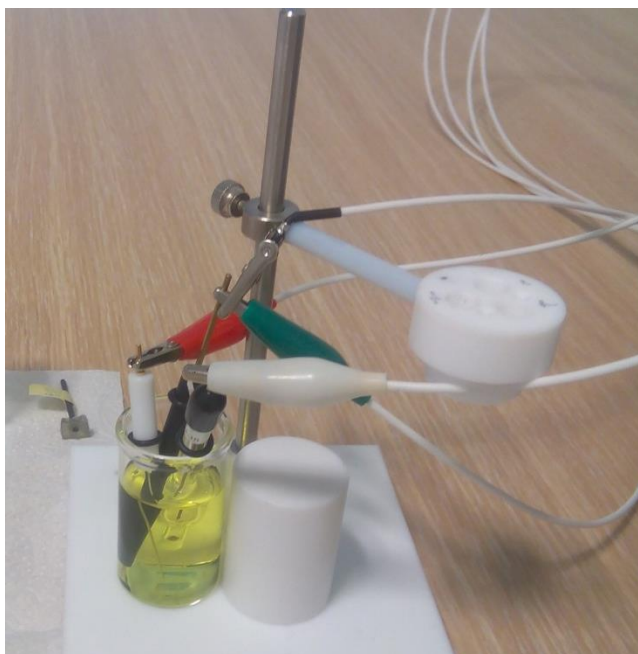
*Slika 13. Shematski prikaz tenzidnog senzora korištenog u ovom radu.*

### 3.4. Mjerni uređaji i tehnike

#### 3.4.1. Elektrokemijski članak

Sva elektrokemijska mjerenja izvedena su u troelektrodnoj elektrokemijskoj ćeliji (Slika 14) sastavljenoj od:

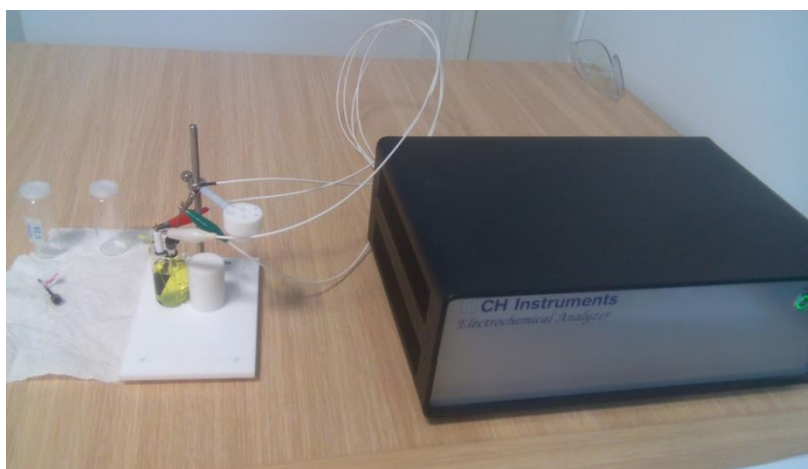
- 1) Radne elektrode: MWCNT tenzidni senzor:
  - 4E24 (maseni udio MWCNT 0,04)
  - 20E24 (maseni udio MWCNT 0,20)
  - 40E24 (maseni MWCNT 0,40)
  - 80E24 (maseni udio MWCNT 0,80)
- 2) Protuelektrode - platinska žica (ALS, Tokyo, Japan)
- 3) Referentne Ag/AgCl elektrode (ALS, Tokyo, Japan) sa unutrašnjim elektrolitom 3 M kalijevim kloridom.



*Slika 14. Troelektrodna elektrokemijska ćelija korištena u ovom radu.*

### 3.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

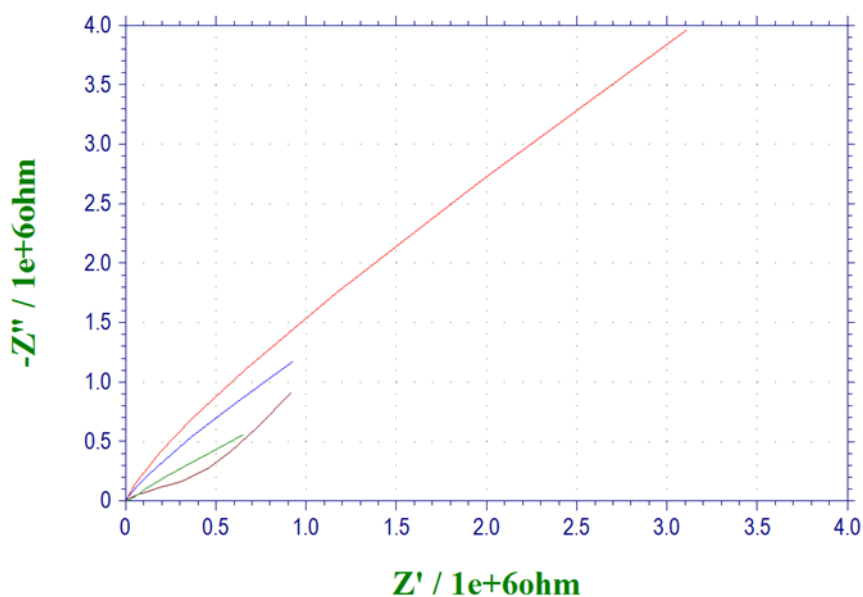
EIS mjerenja provedena su korištenjem uređaja CH Instruments Electrochemical Analyser (model 600E serije, CH Instruments, Austin, SAD) (Slika 15) povezanim s troelektrodnom elektrokemijskom ćelijom. Primijenjen je sinusni pobudni signal amplitude 10 mV (0,01V). Mjerenja su vršena u području frekvencija od  $10^5$  Hz do  $10^{-3}$  Hz (od 100 000 Hz do 0,001 Hz ). Prije svakog mjerenja određen je potencijal otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) radne elektrode.



**Slika15.** *CH Instruments Electrochemical Analyser (model 600E serije) i troelektrodna elektrokemijska ćelija korišteni za EIS mjerenja.*

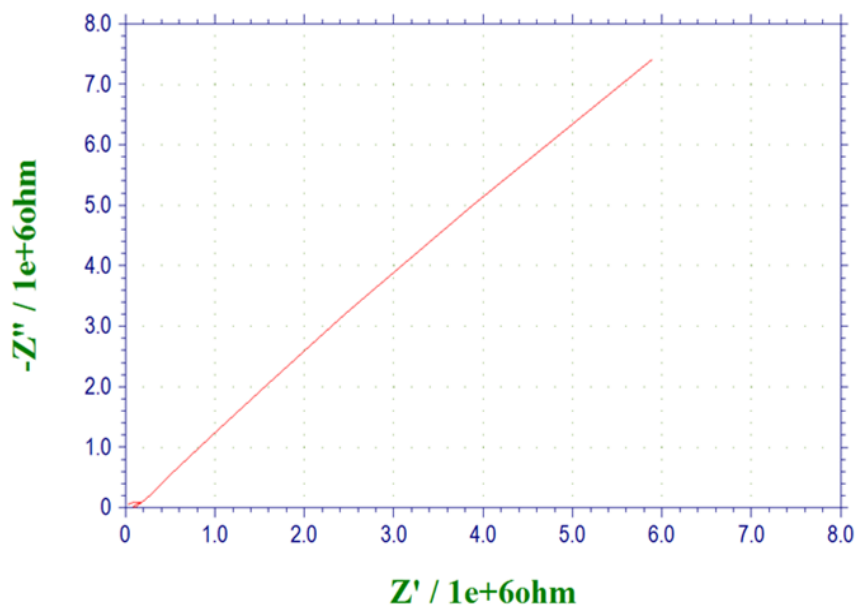
#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Detaljna elektrokemijska karakterizacija tenzidnog senzora s MWCNT odrađena je uporabom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Na slici 16 prikazani su impedancijski spektri MWCNT tenzidnog senzora sa različitim masenim udjelom MWCNT (udio MWCNT je varirao od 0,04 do 0,8). Iz slike je vidljivo da se s povećanjem udjela MWCNT u tenzidnom senzoru smanjuje impedancija odnosno otpor prijenosu naboja.



**Slika 16.** Elektrokemijski impedancijski spektri MWCNT senzora snimljeni u otopini DS-a ( $I_c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Maseni udjeli MWCNT su: (—) 0.04, (—) 0.20, (—) 0.40, (—) 0.80. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV.

Na slici 17 prikazan je impedancijski spektar tenzidnog senzora bez dodanih MWCNT. Iz slike je vidljivo da je impedancija ovog senzora viša u odnosu na tenzidne senzore s dodanim MWCNT što također potvrđuje da MWCNT u tenzidnom senzoru smanjuje impedanciju odnosno otpor prijenosu naboja.



**Slika 17.** Elektrokemijski impedancijski spektri tenzidnog senzora (bez dodanog MWCNT-a) snimljeni u otopini DS-a ( $I_c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz sa amplitudom pobudnog signala 10 mV.

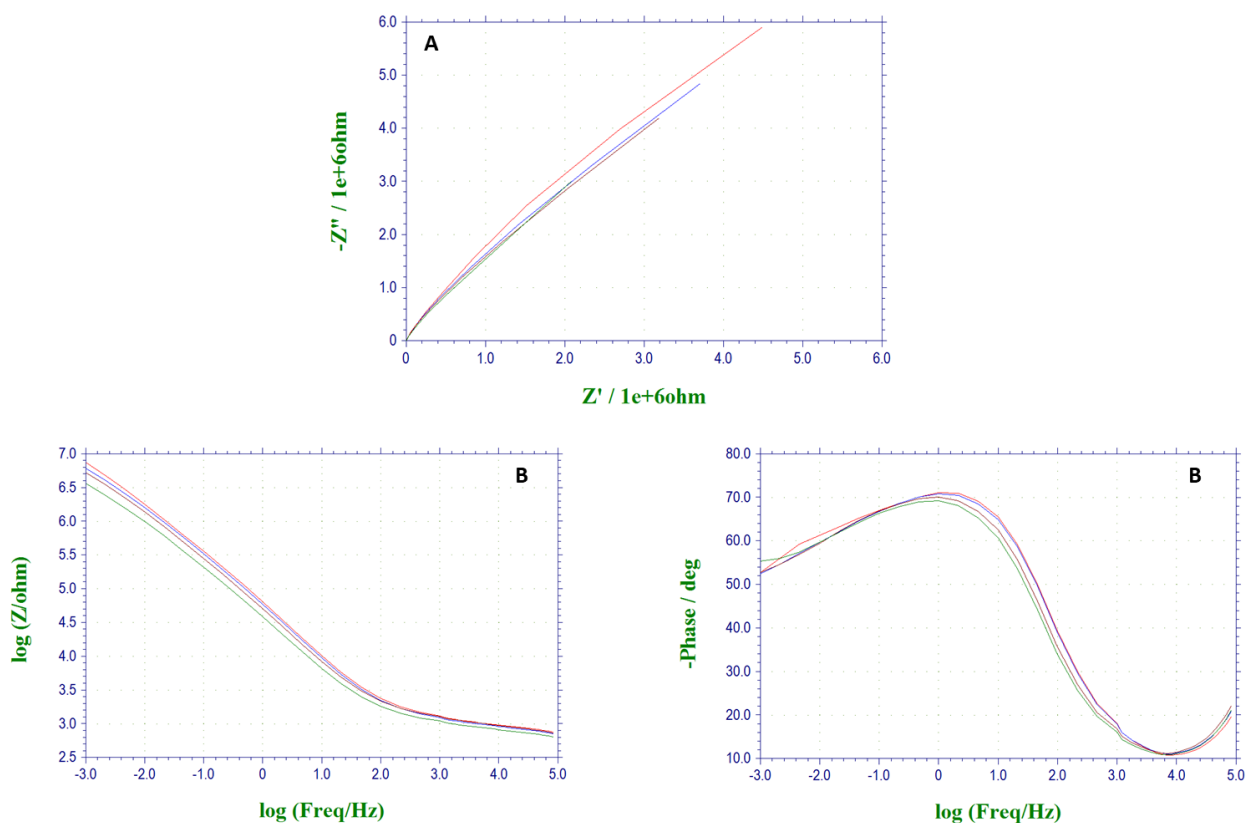
#### 4.1. Ispitivanje 4E24 tenzidnog senzora

U svrhu dobivanja dodatnih informacija o MWCNT tenzidnom senzoru, rađene su karakterizacije tenzidnih senzora s različitim udjelom MWCNT. Najprije je karakteriziran 4E24 tenzidni senzor (maseni udio MWCNT je iznosio 0,04). Tijekom mjerenja senzor je uronjen u otopinu DS u koju je kao inertni elektrolit dodan natrijev sulfat ( $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uvjeti mjerenja nisu mijenjani (izvedeni su u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz sa amplitudom pobudnog signala 10 mV) pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) a varirana je koncentracija DS:

- $c(\text{DS}) = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .



Na slici 18. prikazani su impedancijski spektri 4E24 tenzidnog senzora prikazani u Nyquistovom (Slika 18.A) i Bode (Slika 18.B) prikazu. Spektri su snimljeni u otopinama DS različitih koncentracija (koncentracija je varirala od  $2,25 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $4,00 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>). Iz slika je vidljivo da koncentracija DS nije utjecala na izgled impedancijskih spektara.



**Slika 18.** Elektrokemijski impedancijski spektri 4E24 tenzidnog senzora (A-Nyquistov prikaz, B-Bode prikaz) snimljeni u otopinama DS-a različitih koncentracija ( $I_c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>). Koncentracije DS-a su: (—)  $2,25 \cdot 10^{-5}$ , (—)  $1,27 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $7,11 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $4,00 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV.

Iz Nyquistovog prikaza (Slika 18.A) uočavaju se linearni dijelovi s jednakim nagibom, što ukazuje na difuzno kontrolirane elektrodne reakcije u međufaznom području elektrode. Iz dobivenih  $\log |Z|$  vs.  $\log \omega$  dijelova Bode prikaza, (Slika 18.B) vidi se da su vrijednosti impedancije kod najviših frekvencija uglavnom jednake i odgovaraju otporu elektrolita.

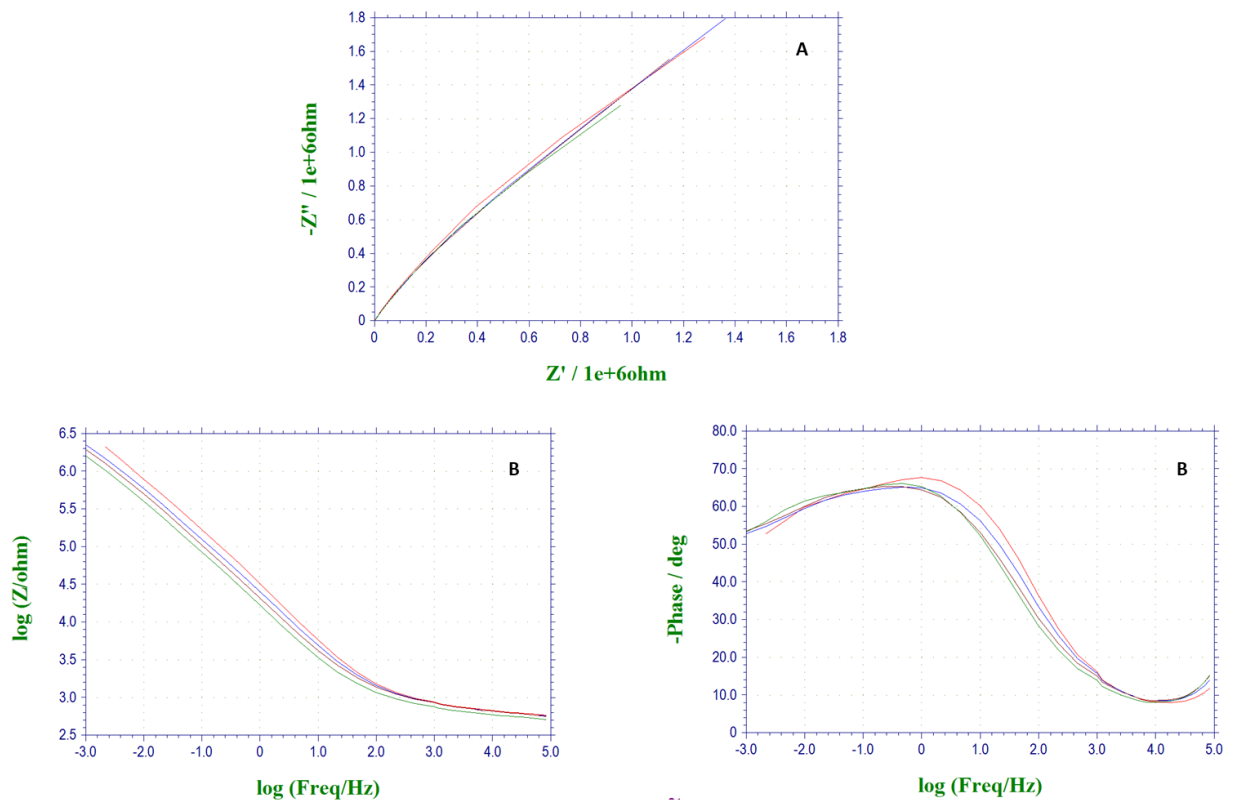
## 4.2. Ispitivanje 20E24 tenzidnog senzora

Rađena je i karakterizacija 20E24 tenzidnog senzora (maseni udio MWCNT iznosio je 0,20). Tijekom mjerenja senzor je uronjen u otopinu DS u koju je kao inertni elektrolit dodan natrijev sulfat ( $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uvjeti mjerenja nisu mijenjani (izvedeni su u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV) pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) a varirana je koncentracija DS:

- $c(\text{DS}) = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Na slici 19. prikazani su impedancijski spektri 20E24 tenzidnog senzora prikazani u Nyquistovom (Slika 19.A) i Bode (Slika 19.B) prikazu. Spektri su snimljeni u otopinama DS različitih koncentracija (koncentracija je varirala od  $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Iz slika je vidljivo da koncentracija DS nije utjecala na izgled impedancijskih spektara.

Iz Nyquistovog prikaza (Slika 19.A) uočavaju se linearni dijelovi s jednakim nagibom, što ukazuje na difuzno kontrolirane elektrodne reakcije u međufaznom području elektrode. Iz dobivenih  $\log |Z|$  vs.  $\log \omega$  dijelova Bode prikaza, (Slika 19.B) vidi se da su vrijednosti impedancije kod najviših frekvencija uglavnom jednake i odgovaraju otporu elektrolita.



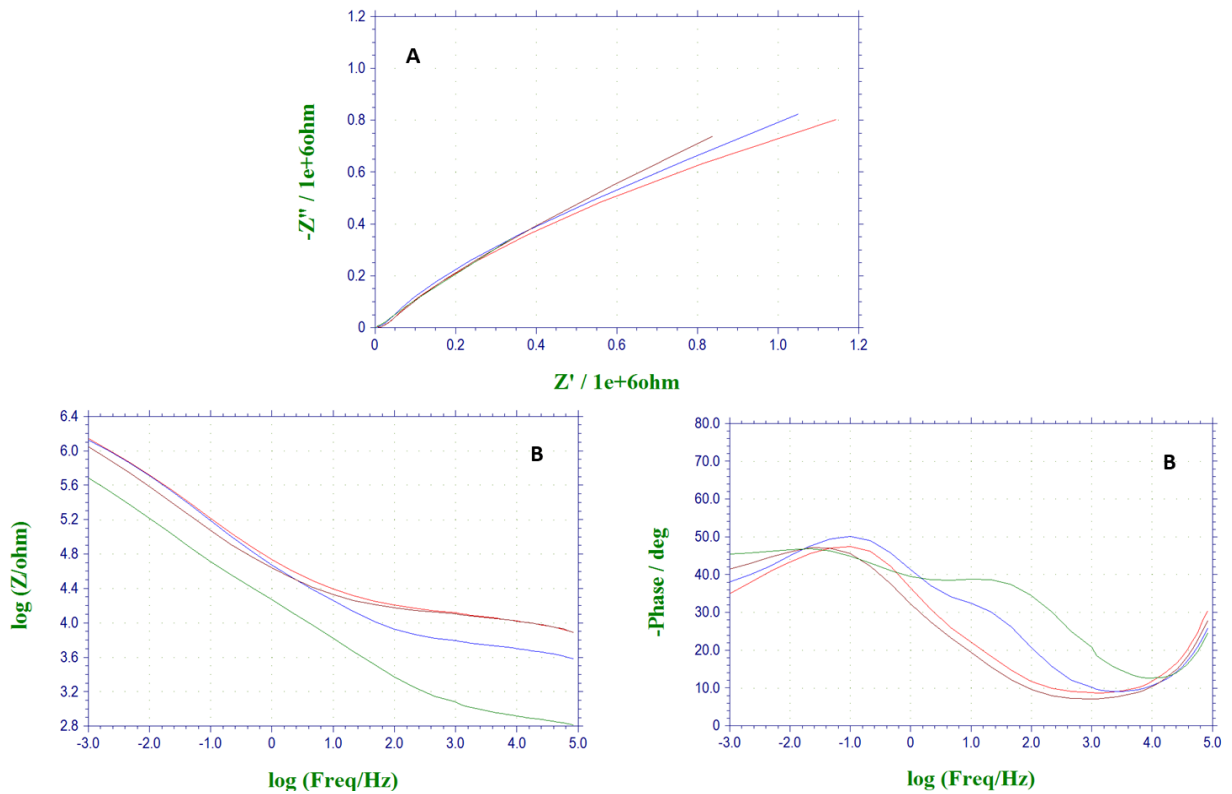
**Slika 19.** Elektrokemijski impedancijski spektri 20E24 tenzidnog senzora (A-Nyquistov prikaz, B-Bode prikaz) snimljeni u otopinama DS-a različitih koncentracija ( $I_c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>). Koncentracije DS-a su: (—)  $2,25 \cdot 10^{-5}$ , (—)  $1,27 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $7,11 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $4,00 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV.

### 4.3. Ispitivanje 40E24 tenzidnog senzora

Rađena je i karakterizacija 40E24 tenzidnog senzora (maseni udio MWCNT iznosio je 0,40). Tijekom mjerenja senzor je uronjen u otopinu DS u koju je kao inertni elektrolit dodan natrijev sulfat ( $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uvjeti mjerenja nisu mijenjani (izvedeni su u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV) pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) a varirana je koncentracija DS:

- $c(\text{DS}) = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Na slici 20. prikazani su impedancijski spektri 40E24 tenzidnog senzora prikazani u Nyquistovom (Slika 20.A) i Bode (Slika 20.B) prikazu. Spektri su snimljeni u otopinama DS različitih koncentracija (koncentracija je varirala od  $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Iz slika je vidljivo da koncentracija DS nije značajnije utjecala na izgled impedancijskih spektara.



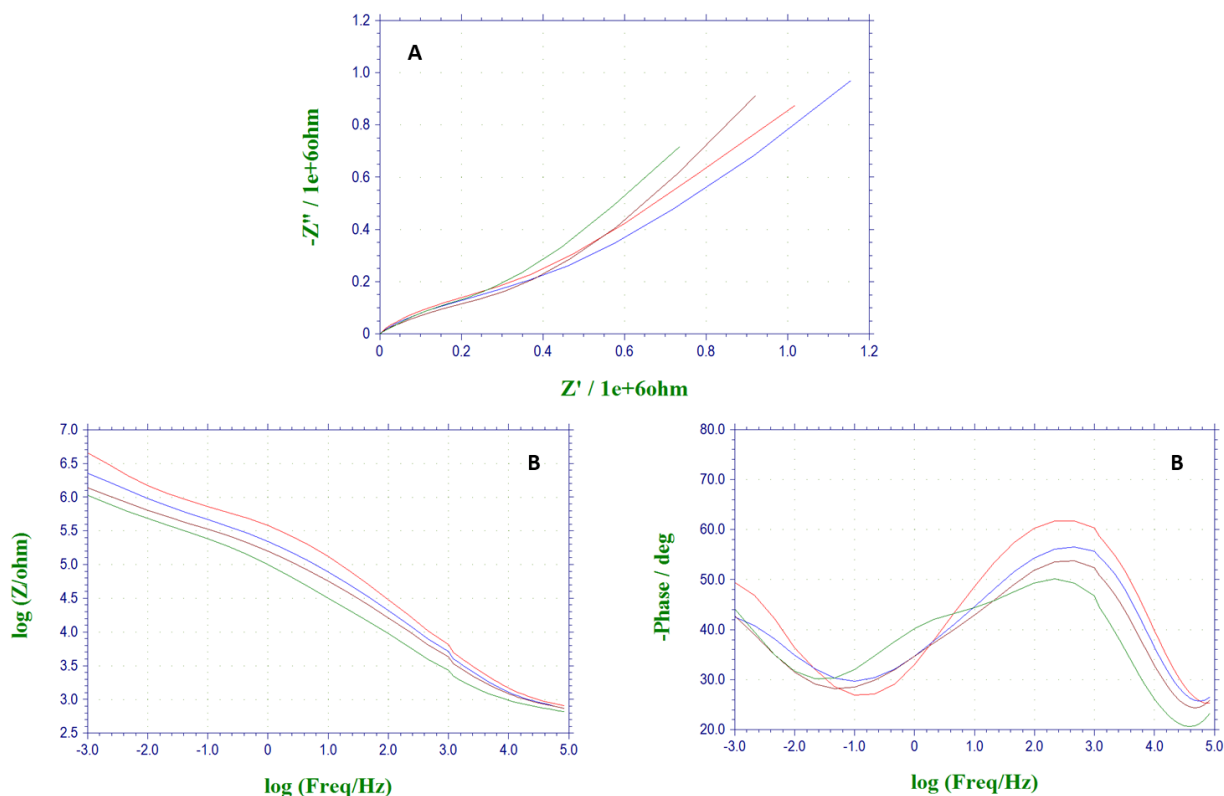
**Slika 20.** Elektrokemijski impedancijski spektri 40E24 tenziidnog senzora (A-Nyquistov prikaz, B-Bode prikaz) snimljeni u otopinama DS-a različitih koncentracija ( $I_c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Koncentracije DS-a su: (—)  $2,25 \cdot 10^{-5}$ , (—)  $1,27 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $7,11 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV.

#### 4.4. Ispitivanje 80E24 tenzidnog senzora

Rađena je i karakterizacija 80E24 tenzidnog senzora (maseni udio MWCNT iznosio je 0,80). Tijekom mjerenja senzor je uronjen u otopinu DS u koju je kao inertni elektrolit dodan natrijev sulfat ( $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Uvjeti mjerenja nisu mijenjani (izvedeni su u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV) pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) a varirana je koncentracija DS:

- $c(\text{DS}) = 2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 7,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- $c(\text{DS}) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Na slici 21. prikazani su impedancijski spektri 80E24 tenzidnog senzora prikazani u Nyquistovom (Slika 21.A) i Bode (Slika 21.B) prikazu. Spektri su snimljeni u otopinama DS različitih koncentracija (koncentracija je varirala od  $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  do  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Iz slika je vidljivo da koncentracija anionskog tenzida (DS) nije značajnije utjecala na izgled impedancijskih spektara.



**Slika 21.** Elektrokemijski impedancijski spektri 80E24 tenzidnog senzora (A-Nyquistov prikaz, B-Bode prikaz) snimljeni u otopinama DS-a različitih koncentracija ( $I_c = 1 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>). Koncentracije DS-a su: (—)  $2,25 \cdot 10^{-5}$ , (—)  $1,27 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $7,11 \cdot 10^{-4}$ , (—)  $4,00 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV.

#### 4.5 Eksperimentalni artefakti

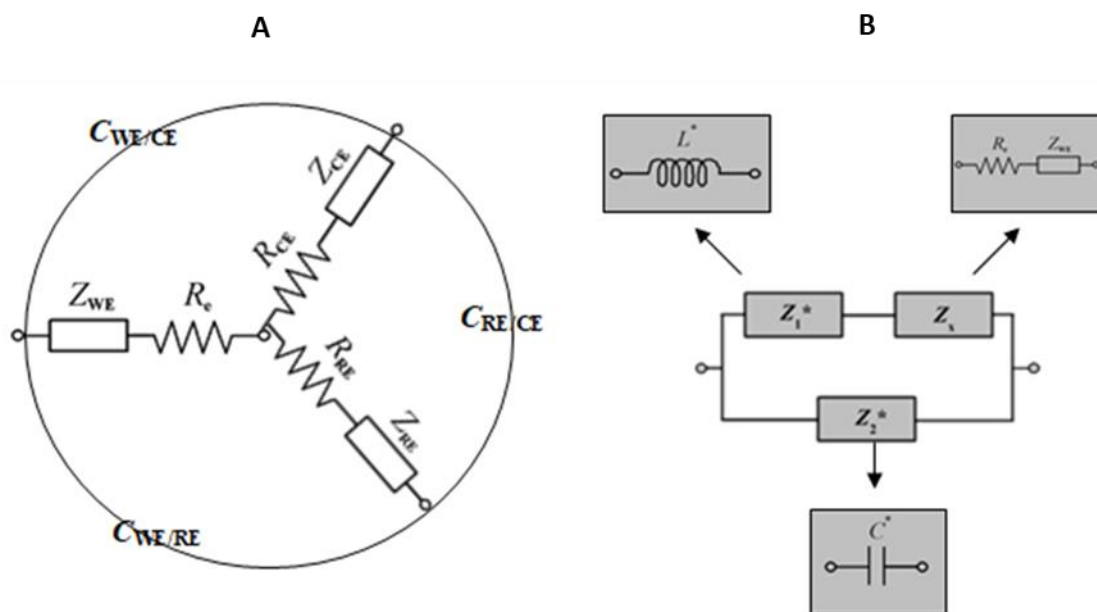
Prilikom karakterizacije pojedinačnih elektroda EIS-om, uz željene rezultate nije moguće izbjeći neke neželjene efekte koji se javljaju kao posljedica mjerenja: od doprinosa otpora elektrolita,  $R_e$ , do utjecaja kablova i/ili instrumentacije.

Doprinos otpora elektrolita,  $R_e$ , može se smanjiti upotrebom troelektrodnog članka koji je korišten i u ovom radu (Slika 14). Troelektrodni članak opremljen je trećom, tzv. referentnom elektrodom, RE, preko koje se radna elektroda, WE, pomoću potenciostata drži na određenom potencijalu. RE je obično primjenom Luggin-ove kapilare potpuno približena površini radne elektrode, čime se značajno smanjuje sloj elektrolita čija debljina, uz specifičnu vodljivost elektrolita, određuje veličinu  $R_s$  [18].

Uvođenje nove elektrode, međutim, donijelo je osim korisnog smanjenja  $R_e$  i određene komplikacije. Prema jednadžbi 2.4.2 impedancija je definirana omjerom potencijala i struje između dvije referentne točke (dva pola), a u troelektrodnom članku impedancija se mjeri s obzirom na tri točke jer se potencijal ( $V$ ) mjeri između radne elektrode, WE i referentne elektrode, RE, dok se struja ( $i$ ) mjeri između WE i protuelektrode, CE.

$$Z_x(i\omega) = R_e + Z_{WE}(i\omega) = \frac{V_{WE-RE}}{i_{WE-CE}} \quad (4.5.1)$$

Shematski prikaz troelektrodnog članka prikazan je na slici 22 na kojoj se vide tri grane određene impedancijama pojedinačnih elektroda ( $Z_{WE}$ ,  $Z_{CE}$  i  $Z_{RE}$ ), odgovarajućim otporima elektrolita ( $R_e$ ,  $R_{CE}$ ,  $R_{RE}$ ) i kapacitetima induciranim između grana ( $C_{WE/CE}$ ,  $C_{RE/CE}$ ,  $C_{WE/RE}$ ) [19].



**Slika 22.** A) Shematski prikaz troelektrodnog članka i B) EEC troelektrodnog članka.

Ukupni rezultat mjerenja impedancije ovisi o tri, a ne o dvije točke (pola), doprinos eksperimentalnih artefakata vidljiv je u visoko-frekventnom dijelu spektra [20].

Odgovarajući EEC za korekciju eksperimentalnih artefakata prikazan je na slici 22.A) Impedanciji  $Z_x(i\omega)$  definiranoj jednadžbom (4.5.1) dodane su impedancije eksperimentalnih artefakata  $Z_1^*(i\omega)$  i  $Z_2^*(i\omega)$  na način kao na slici 22.B) tj. impedancija  $Z_1^*$  je dodana u seriju s impedancijom  $Z_x$ , dok je impedancija  $Z_2^*$  postavljena u paralelu s



impedancijom  $Z_x + Z_1^*$ . Kombinacija elemenata troelektrodnog članka na slici 22.A) definira elemente kojima su karakterizirani  $Z_1^*$  i  $Z_2^*$ . U reduciranom obliku frekvencijski odgovori,  $Z_1^*(i\omega)$  i  $Z_2^*(i\omega)$  mogu se definirati kao (jednadžbe 4.5.2):

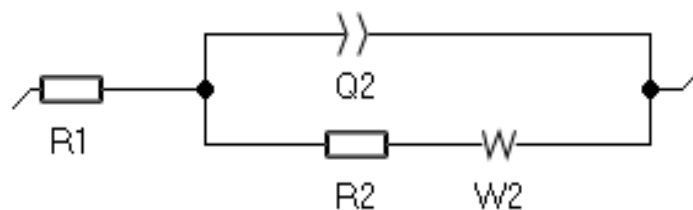
$$Z_1^*(i\omega) = i\omega L^* \quad (4.5.2 \text{ a})$$

$$Z_2^*(i\omega) = (i\omega L^*)^{-1} \quad (4.5.2 \text{ b})$$

Prema jednadžbi (4.5.2 a i 4.5.2 b) vidi se da se eksperimentalni artefakti mogu opisati jednostavnim električnim elementima: zavojnicom i kondenzatorom. Postojanje induktivne impedancije  $Z_1^*$  (jednadžba 4.5.2 a), međutim, ne znači da postoji zavojnica u mjernom sklopu, nego se dva otpornika u kombinaciji s kondenzatorom ( $R_{CE} \times R_{RE} \times C_{RE/CE}$ ) manifestiraju kao induktivitet  $L^*/[H]$ . Na temelju EEC-a na slici 22.B), može se zaključiti da se u slučaju kad vrijedi  $|Z_1^*| \ll |Z_x| \ll |Z_2^*|$ , eksperimentalni artefakti mogu zanemariti. U tim slučajevima modul impedancije,  $|Z_x|$  određen je vrstom i veličinom radne elektrode, vrstom i koncentracijom elektrolita i položajem radne elektrode u odnosu na vrh Luggin-ove kapilare. U svim ostalim slučajevima može se očekivati doprinos eksperimentalnih artefakata, naročito u visokofrekventnim dijelovima mjerenih impedancijskih spektara gdje prisutni artefakti djeluju tako da:

- i. Onemogućavaju detekciju i točno određivanje parametara procesa koji se odvijaju u visoko-frekventnom području;
- ii. Onemogućuju točno određivanje vrijednosti otpora elektrolita,  $R_e$ .

U ovom radu koristila se metoda korekcije za impedanciju eksperimentalnih artefakata putem primjene EEC-a. Pretpostavljeni model strujnog kruga prikazan je na slici 23, gdje  $R_1$  označava otpor otopine,  $R_2$  otpor prijenosu naboja,  $Q_2$  kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina, a  $W$  je Warburgov element koji se odnosi na procese difuzije.

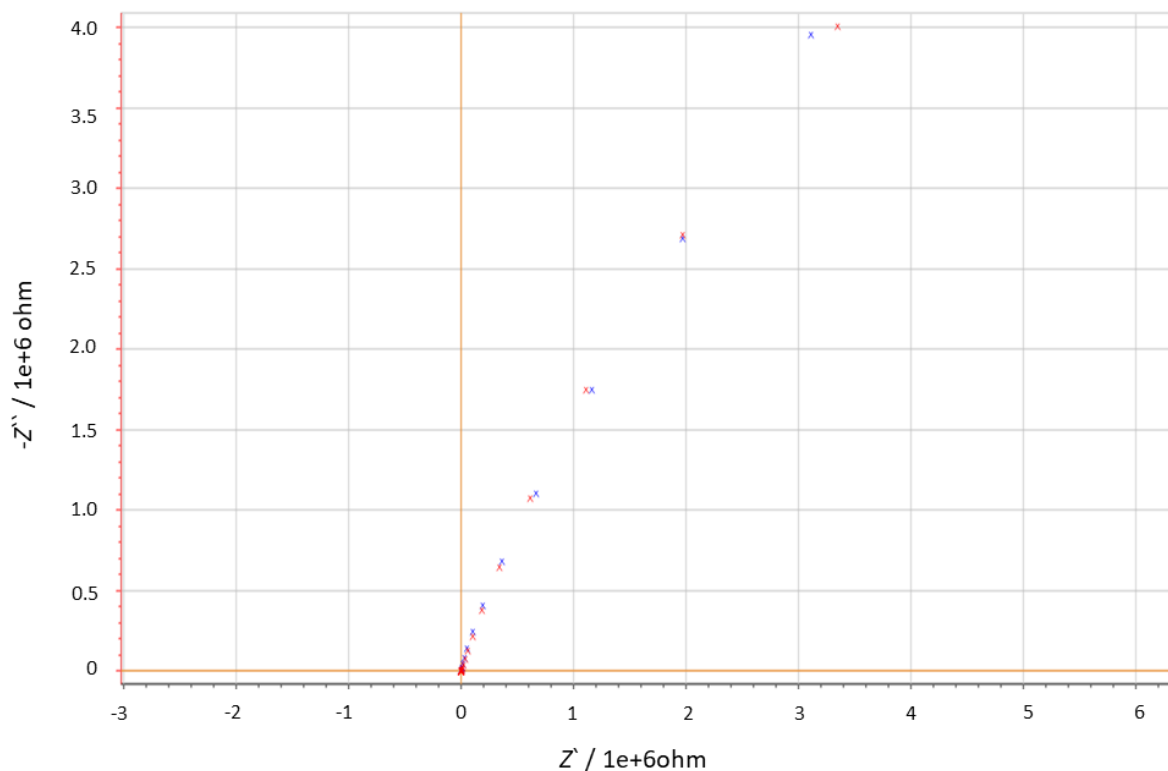


**Slika 23.** Model strujnog kruga za MWCNT tenzidni senzor.  $R_1$ , otpor otopine;  $R_2$  otpor prijenosu naboja;  $Q_2$  kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina,  $W$  je Warburgov element koji se odnosi na procese difuzije.

Eksperimentalni podaci modelirani su uporabom ZView računalnog programa. U tablicama 2, 3, 4 i 5 dani su rezultati modeliranja za ispitivane tenzidne senzore.

**Tablica 2.** Rezultati modeliranja za 4E24E tenzidni senzor.  $R_1$  predstavlja otpor otopine,  $R_2$  otpor prijenosu naboja,  $Q_2$  kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina, a  $W$  je Warburgov element koji se odnosi na procese difuzije.

Parametar	Vrijednost	Mjerna jedinica
$R_1$	1000	$\Omega$
$Q_1$	$5,54 \cdot 10^{-6}$	$Fs^{a-1}$
$a_2$	0,75	-
$R_2$	$6,18 \cdot 10^6$	$\Omega$
$W$	400281	$\Omega s^{1/2}$

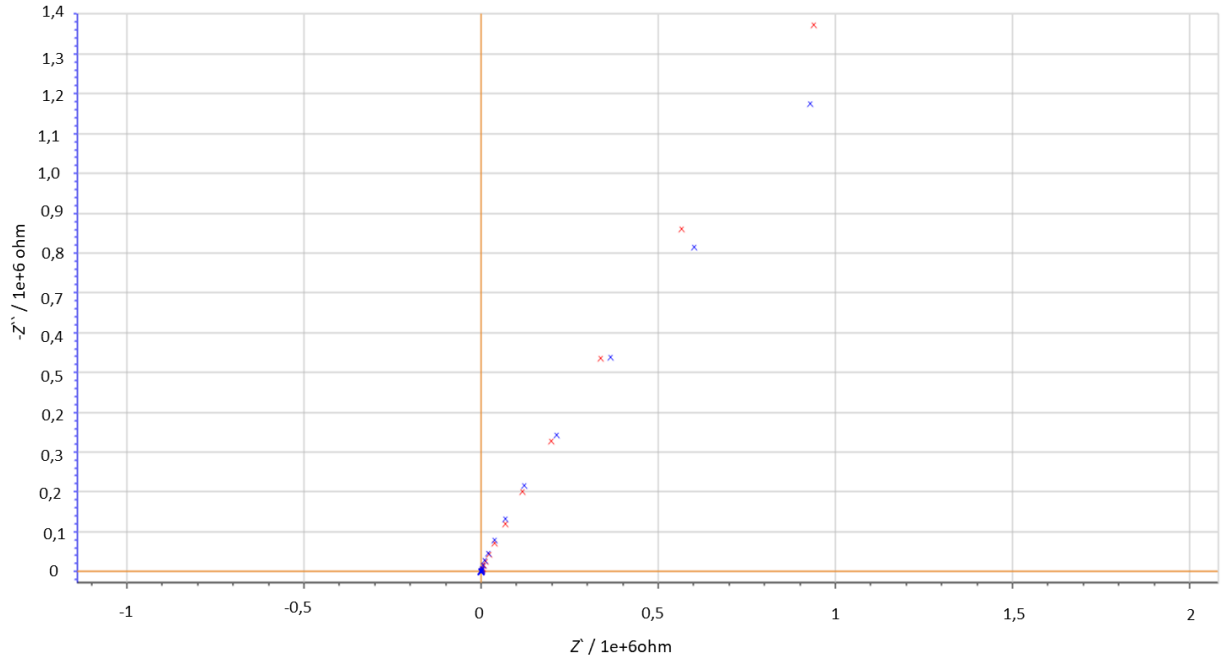


**Slika 24.** Usporedba elektrokemijskih impedancijskih spektara 4E24 tenzidnog senzora (maseni udjel MWCNT 0,04). Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV. (x) eksperimentalno dobiveni spektar, (x) matematički modelirani spektar.

Iz slike 24 je vidljivo da pretpostavljeni model strujnog kruga dobro opisuje ispitivani sustav (nisu uočena veća odstupanja eksperimentalno dobivenog i matematički modeliranog impedancijskog spektra).

**Tablica 3.** Rezultati modeliranja za 20E24 tenzidni senzor.  $R_1$  predstavlja otpor otopine,  $R_2$  otpor prijenosu naboja,  $Q_2$  kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina,  $a$   $W$  je Warburgov element koji se odnosi na procese difuzije.

Parametar	Vrijednost	Mjerna jedinica
$R_1$	599	$\Omega$
$Q_1$	$16,46 \cdot 10^{-6}$	$Fs^{a-1}$
$a_2$	0,72	-
$R_2$	$2,02 \cdot 10^6$	$\Omega$
$W$	132757	$\Omega s^{1/2}$

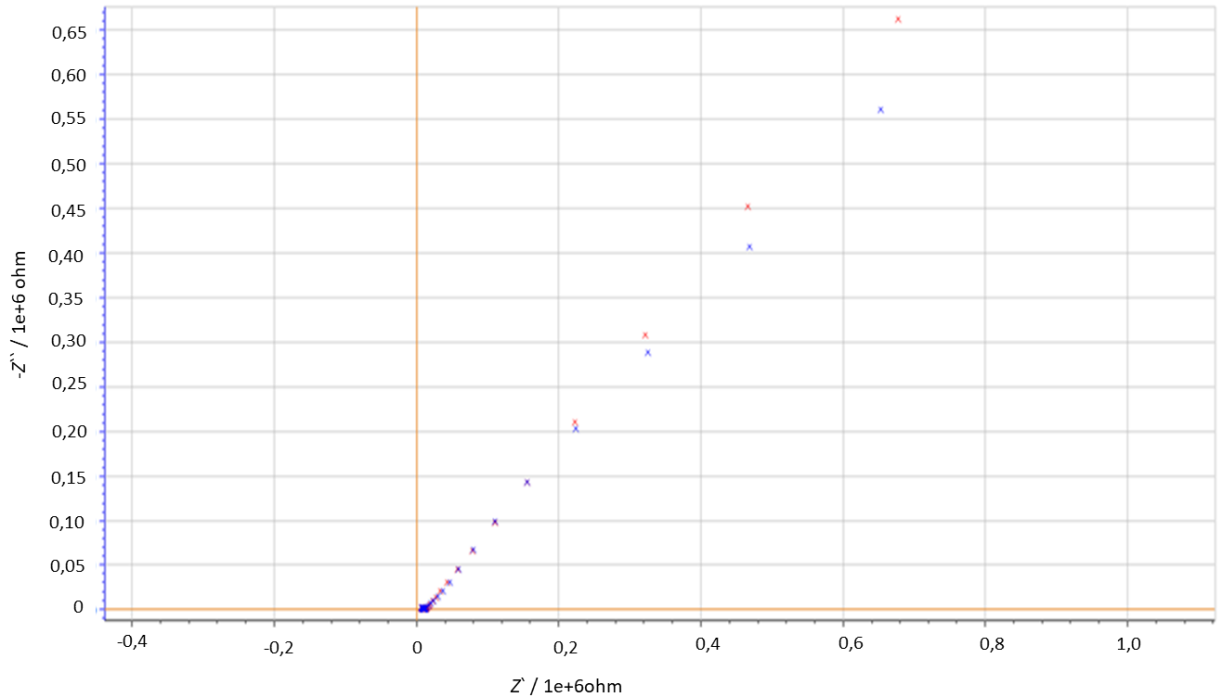


**Slika 25.** Usporedba elektrokemijskih impedancijskih spektara 20E24 tenzidnog senzora (maseni udjel MWCNT 0,20). Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV. (×) eksperimentalno dobiveni spektar, (×) matematički modelirani spektar.

Iz slike 25 je vidljivo da pretpostavljeni model strujnog kruga dobro opisuje ispitivani sustav (nisu uočena veća odstupanja eksperimentalno dobivenog i matematički modeliranog impedancijskog spektra).

**Tablica 4.** Rezultati modeliranja za 40E24 tenzidni senzor.  $R_1$  predstavlja otpor otopine,  $R_2$  otpor prijenosu naboja,  $Q_2$  kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina,  $a$   $W$  je Warburgov element koji se odnosi na procese difuzije.

Parametar	Vrijednost	Mjerna jedinica
$R_1$	563	$\Omega$
$Q_1$	$0,20 \cdot 10^{-6}$	$Fs^{a-1}$
$a_2$	0,46	-
$R_2$	$12,17 \cdot 10^6$	$\Omega$
$W$	53629	$\Omega s^{1/2}$

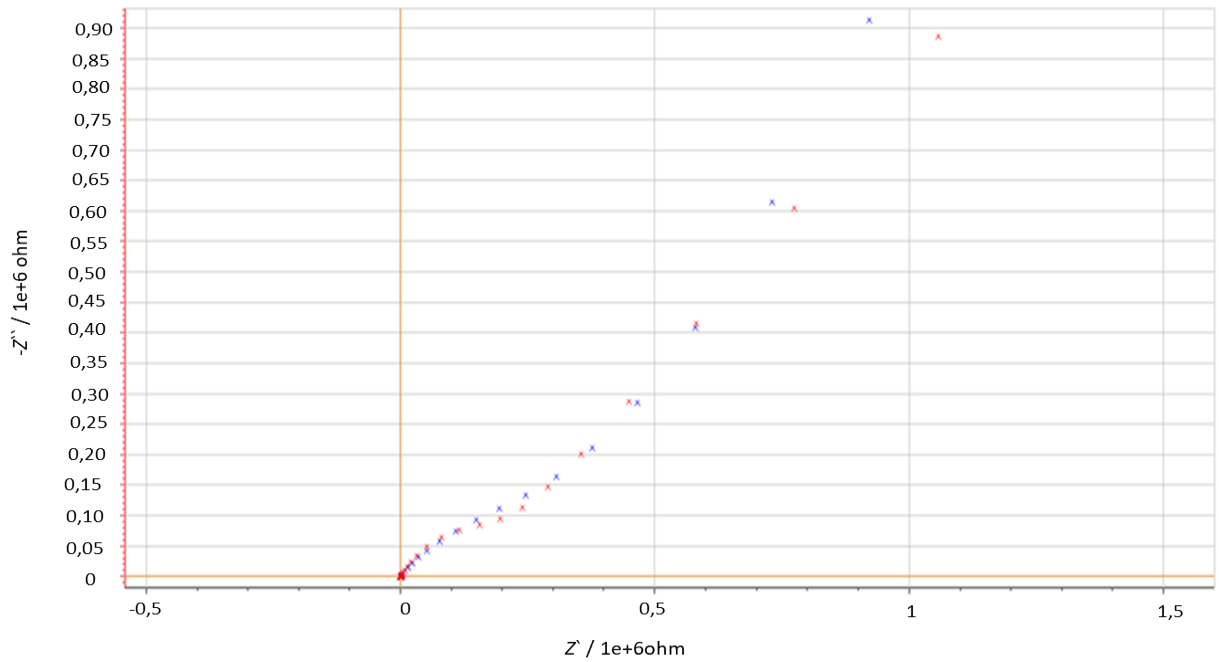


**Slika 26.** Usporedba elektrokemijskih impedancijskih spektara za 40E24 tenzidni senzor (maseni udjel MWCNT 0,40). Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 MHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV. (×) eksperimentalno dobiveni spektar, (×) matematički modelirani spektar.

Iz slike 26 je vidljivo da pretpostavljeni model strujnog kruga dobro opisuje ispitivani sustav (nisu uočena veća odstupanja eksperimentalno dobivenog i matematički modeliranog impedancijskog spektra).

**Tablica 5.** Rezultati modeliranja za 80E24 tenzidni senzor.  $R_1$  predstavlja otpor otopine,  $R_2$  otpor prijenosu naboja,  $Q_2$  kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina,  $a$   $W$  je Warburgov element koji se odnosi na procese difuzije.

Parametar	Vrijednost	Mjerna jedinica
$R_1$	534	$\Omega$
$Q_1$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$Fs^{a-1}$
$a_2$	0,61	-
$R_2$	$0,25 \cdot 10^6$	$\Omega$
$W$	74144	$\Omega s^{1/2}$



**Slika 27.** Usporedba elektrokemijskih impedancijskih spektara za 80E24 tenzidni senzor (maseni udjel MWCNT 0,80). Eksperimenti su izvedeni pri potencijalu otvorenog kruga ( $E_{oc}$ ) u frekvencijskom području od 100 kHz do 1 mHz s amplitudom pobudnog signala 10 mV. (×) eksperimentalno dobiveni spektar, (×) matematički modelirani spektar.

Iz slike 27 je vidljivo da pretpostavljeni model strujnog kruga dobro opisuje ispitivani sustav (nisu uočena veća odstupanja eksperimentalno dobivenog i matematički modeliranog impedancijskog spektra).

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivani su anionski tenzidni senzori (čvrste elektrode) s različitim udjelom MWCNT.

U detaljnoj karakterizaciji MWCNT tenzidnih senzora intenzivno je korištena tehnika elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS. Slijedeći promjene u distribuciji struje, EIS je korišten za praćenje promjena morfologije površina senzora.

Rezultati pokazuju da se povećanjem udjela MWCNT u ispitivanim sensorima smanjuje impedancija odnosno otpor prijenosu naboja te da promjena koncentracije anionskog tenzida (DS) ne utječe na izgled impedancijskog spektra.

Za modeliranje impedancijskih spektara ispitivanih tenzidnih senzora koristio se koncept električnih ekvivalentnih krugova, EEC-a, čije su modelne funkcije matematički prilagođavane na eksperimentalno mjerene impedancijske spektre. Izbor najpogodnijeg modela EEC-a za sve četiri elektrode napravljen je na temelju pretpostavke mogućih fizičkih pojava/procesa, prihvatljivih statističkih rezultata kao i procjene realnih vrijednosti pojedinih impedancijskih parametara.

Impedancijski spektri ispitivanih tenzidnih senzora modelirani su pomoću Zview računalnog programa. Pretpostavljeni model strujnog kruga uključuje otpor otopine ( $R_1$ ), otpor prijenosu naboja ( $R_2$ ), kapacitet dvosloja na međupovršini MWCNT/otopina ( $Q_2$ ), te Warburgov element ( $W$ ) koji se odnosi na procese difuzije.

Utvrđeno je da pretpostavljeni model strujnog kruga dobro opisuje ispitivani sustav budući da nisu uočena veća odstupanja eksperimentalno dobivenih i matematički modeliranih impedancijskih spektara.

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] I. Rezić, T. Pušić, Lj. Bokić, *Kemija u industriji*, 56 (2007) 557-558
- [2] L. Krišto, I. Križić, Sinteza novih kinuklidinijevi spojeva kao mogućih površinski aktivnih tvari, [http://www.unizg.hr/rektorova/upload/RN\\_14\\_15\\_Krizic\\_Kristo.pdf](http://www.unizg.hr/rektorova/upload/RN_14_15_Krizic_Kristo.pdf), 9-10, (03.06.2017.).
- [3] M. Sak-Bosnar, Odabrana poglavlja analitičke kemije, [http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni\\_materijali/odabrana\\_poglavlja\\_analiticke%20kemije/ODABRANA\\_POGLAVLJA\\_ANALITICKE\\_KEMIJE.ppt](http://kemija.unios.hr/nastava/nastavni_materijali/odabrana_poglavlja_analiticke%20kemije/ODABRANA_POGLAVLJA_ANALITICKE_KEMIJE.ppt), (03.06.2017.)
- [4] R. J. Farn, *Chemistry and technology of surfactants*, Blackwell publishing, Oxford, 2006.
- [5] M. Sak-Bosnar. „Odabrana poglavlja analitičke kemije“, Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa J. Strossmayera u Osijeku (03.06.2017.)
- [6] J. N. Tiwari , R. N. Tiwari , K. S. Kim , Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 724–803
- [7] A. Bergauer , C. Eisenmenger-Sittner , *Physics and Technology of Thin Films*, LVA Nr.: 138.030 , 1993.
- [8] D. D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1376–1388.
- [9] J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Ann. Biomed. Eng.*, 20 (1992) 289–305.
- [10] P. E. Wellstead, *Frequency response analysis*, Solartron Instruments, Control System Principles, Cheshire, UK , 2003.
- [11] P. Zoltowski, Non-traditional approach to measurement models for analysis of impedance spectra, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1979–1986.
- [12] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications*, J. Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [13] V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, Analysis of high-frequency distortions in impedance spectra of conducting polyaniline film modified Pt-electrode measured with different cell configurations, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5377–5391.
- [14] M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) B129–B136.



- [15] T. Pajkossy, D. M. Kolb, Anion-adsorption-related frequency-dependent double layer capacitance of the platinum-group metals in the double layer region, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7403–7409.
- [16] J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Ann. Biomed. Eng.*, 20 (1992) 289–305.
- [17] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley & Sons, J. Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
- [18] D. A. Harrington, P. van den Driessche, Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 8005–8013.
- [19] C. Blanc, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wu, The origin of the complex character of the Ohmic impedance, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6313–6321.
- [20] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Sine wave methods in the study of electrode processes*, M. Dekker, New York, 1970.
- [21] F. Mansfeld, S. Lin, Y. C. Chen, H. Shih, Minimization of high-frequency phase shifts in impedance measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 906–907.
- [22] S. Fletcher, The two-terminal equivalent network of a three-terminal electrochemical cell, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 692–696.

## 7. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Simboli i kratice	Fizikalna veličina	Jedinica
$C$	kapacitet	F
$C(i\omega)$	kompleksni kapacitet	F
$C_{dl}$	kapacitet električnog dvostrukog sloja	F
$c$	koncentracija	$\text{mol dm}^{-3}$
CE	protuelektroda	
CNT	ugljikove nanocjevčice	
$D$	difuzijski koeficijent	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$d$	debljina električnog dvosloja	m
$E$	potencijal	V
EIS	elektrokemijska impedancijska spektroskopija	
$F$	faradejeva konstanta	$\text{C mol}^{-1}$
$f$	frekvencija	Hz
FRA	analizator frekvencijskog odgovora	
$I$	ukupna struja	A
IS	impedancijski spektar	
$j$	gustoća struje	$\text{A cm}^2$
$L$	induktivitet	H
$l_d$	debljina difuzijskog sloja	m
$M$	molarna masa	$\text{g mol}^{-1}$
$R$	plinska konstanta	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R$	otpor	$\Omega$
$R_{ct}$	otpor prijenosu elektrona	$\Omega$
$R_d$	otpor difuziji iona	$\Omega$
$R_e$	otpor elektrolita	$\Omega$
$T$	temperatura	K
$t$	vrijeme	s
WE	radna elektroda	
$Y', Y''$	realni i imaginarni dio admitancije	$\Omega^{-1}$
$Y(s)$	Laplace-ova transformacija „odzivne“ funkcije sustava	V ili A
$Y(i\omega)$	frekvencijski odgovor admitancije	$\Omega^{-1}$
$ Z $	modul impedancije	$\Omega$
$Z', Z''$	realni i imaginarni dio impedancije	$\Omega$
$Z(i\omega)$	frekvencijski odgovor impedancije	$\Omega$
$Z_{cl}$	impedancija elektrokemijskog članka	$\Omega$
$Z_{EC}$	impedancija elektrokemijskog kondenzatora	$\Omega$
$Z_f$	faradejska impedancija	$\Omega$
$Z_p$	impedancija jedne pore	$\Omega$
$Z_x$	impedancija tro-elektrodnog članka	$\Omega$

$Z_0^*$	međufazna impedancija po jedinici dužine pore	$\Omega \text{ cm}$
$Z_1^*, Z_2^*$	impedancija eksperimentalnih artefakata	$\Omega$
$z$	broj izmijenjenih elektrona	
$\Delta E$	promjena potencijala	V
$\Delta I$	promjena struje	A
$\eta$	prenapon	V
$\sigma$	Warburg-ov koeficijent	$\Omega \text{ s}^{-0.5}$
$\sigma$	standardna devijacija	
$\varphi$	fazni kut	deg
$\omega$	kutna frekvencija	$\text{s}^{-1}$
$\omega_R$	relaksacijska kutna frekvencija	$\text{s}^{-1}$