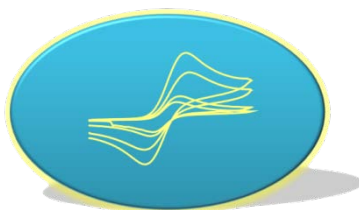




7th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry



BOOK OF ABSTRACTS

Knjiga sažetaka

Zagreb, Croatia, 7th July 2017.

Published by:

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology

Organizing Committee:

Denis Sačer

Matea Vrdoljak

Editor:

Denis Sačer

Technical Editor:

Davor Antičić

ISE Regional Representative (Croatia):

Marijana Kraljić Roković

"7th ISE Satellite Regional Symposium on Electrochemistry" (ISE - SRSSE) is organized under the patronage of the International Society of Electrochemistry (ISE).

The professional and grammatical errors of the abstracts are authors' responsibility.

ISBN: 978-953-6470-82-2

PREFACE

The organizers are honored of having opportunity to host meeting of the graduate and postgraduate students and post-doctoral researchers “7th ISE Satellite Regional Symposium on Electrochemistry” (ISE – SRSSE) at *Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia on Friday 7th July 2017.*

Young scientists, PhD students and graduate students are encouraged to present their research in the form of oral presentations. The meeting consists of three sections which cover broad aspects of electrochemistry fields, from physical and analytical chemistry, surface modification for corrosion protection, bioelectrochemistry to electrochemistry of materials for energy storage and supercapacitors with in total 14 presentations with participants from Croatia, Serbia and Slovenia.

The aim of the meeting is to create a platform of young scientist in Croatia and region by gathering, creating network and expanding knowledge of young researchers in the field of electrochemistry.

At the end, we would like once again, to gratefully acknowledge the ISE sponsorship for the financial support given. The opportunity is provided for students and young researchers to gather and exchange their working experience in various fields of electrochemistry and make connections within Croatia and neighboring countries like Slovenia, Bosnia and Herzegovina and Serbia.

We hope that 7th ISE Satellite Regional Symposium on Electrochemistry will meet the expectations of participants to present and discuss their results and create contacts that may result in future collaboration making this meeting pleasant and rewarding experience.

Denis Sačer
University of Zagreb

Matea Vrdoljak
Ruđer Bošković Institute

CONTENTS

PROGRAM	1
ORAL PRESENTATIONS	4
Dajana Mikić, Evelina Mustapić, Nikolina Miličević, Helena Otmačić Čurković (Croatia): <i>KOROZIJSKA ZAŠTITA BRONCE PRIMJENOM SAMOORGANIZIRAJUĆIH MONOSLOJEVA 16-FOSFONOHEKSADEKANOIČNE KISELINE</i> <i>Corrosion protection of bronze by self-assembled monolayers of 16-phosphonohexadecanoic acid</i>	5
Antonio Ivanković, Sanja Martinez (Croatia): <i>ISPITIVANJE SVOJSTAVA NANOSTUKTURIRANOG TiO₂ PREMAZA ZA ZAŠTITU NEHRĐAJUĆEG ČELIKA OD KOROZIJE</i> <i>Testing properties of nanostructured TiO₂ coating for protection stainless steel against corrosion</i>	6
Urša Tiringar, Ingrid Milošev, Alicia Dúran (Slovenia, Spain): <i>INHIBICIJA I EFEKT SAMOOBNOVE Ce(NO₃)₃ U HIBRIDNIM SOL-GEL PREMAZIMA PRIMJENJENIM NA LEGURU ALUMINIJA 7075-T6</i> <i>Inhibition and Self-healing Effect of Ce(NO₃)₃ in hybrid sol-gel Coating Applied on Aluminium Alloy 7075-T6</i>	7
Gavrilo Šekularac, Ingrid Milošev (Serbia, Slovenia): <i>KOROZIJSKO PONAŠANJE I FORMIRANJE ZAŠTITNE PREVLAKE NA ALUMINIJEVOJ LEGURI ENAC- AISi7Mg0.3 U UMJETNOM MORU SA DODATKOM ANORGANSKIH SULFIDA</i> <i>Corrosion Behavior and Formation of Protective Coating on Aluminum Alloy ENAC- AISi7Mg0.3 in Artificial Sea Water With Addition of Inorganic Sulfides</i>	9
Matic Poberžnik, Dominique Costa, Anton Kokalj (Slovenia, France): <i>ATOMISTIČKI UVID U VEZANJE MOLEKULA SILANOLA NA OKSIDIRANE POVRŠINE ALUMINIJA</i> <i>Atomistic insight into the bonding of silanol molecules to oxidized aluminum surfaces</i>	11
Gabrijela Ljubek, Marijana Kraljić Roković (Croatia): <i>ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA POLIPIROL/GRAFEN OKSID KOMPOZITA ZA PRIMJENU KOD SUPERKONDENZATORA</i> <i>Electrochemical synthesis of polypyrrole/graphene oxide composite for supercapacitors application</i>	13
Magdalena Kralj, Denis Sačer, Marijana Kraljić Roković, Suzana Sopčić, Milica Košević, Aleksandar Dekanski (Croatia, Serbia): <i>HIDROTERMALNA SINTEZA KOMPOZITNOG MATERIJALA GRAFEN/SnO₂ POTPOMOGNUTA MIKROVALOVIMA I NJEGOVA SUPERKAPACITIVNA SVOJSTVA</i> <i>Hydrothermal microwave-assisted synthesis of graphene/SnO₂ composite material and its supercapacitive properties</i>	15
Matea Vrdoljak, Denis Sačer, Gabrijela Radić, Nataša Stankir, Marijana Kraljić Roković (Croatia): <i>REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA UPORABOM FENOLNIH SPOJEVA IZ EKSTRAKTA LISTA MASLINE</i> <i>Reduction of graphene oxide using phenolic compounds from olive leaf extract</i>	17
Suzana Sopčić, Zoran Mandić, Davor Antonić, Jože Moškon, Miran Gaberšček (Croatia, Slovenia): <i>STRATEGIJE SMANJENJA UNUTARNJEG OTPORA SIMETRIČNIH SUPERKONDENZATORA NA BAZI AKTIVNOG UGLJIKA</i> <i>Strategy of the internal resistance reduction in the activated carbon symmetric supercapacitor</i>	19
Jozefina Katić, Mirjana Metikoš-Huković (Croatia): <i>SINTEZA SnS₂ FOTOKATALITIČKIH FILMOVA I KARAKTERIZACIJA NJIHOVIH POLUVODIČKIH SVOJSTAVA</i> <i>Synthesis of the visible-photocatalyst SnS₂ films and characterization of their semiconducting properties</i>	21

Ivana Šoić, Sanja Martinez (Croatia):	22
<i>RAZVOJ METODE ZA ODREĐIVANJE DJELOTVORNOSTI INHIBITORA KOROZIJE ARMATURE U BETONU TEMELJENE NA EIS</i>	
<i>Development of method based on EIS for assessment of the efficiency of inhibitors in concrete reinforcement</i>	
Kristijan Vidović, Sladana Strmečki, Ana Kroflič, Irena Grgić and Sanja Frka (Slovenia, Croatia):	23
<i>INTERAKCIJE IONA BAKRA SA ATMOSFERSKI RELEVANTNIM LIGANDIMA</i>	
<i>Interactions of copper with atmospherically relevant ligands</i>	
Martina Medvidović-Kosanović, Anamarija Šter, Lidija Jakobek, Petra Krivak, Rebecca Madarić (Croatia):	25
<i>ELEKTROKEMIJSKO I SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE UKUPNIH POLIFENOLA U STARIM SORTAMA HRVATSKIH JABUKA</i>	
<i>Electrochemical and spectrophotometric determination of total polyphenol content in Croatian ancient apple varieties</i>	
Lara Čižmek, Šebojka Komorsky-Lovrić (Croatia):	26
<i>ELEKTROKEMIJA IMOBILIZIRANE KAPI U KARAKTERIZACIJI ASTAKSANTINA U MORSKIM ORGANIZMIMA</i>	
<i>Electrochemistry of immobilized droplets in characterization of astaxanthin in marine organisms</i>	
AUTHOR INDEX	27
SPONSORS	28



**7th ISE Satellite Student Regional Symposium on
Electrochemistry**

PROGRAM

9:00 - 9:30 **REGISTRATION**

9:30 - 11:00

Dajana Mikić (Croatia)

KOROZIJSKA ZAŠTITA BRONCE PRIMJENOM SAMOORGANIZIRAJUĆIH MONOSLOJEVA 16-FOSFONOHEKSADEKANOIČNE KISELINE
Corrosion protection of bronze by self-assembled monolayers of 16-phosphonohexadecanoic acid

Antonio Ivanković (Croatia)

ISPITIVANJE SVOJSTAVA NANOSTUKTURIRANOG TiO₂ PREMAZA ZA ZAŠTITU NEHRĐAJUĆEG ČELIKA OD KOROZIJE
Testing properties of nanostructured TiO₂ coating for protection stainless steel against corrosion

Urša Tiringar (Slovenia, Spain)

INHIBICIJA I EFEKT SAMOOBNOVE Ce(NO₃)₃ U HIBRIDNIM SOL-GEL PREMAZIMA PRIMJENJENIM NA LEGURU ALUMINIJA 7075-T6
Inhibition and Self-healing Effect of Ce(NO₃)₃ in hybrid sol-gel Coating Applied on Aluminium Alloy 7075-T6

Gavriilo Šekularac (Serbia, Slovenia)

KOROZIJSKO PONAŠANJE I FORMIRANJE ZAŠTITNE PREVLAKE NA ALUMINIJEVOJ LEGURI ENAC- AISi7Mg0.3 U UMJETNOM MORU SA DODATKOM ANORGANSKIH SULFIDA
Corrosion Behavior and Formation of Protective Coating on Aluminum Alloy ENAC- AISi7Mg0.3 in Artificial Sea Water With Addition of Inorganic Sulfides

Matic Poberžnik (Slovenia, France)

ATOMISTIČKI UVID U VEZANJE MOLEKULA SILANOLA NA OKSIDIRANE POVRŠINE ALUMINIJA
Atomistic insight into the bonding of silanol molecules to oxidized aluminum surfaces

11:00 – 11:30 **COFFEE BREAK**

11:30 – 13:00

Gabrijela Ljubek (Croatia)

ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA POLIPIROL/GRAFEN OKSID KOMPOZITA ZA PRIMJENU KOD SUPERKONDENZATORA
Electrochemical synthesis of polypyrrole/graphene oxide composite for supercapacitors application

Magdalena Kralj (Croatia, Serbia)

HIDROTERMALNA SINTEZA KOMPOZITNOG MATERIJALA GRAFEN/SnO₂ POTPOMOŽNUTA MIKROVALOVIMA I NJEGOVA SUPERKAPACITIVNA SVOJSTVA
Hydrothermal microwave-assisted synthesis of graphene/SnO₂ composite material and its supercapacitive properties

Matea Vrdoljak (Croatia)

REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA UPORABOM FENOLNIH SPOJEVA IZ EKSTRAKTA LISTA MASLINE
Reduction of graphene oxide using phenolic compounds from olive leaf extract

Suzana Sopčić (Croatia, Slovenia)

STRATEGIJE SMANJENJA UNUTARNJEG OTPORA SIMETRIČNIH SUPERKONDENZATORA NA BAZI AKTIVNOG UGLJIKA
Strategy of the internal resistance reduction in the activated carbon symmetric supercapacitor

Jozefina Katić (Croatia)

SINTEZA SnS₂ FOTOKATALITIČKIH FILMOVA I KARAKTERIZACIJA NJIHOVIH POLUVODIČKIH SVOJSTAVA
Synthesis of the visible-photocatalyst SnS₂ films and characterization of their semiconducting properties

13:00 – 14:30 **LAUNCH BREAK**

14:30 – 16:00

Ivana Šoić (Croatia)

RAZVOJ METODE ZA ODREĐIVANJE DJELOTVORNOSTI INHIBITORA KOROZIJE ARMATURE U BETONU
TEMELJENE NA EIS

Development of method based on EIS for assessment of the efficiency of inhibitors in concrete reinforcement

Kristijan Vidović (Croatia, Slovenia)

INTERAKCIJE IONA BAKRA SA ATMOSFERSKI RELEVANTNIM LIGANDIMA

Interactions of copper with atmospherically relevant ligands

Martina Medvidović-Kosanović (Croatia)

ELEKTROKEMIJSKO I SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE UKUPNIH POLIFENOLA U STARIM SORTAMA
HRVATSKIH JABUKA

Electrochemical and spectrophotometric determination of total polyphenol content in Croatian ancient apple varieties

Lara Čižmek (Croatia)

ELEKTROKEMIJA IMOBILIZIRANE KAPI U KARAKTERIZACIJI ASTAKSANTINA U MORSKIM ORGANIZMIMA

Electrochemistry of immobilized droplets in characterization of astaxanthin in marine organisms

**7th ISE Satellite Student Regional Symposium on
Electrochemistry**

ORAL PRESENTATIONS

**KOROZIJSKA ZAŠTITA BROCE PRIMJENOM SAMOORGANIZIRAJUĆIH
MONOSLOJEVA 16-FOSFONOHEKSADEKANOIČNE KISELINE**

**Corrosion protection of bronze by self-assembled monolayers of 16-phosphonohexadecanoic
acid**

Dajana Mikić, Evelina Mustapić, Nikolina Miličević, Helena Otmačić Čurković,

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

U zaštiti brončane kulturne baštine od korozije, izazov predstavljaju specifični zahtjevi konzervatorske i restauratorske struke za očuvanjem izvornog izgleda umjetnine, a samim time i prisutne patine na površini. S obzirom da se za zaštitu još uvijek često koriste toksična sredstva, od velike je važnosti pronaći efikasan, dugotrajan, ekonomičan i ekološki prihvatljiv sustav zaštite. Jedan od mogućih sustava zaštite su samoorganizirajući monoslojevi čvrsto vezani na površinu koji se formiraju iz otopina dugolančanih organskih kiselina te predstavljaju barijeru difuziji agresivnih iona prema metalnoj površini. Takve organske kiseline s jedne strane imaju adhezijsku skupinu kojom se kemisorbiraju na metalnu površinu, a završna skupina određuje svojstva sloja, odnosno međufaznu površinu sloj/okoliš. U ovom istraživanju je ispitivana 16-fosfonoheksadekanoična kiselina koja se veže na oksidnu površinu čiste bronce i bronce prekrivene elektrokemijski dobivenom patinom. Zaštitno djelovanje dobivenih tankih filmova utvrđeno je elektrokemijskim ispitivanjima: metodama Tafelove ekstrapolacije, linearne polarizacije te elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Osim elektrokemijskih ispitivanja, uzorci su podvrgnuti analizama pretražnom elektronskom mikroskopijom i Fourier transformacijskom infracrvenom spektroskopijom kako bi se dobile kvalitativne i kvantitativne informacije o dobivenom zaštitnom sloju.

ISPITIVANJE SVOJSTAVA NANOSTUKTURIRANOG TiO₂ PREMAZA ZA ZAŠTITU NEHRĐAJUĆEG ČELIKA OD KOROZIJE

Testing properties of nanostructured TiO₂ coating for protection stainless steel against corrosion

Antonio Ivanković, Sanja Martinez

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Pripravkom različitih formulacija ispitana je mogućnost dobivanja nanostrukturiranih vodenih disperzija na bazi TiO₂ koje se mogu nanijeti na nehrđajući čelik sa svrhom zaštite od korozije. Ispitivane formulacije osim s nanočesticama, priređene su s različitim spojevima kao dodacima, kako bi se poboljšala stabilnost vodenih disperzija i spriječila tendencija prema stvaranju aglomerata i agregata, te kako bi se na ovaj način spriječilo taloženje samih nanočestica.¹ Također, formulacije su priređene pri različitim pH vrijednostima, jer pH predstavlja važan činitelj pripreme stabilnih vodenih disperzija nanočestica TiO₂.

TiO₂ disperzije nanosene su na podlogu od nehrđajućeg čelika AISI 304 i osušene na zraku, na ovaj način formira se TiO₂ nanostrukturirana prevlaka koja predstavlja zaštitni sloj na površini.² Morfologija i struktura prevlaka analizirane su korištenjem SEM/EDX metode.

Elektrokemijska mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga, anodne polarizacije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije, provedena su bez osvjetljenja i pod UV svjetlošću u otopini elektrolita 3,5% NaCl. UV osvjetljenje pomiče potencijal otvorenog kruga nehrđajućeg čelika prema negativnijim vrijednostima u pasivnom području, dalje od potencijala inicijacije jamičaste korozije kao rezultat fotogenerirane struje katodne zaštite.³ Elektrokemijska mjerenja pokazuju da su opća i lokalizirana korozija potisnuta jer se struja u pasivnom području smanjuje, potencijal jamičaste korozije postaje plemenitiji i pasivno područje se proširuje.⁴ Ispitivane formulacije premaza pokazale su različite stupnjeve stabilnosti disperzije i različite zaštitne djelotvornosti nakon aplikacije na površinu nehrđajućeg čelika.

References:

1. J. Jiang, G. Oberdorster, P. Biswas, *Journal of Nanoparticle Research*, **11** (2009) 77–89.
2. G.X. Shen, Y.C. Chen, L. Lin, C.J. Lin, D. Scantlebury, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 5083–5089.
3. M. Zhou, Z. Zeng, L. Zhong, *Corrosion Sci.* **51** (2009) 1386–1391.
4. A. Robina, G. Silvab, J.L. Rosaa, *Materials Research*, **16** (2013) 1254.

INHIBICIJA I EFEKT SAMOOBNOVE $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ U HIBRIDNIM SOL-GEL PREMAZIMA PRIMJENJENIM NA LEGURU ALUMINIJA 7075-T6

Inhibition and Self-healing Effect of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in hybrid sol-gel Coating Applied on Aluminium Alloy 7075-T6

Urša Tiring^{1,2}, Ingrid Milošev¹, Alicia Dúran³

¹ Jožef Stefan Institute, Jamova c. 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

² Jožef Stefan International Postgraduate School, Jamova c. 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

³ Instituto de Cerámica y Vidrio, Kelsen 5, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Aluminium alloy AA7075 belong to the group of light metals and are most commonly used in aircraft and automotive industry. Due to the presence of intermetallic particles AA7075 is susceptible to localized corrosion in chloride solution. In the present work hybrid sol-gel coatings, based on silane precursors 3-glycidyoxypropyl(trimethoxysilane) (GPTMS) and tetraethoxysilane (TEOS) were used to protect AA7075-T6 against the corrosion. To enrich the barrier properties of coating, SiO_2 nanoparticles were added to the final solution. Inhibition and self-healing effect were achieved by the incorporation of corrosion inhibitor cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) into the coating. Due to oxygen reduction on cathodic sites OH^- ions causing the local increase in pH thus enabling the precipitation of cerium oxide/hydroxide. Ce^{3+} ions can further oxidize into Ce^{4+} ions and insoluble Ce(IV) oxide/hydroxide may be formed to protect cathodic sites. In the present work a multi-layer system of two sols was applied on the AA7075, where the first layer was doped with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and the second was undoped. Self-healing effect of coatings was confirmed using different techniques such as immersion test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) with chemical analysis (EDS). According to the EIS and immersion test, self-healing effect was effective after 4 days of immersion in 0.1 M NaCl (Fig. 1, Fig. 2). The presence of Ce^{3+} and Ce^{4+} ions was confirmed with XPS analysis.

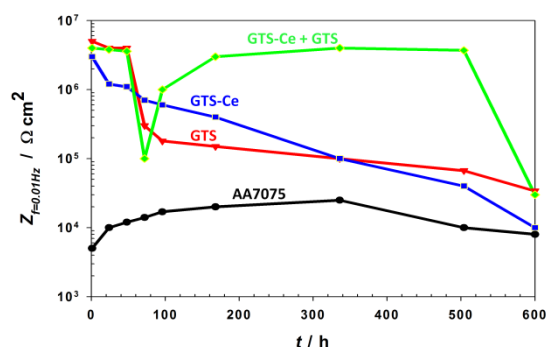


Figure 1: Electrochemical impedance measurements of AA7075 coated with multi-layer system after different immersion time in 0.1 M NaCl.

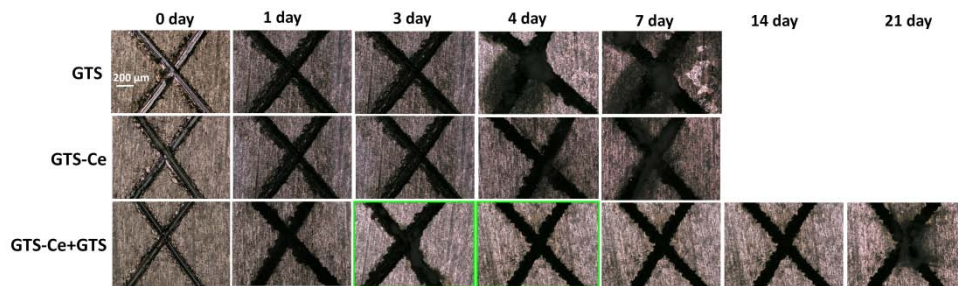


Figure 2: Optical microscopic images of cross shaped scribe on coatings GTS, GTS-Ce and GTS-Ce+GTS after different immersion time in 0.1 M NaCl.

**KOROZIJSKO PONAŠANJE I FORMIRANJE ZAŠTITNE PREVLAKE NA
ALUMINIJEVOJ LEGURI ENAC- AlSi7Mg0.3 U UMJETNOM MORU SA DODATKOM
ANORGANSKIH SULFIDA**

**Corrosion Behavior and Formation of Protective Coating on Aluminum Alloy ENAC-
AlSi7Mg0.3 in Artificial Sea Water With Addition of Inorganic Sulfides**

Gavrilo Šekularac^{1,2}, Ingrid Milošev¹

¹*Department of Physical and Organic Chemistry, Jožef Stefan Institute, Jamova cesta 39, 1000
Ljubljana, Slovenia*

²*Jožef Stefan International Postgraduate School, Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenia*

Corrosion of aluminium alloy ENAC-AlSi7Mg0.3 in artificial sea water (ASW, Burkholder's formulation B)¹, with concentration of 0 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm of sodium sulfide, was investigated by immersion tests up to 42 days in the accordance with standard NACE TM0169/G31 - 12a². During the course of immersion tests samples were taken out from immersion solution in period of 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21, 28 and 42 days. Surface-analytical and electrochemical characterizations of these samples were performed in order to address the compositional, morphological and electrochemical properties of the surface after being exposed to artificial sea. Surface characterization was performed using scanning electron microscopy with chemical analysis (SEM/EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. Electrochemical characterization of the samples carried out in fresh artificial sea water (pH=7.45) included the measurements of open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance and potentiodynamic polarization curves. In addition, corrosion rate was monitored by measuring concentration of dissolved metal ions in immersion solution using inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). ICP-MS measurements had shown extremely low concentration of metal ions in immersion solution (1-2 ng×cm⁻² for Al metal and 10-30 ng×cm⁻²) for Si, which was in accordance with low corrosion current obtained by electrochemical measurements Fig. 1.

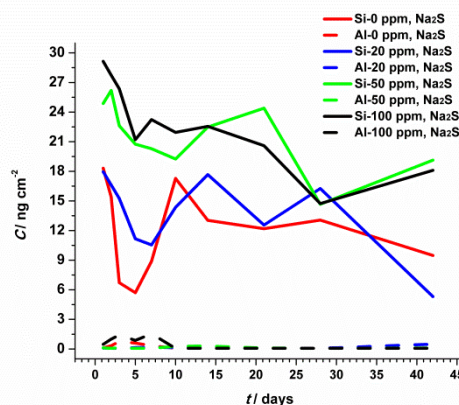


Figure 1 Concentration of dissolved metals in immersion solution during the course of immersion obtained by ICP-MS measurements

SEM-EDX investigation showed that thickness, homogeneity and density of protective layer increase with amount of sulfide present in ASW. Corrosion current density, j_{corr} , deduced from potentiodynamic polarization curves by Tafel slope method is presented in Fig. 2. In the first 10 days of exposure to the ASW, the lowest j_{corr} values were obtained in the presence of 100 ppm Na_2S , and the highest in the pure ASW. Between 10 and 42 days of immersion, however, the trend changed and the greatest j_{corr} was in ASW containing 50 ppm Na_2S , whilst in ASW in the presence of 20 and 100 ppm Na_2S corrosion was still inhibited. After final immersion period the corrosion current density of samples immersed in sulfide-containing artificial sea was still reduced compared to that in solution without sulfide.

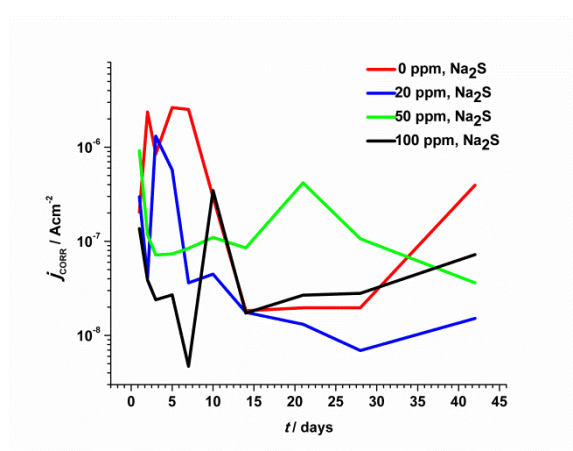


Figure 2 Change of corrosion current density with time of immersion in artificial sea water containing different concentrations of sodium sulfide

References:

1. J.P. Bidwell, S. Spotte, Simulated Seawaters: Formulas and Methods, Jones and Bartlett Publishers, Boston, 1985.
2. Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, NACE TM0169/G31-12a

ATOMISTIČKI UVID U VEZANJE MOLEKULA SILANOLA NA OKSIDIRANE ALUMINIJSKE POVRŠINE

Atomistic insight into the bonding of silanol molecules to oxidized aluminum surfaces

Matic Poberžnik^{1,2}, Dominique Costa³, Anton Kokalj¹

¹ Department of Physical and Organic Chemistry, Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

² Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia

³ Institut de Recherches de Chimie de Paris UMR 8247 ENSCP Chimie Paristech, Paris, France

Hybrid sol-gel coatings, which combine the properties of organic and inorganic materials, are among the most promising novel corrosion resistant coatings, used for the protection of aluminum and its alloys. Novel solutions are needed because traditional high-performance chromate conversion coatings are toxic and cancerogenic. One of the precursors for the synthesis of hybrid sol-gel coatings are silanol molecules and it is assumed that they react with the surface primarily via a condensation mechanism, as shown in figure 1a.^{1,2} To shed some new light on the atomistic bonding mechanism, the interactions of a simple silanol molecule (methylsilanetriol) with a model of the oxidized aluminum surface at the solid/vacuum interface, were studied within the framework of Density Functional Theory (DFT) utilizing periodic boundary conditions and the PBE exchange-correlation functional. The condensation reaction between two methylsilanetriols in the gas-phase (figure 1b) was compared to the condensation reaction between the molecule and the oxidized surface (figure 1a). According to the calculations both reaction energies are exothermic. The reaction of the molecule with the surface is by about 0.6 eV more exothermic, indicating that the bond between the molecule and the surface is stronger than the bond between the silanol molecules themselves. Our calculations thus show that the currently proposed silanol–surface bonding mechanism is physically sound.

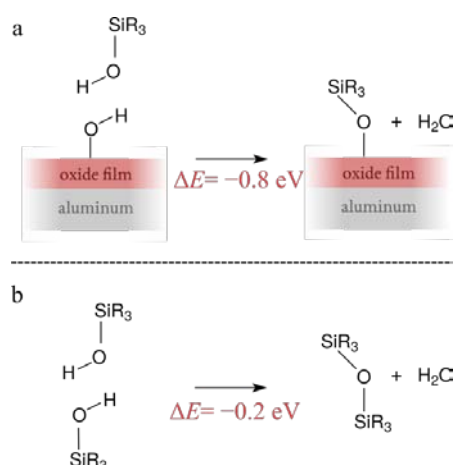


Figure 1. a) Reaction scheme and the calculated reaction energy (ΔE) of a silanol molecule reacting with the surface via the proposed condensation mechanism. b) Reaction scheme and the calculated ΔE of the dimerization reaction between two silanol molecules.

References:

1. B. Arkles, J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, *J. Adhesion Sci. Technol.* **6** (1992) 193–206.
2. P. Rodič, J. Iskra, I. Milošev, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **70** (2014) 90–103.

ELEKTROKEMIJSKA SINTEZA POLIPIROL/GRAFEN OKSID KOMPOZITA ZA PRIMJENU KOD SUPERKONDENZATORA

Electrochemical synthesis of polypyrrole/graphene oxide composite for supercapacitors application

Gabrijela Ljubek¹, Marijana Kraljić Roković²

¹ Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Vodljivi polimeri predstavljaju važnu grupu elektrodnih materijala koji zbog niske cijene, jednostavne metode pripreme te brzih redoks reakcija postaju interes brojnih znanstvenih istraživanja. Polipirol (PPy) je vodljivi polimer koji se zbog svoje dobre električne provodnosti i pseudokapacitivnih svojstava koristi kao aktivni materijal u galvanskim člancima i superkondenzatorima. Pseudokapacitivna svojstva polipirola znatno ovise o njegovoj strukturi koja definira elektronsku/ionsku vodljivost, proces dopiranja/dedopiranja te u konačnici elektrokemijsku reverzibilnost reakcije.^{1,2} Prisustvo grafena u strukturi vodljivog polimera povećava elektronsku vodljivost, ali isto tako i njegovu poroznost čime je olakšana izmjena iona tijekom odvijanja redoks reakcije. Stoga, materijali na bazi grafena mogu znatno unaprijediti pseudokapacitivna svojstva vodljivih polimera.³⁻⁵ Kompoziti temeljeni na vodljivom polimeru i grafenu mogu se sintetizirati kemijskim ili elektrokemijskim putem. Prednost elektrokemijski pripremljenog kompozita je u tome što se priređena elektroda može direktno ispitati elektrokemijskim metodama te koristiti kao aktivni materijal u superkondenzatorima.⁶

U ovom radu provedeno je elektrokemijsko raslojavanje uzoraka prirodnog grafita s ciljem dobivanja grafenova oksida. Kao elektrolit korištene su 0,1 mol dm⁻³ vodene otopine natrijeva dodecilbensulfonata (SDBS) i natrijeva dodecilsulfata (SDS). Otopina dobivena tijekom raslojavanja grafita koristila se kao elektrolit prilikom elektrokemijske sinteze polipirola. Očekuje se da će grafenov oksid biti ugrađen u strukturu polipirola čime će se poboljšati njegova pseudokapacitivna svojstva.

Uzorak grafenova oksida koji je dobiven elektrokemijskim raslojavanjem grafita okarakteriziran je korištenjem UV/Vis spektroskopije, rendgenske infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) te mikroskopije atomskih sila (AFM). Polimerni slojevi priređeni u prisutstvu i bez prisustva grafenova oksida okarakterizirani su metodama cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske kvarc-kristalne nanovage (EQCN), a morfološke karakteristike zabilježene su SEM metodom.

Reference:

1. S. Bose, T. Kuila, M. E. Uddin, N. H. Kim, A. K. T. Lau, J. H. Hee, *Polymer* **51** (2010) 5921-5928.
2. K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, *Electrochimica Acta* **137** (2014) 685-692.
3. D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Electrochimica Acta* **193** (2016) 311-320.

4. K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, *Electrochimica Acta* **137** (2014) 685-692.
5. J. Zhang, X. S. Zhao, *J. Phys. Chem.* **116** (2012) 5420-5426.
6. X. Zuo, Y. Zhang, L. Si, B. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, X. Jiang, *Journal of Alloys and Compounds* **688** (2016) 140-148.

**HIDROTERMALNA SINTEZA KOMPOZITNOG MATERIJALA GRAFEN/SnO₂
POTPOMOGNUTA MIKROVALOVIMA I NJEGOVA SUPERKAPACITIVNA SVOJSTVA**
**Hydrothermal microwave-assisted synthesis of graphene/SnO₂ composite material and its
supercapacitive properties**

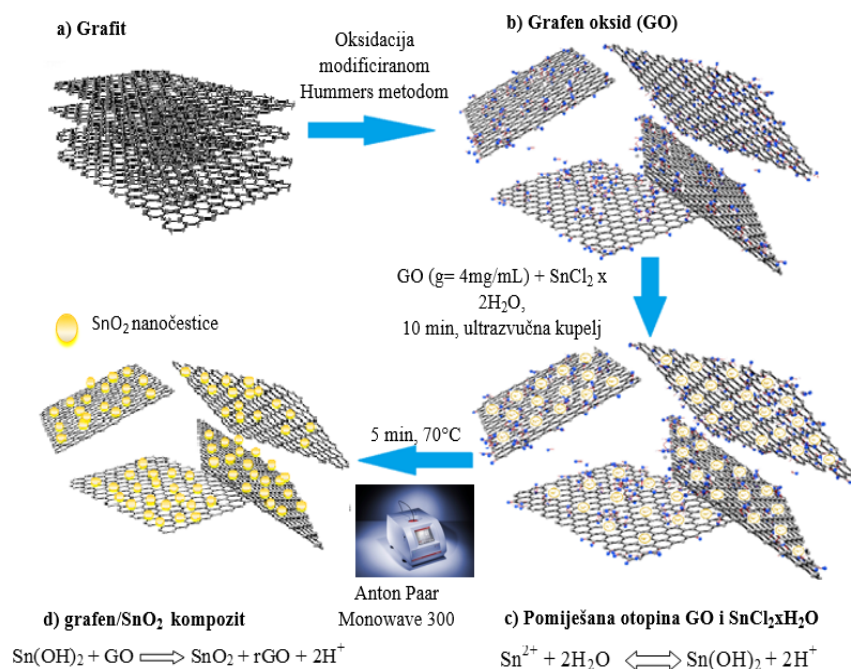
Magdalena Kralj¹, Denis Sačer¹, Marijana Kraljić Roković¹, Suzana Sopčić¹, Milica Košević²,
Aleksandar Dekanski²

¹ Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Sveučilište u Beogradu, Zavod za elektrokemiju,
Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija

Grafen (rGO) je dvodimenzionalni, nanostrukturirani sloj sp² hibridiziranih ugljikovih atoma posloženih u heksagonalnu strukturu. Zbog svojih iznimnih i jedinstvenih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava te velike specifične površine i kemijske stabilnosti nalazi primjenu kod elektrokemijskih spremnika i pretvornika energije.¹ SnO₂ je materijal kod kojeg se pokazalo da ima dobra svojstva kao aktivni materijal kod Li-ionskih baterija, ali također pokazuje pseudokapacitivna svojstva stoga ga je moguće primijeniti u superkondenzatorima. Pseudokapacitivnost je posljedica odvijanja brze Faradejske reakcije na površini ili u masi aktivnog elektrodnog materijala uslijed čega se postižu visoke vrijednosti gustoće struje u širokom području potencijala. Ove materijale karakterizira odvijanje velikog broja ciklusa punjenja i pražnjenja bez značajnijih promjena u strukturi materijala.²

Sinteza rGO iz grafenovog oksida pokazala se vrlo izazovnom s obzirom da je grafen sklon aglomeraciji te mu se pri tome znatno smanjuje specifična površina. Način na koji se može smanjiti aglomeracija rGO je modifikacija grafenova oksida prije provedbe procesa redukcije, dodavanje površinski aktivnih tvari u reakcijsku smjesu ili priprema kompozitnih materijala. Kompozitni materijali grafena i pseudokapacitivnih materijala imaju poseban značaj kod superkondenzatora. Kod ovih materijala moguće je postići veći specifični kapacitet, a samim time dobivaju se veće specifične energije u superkondenzatoru. Razlog tome je sinergijsko djelovanje rGO i pseudokapacitivnog materijala. Naime, pseudokapacitivni materijal sprječava aglomeraciju grafenskih listova dok prisustvo grafena povećava električnu provodnost pseudokapacitivnog materijala čime su poboljšana njegova pseudokapacitivna svojstva.³⁻⁴



Slika 1. Shematski prikaz dobivanja kompozita rGO/SnO₂

U ovom radu provedena je hidrotermalna sinteza SnO₂ nanočestica korištenjem SnCl₂ prekursora i istovremena redukcija grafenovog oksida (GO) pri čemu nastaje kompozitni materijala rGO/SnO₂. Sinteza je provedena u mikrovalnom reaktoru, a u radu su korištene različite procedure pri otapanju SnCl₂ što je rezultiralo dobivanjem tri različita kompozitna materijala: KOMPOZIT1, KOMPOZIT2 i KOMPOZIT3. Uvid u morfologiju i strukturu dobivenih kompozitnih materijala te njihova karakterizacija napravljena je korištenjem cikličke voltametrije (CV), pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM), energodisperzivnim detektorom rendgenskih zraka (EDX), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) te IR spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala (FTIR).

Reference:

1. C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, *Carbon* **54** (2013) 1-21
2. F. Yan, X. Tang, Y. Wei, L. Chen, G. Cao, M. Zhang, T. Wan, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 12672–12679
3. D. Sačer, D. Čapeta, I. Šrut Rakić, R. Peter, M. Petravić, M. Kraljić Roković, *Electrochim. Acta* **193** (2016) 311-320.
4. Robert A. Huggins, Supercapacitors and electrochemical pulse sources, *Solid State* **134** (2000) 79-195

REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA UPORABOM FENOLNIH SPOJEVA IZ EKSTRAKTA LISTA MASLINE

Reduction of graphene oxide using phenolic compounds from olive leaf extract

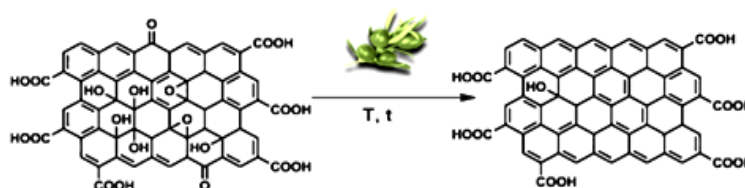
Matea Vrdoljak, Denis Sačer, Gabrijela Radić, Nataša Stankir, Marijana Kraljić Roković

University of Zagreb, Faculty of chemical engineering and technology

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

Otkada je prvi puta izoliran, 2004. godine, grafen je privukao velik interes zbog svojih jedinstvenih električnih, toplinskih i mehaničkih svojstava koja proizlaze iz čvrste dvodimenzionalne strukture građene od konjugiranih sp^2 ugljikovih atoma. Proizvodnja grafena u količinama dovoljnim za potencijalnu primjenu još uvijek predstavlja problem jer je sam proces skup te je ponekad neophodno koristiti agresivne kemikalije. Stoga se intenzivno istražuju alternativni kemijski postupci redukcije grafenova oksida (GO) u kojima bi se postojeći reducensi zamijenili s ekološki prihvatljivijim reducensima poput raznih ekstrakata biljaka. Cilj ovoga rada bila je redukcija GO fenolnim spojevima prisutnim u listu masline. Ovi spojevi su značajni jer predstavljaju nusprodukt u procesu proizvodnje maslinovog ulja pa su stoga lako dostupni u većim količinama u područjima gdje je zastupljena navedena proizvodnja. U ovom radu redukcija grafenova oksida provedena je dvjema različitim metodama u kojima je kao reducens korišten ekstrakt lista masline (ELM). U prvoj metodi redukcija je provedena u pri temperaturi 80°C tijekom 5 sati što je rezultiralo crnom stabilnom suspenzijom reduciranog grafen oksida (rGO). U drugoj, hidrotermalnoj metodi, provedena je redukcija pri temperaturi 120°C tijekom 5 sati i pri povišenom tlaku što je rezultiralo rGO hidrogelom. Kod dobivenog hidrogela olakšana je izolacija uzorka iz reakcijske smjese te njegova karakterizacija u odnosu na uzorak koji je dobiven u suspendiranom obliku.

Strukturne karakteristike uzoraka rGO određene su FT-IR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom (TGA) pri čemu je pokazano da dio kisikovih funkcionalnih skupina može biti uklonjen uporabom ekološki prihvatljivog reducensa. Kapacitivna svojstva elektroda priređenih od rGO određena su provedbom cikličke voltometrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Materijali koji su pokazali najbolja svojstva korišteni su u izradi superkondenzatora.



Slika 1. Shematski prikaz procesa redukcije GO

Reference:

1. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong. *Nature* **457** (2009) 706.
2. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **319** (2008) 1229.
3. J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem Commun* **46** (2010) 112.

STRATEGIJE SMANJENJA UNUTARNJEG OTPORA SIMETRIČNIH SUPERKONDENZATORA NA BAZI AKTIVNOG UGLJIKA

Strategy of the internal resistance reduction in the activated carbon symmetric supercapacitor

Suzana Sopčić¹, Zoran Mandić¹, Davor Antonić¹, Jože Moškon², Miran Gaberšček²

¹*Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10 000*

Zagreb, Croatia

²*National Institute of Chemistry Ljubljana, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenia*

S ciljem proizvodnje superkondenzatora za komercijalnu primjenu potrebno je obratiti pažnju na nekoliko parametara koji ga karakteriziraju, a to su nominalni napon, kapacitet te specifična energija i snaga. Nominalni napon ograničen je s kemijskom stabilnošću korištenog elektrolita, a s obzirom da je u kvadratnoj ovisnosti sa specifičnom energijom i snagom uglavnom se koriste organski elektroliti koji su stabilni i do 4V¹. Kapacitet ovisi o sastavu i vrsti elektrodnog materijala stoga se biraju materijali s velikom specifičnom površinom, dobrom električnom vodljivošću te kemijskom i fizikalnom stabilnošću. Da bi superkondenzator imao brzu izmjenu skladištene energije potrebno je imati što manji unutarnji otpor. Uzročnici unutarnjeg otpora su koncentracija i pokretljivost iona elektrolita, električna vodljivost elektrodnog materijala, kontakt strujnog kolektora i elektrodnog materijala, provodnost elektrolita kroz separator i slično^{2,3}. U ovom radu izrađivani su simetrični superkondenzatoru s aktivnim ugljikom kao elektrodnim materijalom i organskim elektrolitom, a na vrijednost unutarnjeg otpora djelovalo se optimiranjem sastava elektroda te uvjetima pripreme elektrode u vidu temperature i tlaka prešanja. Elektrodni materijal je pripremljen miješanjem različitih masenih udjela aktivnog ugljika (Norit DLC Supra 30, $S_{\text{BET}} = 1900 \text{ m}^2/\text{g}$) (60-95 wt%), acetilenskog crnila (Timcal Super C45) (3-20 wt%) i poliviniliden fluorida (PVDF) (Sigma Aldrich) (2-20 wt%). N-metil-2-pirolidon (NMP) je korišten kao otapalo. Elektrode su pripremljene premazivanjem aktivnog materijala na aluminijsku foliju s tankim slojem ugljika (Galon) i sušene 24 sata na 60 °C u vakuum sušioniku. Elektrode su potom izrezane na površinu od 2 cm², pri čemu njihova debljina iznosi 50 ili 100 μm, a specifična masa iznosi 6 mg/cm² ili 20 mg/cm². Takve elektrode dodatno su prešane na temperaturi od 80 ili 200 °C, i tlaku od 10 ili 100 MPa. Simetrični superkondenzatori sastavljani su u komori s inertnom atmosferom i sadrže dvije elektrode odvojene membranom od staklastih vlakana natopljenom 0.25 M BF₄NEt₄ u acetonitrilu. Testiranja su provedena metodom cikličke voltametrije, elektrokemijske impedancijske spektroskopije i metode punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Specifični kapacitet i unutarnji otpor superkondenzatora određeni su iz krivulje pražnjenja, dok je elektrokemijska impedancijska spektroskopija omogućila detaljan uvid u sve otpore koji su prisutni u superkondenzatoru i u njihovu ovisnost o temperaturi i tlaku prešanja. Rezultati su pokazali da svojstva superkondenzatora kao što su unutarnji otpor i specifični kapacitet uvelike ovise o načinu pripreme elektrode odnosno temperaturi i tlaku prešanja kao i samom sastavu elektrode. Impedancijski spektri pokazali su da je najveće smanjenje otpora s temperaturom i tlakom prešanja

ostvareno na međufaznoj granici strujni kolektor/ elektrodni materijal. Takvo ponašanje odrazilo se na vrijednost vremenske konstante, a samim time i na dobivene vrijednosti specifične snage i energije.

References:

1. Burke, A., *J. Power Sources*, **91**, (2000), 37-50.
2. R.Lin, P.L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Electrochem. Soc.* **156** (1) A7-A12 (2009)
3. Juan C. Icaza, Ramesh K. Guduru, *J. Power Sources* **336** (2016) 360-366.

SINTEZA SnS₂ FOTOKATALITIČKIH FILMOVA I KARAKTERIZACIJA NJIHOVIH POLUVODIČKIH SVOJSTAVA

Synthesis of the visible-photocatalyst SnS₂ films and characterization of their semiconducting properties

Jozefina Katić, Mirjana Metikoš-Huković

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Kositrov disulfid (SnS₂) je atraktivan i obećavajući fotokatalizator koji absorbira sunčevo zračenje u vidljivom dijelu spektra. Elementarne komponente SnS₂ su dostupne, jeftine i netoksične, pa stoga ovaj poluvodički materijal nalazi široku primjenu u industrijskim procesima fotokatalitičke razgradnje vode, konverziji energije sunčevog zračenja u električnu energiju, u procesima pročišćavanja otpadnih voda (metalni ioni, organska bojila i farmaceutici).¹⁻³ Dodatno, zbog visokih kapaciteta, SnS₂ predstavlja dobru alternativu komercijalnim ugljikovim anodama u litij–ionskim i natrij–ionskim baterijama.³

Visoka cijena proizvodnje SnS₂ monokristala poticajna je istraživačima u pronalaženju novih jeftinijih tehnika sinteze SnS₂ fotokatalizatora. Najčešće korištene sintetske metode često uključuju složene postupke pripreme i/ili organometalne prekursore i spojeve sumpora koji su toksični i skupi.⁴

Stoga je predložena jednostavna, ekonomski i ekološki prihvatljiva metoda sinteze SnS₂ filmova potenciostatskom anodnom polarizacijom kositra u elektrolitskoj otopini sulfidnih iona. Formirani SnS₂ filmovi istraživani su *in situ* elektrokemijskim metodama i *ex situ* površinsko–analitičkim metodama.⁵

Elektronska struktura SnS₂ filmova razmatrana je u okviru energija–vrpce modela i formiranja Schottky barijere na međufaznoj granici SnS₂|elektrolit. Primjenom Mott–Schottky analize određeni su poluvodički parametri na temelju kojih su konstruirani energija–vrpce dijagrami. Položaji energetskih Fermijevih nivoa anodne i katodne dekompozicije SnS₂ filma i kompetitivnih redoks reakcija, koje se odvijaju na međufaznoj granici SnS₂|elektrolit, određeni su iz termodinamičkih podataka. Na temelju dobivenih rezultata diskutirana je stabilnost poluvodičkog SnS₂ filma prema čvrsto–faznim procesima katodne dekompozicije učešćem e⁻ i anodne dekompozicije učešćem h⁺, što je ključno za fotokatalitičku djelotvornost materijala.

Reference:

1. Z. Wu, Y. Xue, Y. Zhang, J. Li, T. Chen, *RSC Adv.* **5** (2015) 24640.
2. Y. Shiga, N. Umezawa, N. Srinivasan, S. Koyasu, E. Sakai, M. Miyauchi, *Chem. Commun.* **52** (2016) 7470.
3. L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li and B.G. Choi, *J. Power Sources* **321** (2016) 11.
4. N. Koteeswara Reddy, M. Devika, E.S.R. Gopal, *Crit. Rev. Sol. State* **40** (2015) 359.
5. J. Katić, M. Metikoš-Huković, I. Šarić, M. Petravić, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) C383.

**RAZVOJ ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE METODE ZA OCJENU
DJELOTVORNOSTI INHIBITORA KOROZIJE ARMATURE U BETONU**

**Development of electrochemical impedance method for rating the efficiency of concrete
reinforcement inhibitors**

Ivana Šoić, Sanja Martinez

*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb,
Hrvatska*

Korozija čelične armature najčešći je uzrok prijevremenog propadanja i skraćivanja uporabnog vijeka armirano – betonskih konstrukcija. U normalnim uvjetima eksploatacije beton daje čeliku odličnu korozijsku zaštitu. Međutim, korozija čelika se javlja ako beton nije prikladne kvalitete, ako struktura nije ispravno oblikovana za građevine izložene agresivnim tvarima ili ako okolina nije onakva kakva je predviđena ili se promjenila tijekom vijeka služenja konstrukcije.

Volumen korozijskih produkata je četiri do šest puta veći od željeza. Ovo povećanje volumena uzrokuje vlačna naprezanja u zaštitnom sloju betona i kad ta naprezanja nadmaše vlačnu čvrstoću betona zaštitni sloj se ošteti pucanjem, mrvljenjem i odlamanjem. Osim gubitka zaštitnog sloja, armirano-betonska konstrukcija može zadobiti i oštećenje uslijed gubitka veze između betona i čelika i smanjenja poprečnog presjeka čelika. Korozija armature u betonu izazvana kloridnim ionima je glavni uzrok oštećenja i preranog prekida vijeka služenja armirano - betonskih građevina širom svijeta s golemim troškovima za održavanje, obnovu ili zamjenu.

Ispitivanja korozije u armiranobetonskim konstrukcijama *in situ* dugo traju. Zbog toga je za projektiranje trajnih konstrukcijskih elemenata, te za odabir prikladnih materijala i zaštitnih sustava korisno upotrijebiti ubrzane procese korozije. Takvi ubrzani procesi služe za dobivanje kvalitativnih podataka o ponašanju armiranog betona pod djelovanjem agresivnog okoliša u relativno kratkom razdoblju od nekoliko mjeseci do tri godine. Ti podaci mogu biti posebno korisni kada je uporabni vijek elementa ili čitavog sustava ugrožen agresivnim okolišem.

U ovom radu razvijena je metoda kojom se pomoću elektrokemijske impedancije može ocjeniti i usporediti djelotvornost inhibitora koji se dodaju u cement prilikom miješanja betona. Konvencionalne metode određivanja izdržljivosti armature u betonu nailaze na mnoge probleme i veći utrošak materijala. Metoda koju smo razvili je jednostavna i praktična sa mogućnošću dodatne inspekcije površine metala nakon završetka eksperimenta. Korišteni su Q paneli od ugljičnog čelika kao radne elektrode na koje su fiksirani stakleni cilindri, naknadno ispunjeni smjesom betona visine dva centimetra. Korišteni elektrolit je zasićeni kalcij hidroksid koji simulira pornu vodu, a ispitivanje je provedeno bez i sa 1%-tnom koncentracijom klorida u elektrolitu i smjesi betona. Ispitivanje je u tijeku, te se po završetku planira provesti mikroskopska analiza površina metala.

INTERAKCIJE IONA BAKRA SA ATMOSFERSKI RELEVANTNIM LIGANDIMA

Interactions of copper with atmospherically relevant ligands

Kristijan Vidović¹, Slađana Strmečki², Ana Kroflič¹, Irena Grgić¹ and Sanja Frka²

¹ *Department of Analytical Chemistry, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia*

² *Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia*

Atmosphere is a complex medium composed of several coexisting phases; gas, aerosol particles, condensed water, liquid, and ice particles, and atmospheric aerosol (i.e. deliquescent particles dispersed in the gas) plays a key role. It influences the amount and the distribution of trace gases, affects cloud formation and lifetime and has an important influence on the Earth's radiative balance (by scattering and absorbing solar and terrestrial radiation). Volatile but also water-soluble organic pollutants (such as catechol, hydroquinone, and resorcinol) are often emitted into the atmospheric gaseous phase. They can dissolve in clouds and moist aerosols and transform into low-volatile secondary products through aqueous-phase chemistry¹. Organic carbon (OC) fraction contributes significantly to atmospheric particles and has a profound effect on atmospheric chemistry, air quality, and climate forcing. Secondary organic aerosol (SOA) formed in the atmosphere from the oxidation of gaseous and aqueous organic compounds, represents a key uncertainty in determining the impact of aerosol on climate, in part due to its complexity and continually changing composition. Water-soluble organic compounds (WSOC) often interact with trace metals and form organo-metallic complexes in the atmospheric aqueous phase². Of special interest are interactions with copper, due its high complexing affinity for organic and inorganic ligands in aqueous medium^{3,4}. In the atmospheric aqueous phase, copper is mainly present in the oxidation state of +II which is its water-soluble form⁵⁻⁷. Laboratory experiments have shown that organic complexing with copper could significantly affect the sink of HO₂/O₂^{-5,6}; change the solubility of both, copper and organic compounds; alter the availability of copper for biological or catalytic interaction; enhance the partitioning of organic gases into the aqueous phase⁷. Although diverse experimental efforts have been made to assess the affinity of copper for organic ligands, our understanding of its interactions with organics in the atmospheric aqueous phase is still limited.

In this work we present an electrochemical investigation of complex formation between copper and phenolic-like compounds which are often found in atmospheric aerosol. Differential pulse cathodic stripping voltammetry was used. Reduction current of a copper-ligand complex adsorbed on the surface of the hanging mercury drop electrode was measured. The reduction peak was obtained only for phenols having two adjacent hydroxyl groups, pointing out that the 1,2-positioned hydroxyl groups are needed for the formation of such complexes.

Acknowledge

The authors acknowledge the financial support from the Slovenian Research Agency (research core funding No. P1-0034). The authors acknowledge the project “*Estimating the role of marine biogenic organosulfur compounds in the formation and properties of atmospheric organic aerosols*”, BI-HR/16-17-032 was financially supported by the Slovenian Research Agency and the Croatian Ministry of Science, Education and Sports.

References:

1. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; Noone, K.; *Physics Today* **10**, (1998) 88-90.
2. Deguillaume, L.; Leriche, M.; Desboeufs, K.; Mailhot, G.; George, C.; Chaumerliac, N. *Chemical Reviews* **105** (2005), 3388 - 3431.
3. Moffett, J. W.; Zika, R. G.; *ACS Publications* **9** (1987) 116-130.
4. Sýkora, J; *Coord. Chem. Rev.* **159** (1997), 95 - 108.
5. Zafiriou, O. C.; Voelker, B. M.; Sedlak, D. L. *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998), 5693 - 5700.
6. Voelker, B. M.; Sedlak, D. L.; Zafiriou, O. C., *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000), 1036 - 1042.
7. Okochi, H.; Brimblecombe, P. *Scientific World J.*, **2** (2002), 767-786.

**ELEKTROKEMIJSKO I SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE UKUPNIH
POLIFENOLA U STARIM SORTAMA HRVATSKIH JABUKA**

**Electrochemical and spectrophotometric determination of total polyphenol content in Croatian
ancient apple varieties**

Martina Medvidović-Kosanović¹, Anamarija Šter¹, Lidija Jakobek², Petra Krivak², Rebecca Mađarić¹

¹ *Department of Chemistry, University of Osijek, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek, Croatia*

² *Faculty of Food Technology Osijek, University of Osijek, Kuhačeva 20, 31000 Osijek, Croatia*

Polyphenols are natural antioxidants since they have a potential to show anti-inflammatory, antiallergic, anticancer and antihemorrhagic properties. They are often found in fruit and vegetables in free and bound form as esters or glycosides. Many epidemiological studies suggest that regular consumption of fruits and vegetables rich in polyphenols may reduce the risk of cancer and cardiovascular diseases.^{1,2} Recent studies have shown that the ancient apple varieties are a rich source of polyphenols.^{3,4} Since polyphenols as antioxidants are able to donate electrons, they are easily oxidized at inert electrodes which enables their detection with electrochemical methods.

The purpose of this study, was to investigate oxidation mechanism of quercetin in three different electrolytes (KCl, NaCl an LiCl) by cyclic and differential pulse voltammetry in order to find optimal electrolyte for the total polyphenol content determination. The results were applied to total polyphenol content determination in apple peel extracts of ancient Croatian apple varieties (Lještarka, Ljetna rebrača, Slavonska srčika, Zimnjara, Adamova zvijezda, wild variety (crabapple)), since those extracts mostly contain quercetin derivatives. Results obtained by differential pulse voltammetry (dpv) were compared to results obtained with spectrophotometric Folin-Ciocalteu (FC) method.

Very high correlation for total polyphenol (TP) content obtained by two methods was observed since the TP_{dpv}/TP_{FC} ratio was around 1 and a correlation coefficient (R^2) for TP_{dpv} vs. TP_{FC} was 0.98. The highest total polyphenol content was found in Slavonska srčika variety.

References:

1. V. L. Singleton, F. H. Kratzer, *J. Agric. Food Chem.* **17** (1969) 497.
2. I. Sensoy, R. T. Rosen, C.T. Ho, M.V. Karwe, *Food Chem.* **99** (2) (2006) 388.
3. P. Iacopini, F. Camangi, A. Stefani, L. Sebastiani, *J. Food Compos. Anal.* **23** (6) (2010) 518.
4. L. Jakobek, R. A. Barron *J. Food Compos. Anal.* **45** (2016) 9.

ELEKTROKEMIJA IMOBILIZIRANE KAPI U KARAKTERIZACIJI ASTAKSANTINA U MORSKIM ORGANIZMIMA

Electrochemistry of immobilized droplets in characterization of astaxanthin in marine organisms

Lara Čižmek, Šebojka Komorsky-Lovrić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Visoko kvalitetni proizvodi morskog porijekla moraju zadovoljiti određene uvjete, uključujući i odgovarajuću boju. Kako morski organizmi ne mogu sintetizirati pigmente, potrebno ih je uključiti u njihovu prehranu prilikom uzgoja. Najčešće korišteni pigmenti su karotenoidi. Čini ih preko 800 prirodno prisutnih pigmenata te osim što osiguravaju boju, imaju važnu ulogu kao zaštita od UV-Vis zračenja, antioksidansi te prekursori vitamina A, a posjeduju i potencijalna antikarcinogena svojstva. Astaksantin spada u grupu karotenoida zvanih ksantofili te posjeduje četrdeset puta jaču antioksidativnu aktivnost nego β -karoten. Jedan je od najzastupljenijih karotenoida u morskim organizmima¹ Alga *Haematococcus pluvialis* je glavni prirodni izvor astaksantina² te je odgovorna za pigmentaciju lososa, škampa i kozica jer im je upravo ona glavni izvor hrane^{1,3}.

Cilj ovog istraživanja bio je elektrokemijski karakterizirati astaksantin u uzorcima morskih organizama. Primijenjena je tehnika imobilizirane kapljice koja se bazira na trofaznom sustavu. Elektrokemijske reakcije koje su ograničene na sustave s tri faze zanimljive su jer obuhvaćaju reakcije prijenosa elektrona i iona⁴. Na taj način omogućila se detekcija lipofilnog astaksantina u vodenom mediju te njegova prisutnost u uzorcima morskih organizama. Određivanju je prethodila ekstrakcija u organskom otapalu koje se ujedno primjenjivalo i kao jedna od faza sustava. Eksperimenti su provedeni na parafinom impregniranoj grafitnoj elektrodi u 0.1 M HClO₄ vodenom elektrolitu primjenjujući pravokutno-valnu voltametriju. Amplituda je bila 50 mV, a korak potencijala 2 mV, a uzorci su analizirani pri frekvenciji od 100 Hz.

Metoda je pokazala dobre rezultate za brzu i jednostavnu detekciju astaksantina u uzorcima morskih organizama te pružila temelj za daljnje istraživanje i direktnu kvantifikaciju astaksantina u uzorcima riba i školjkaša.

Reference:

1. I. Higuera-Ciajara, L. Felix-Valenzuela, F. M. Goycoolea, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **46** (2006) 185–196.
2. A. L. Focsan, S. Pan, L. D. Kispert, *J. Phys. Chem. B* **118** (2014) 2331–2339.
3. R. R. Ambati, S. M. Phang, S. Ravi, R. G. Aswathanarayana, *Mar. Drugs* **12** (2014) 128–152.
4. F. Scholz, Š. Komorsky-Lovrić, M. Lovrić, *Electrochem. Comm.* **2** (2000) 112–118.

AUTHOR INDEX (ALPHABETICALLY)

Čižmek, Lara (<i>lara.cizmek@irb.hr</i>).....	26
Ivanković, Antonio (<i>aivankov@fkit.hr</i>).....	6
Katić, Jozefina (<i>jkatic@fkit.hr</i>).....	21
Kralj, Magdalena (<i>magdalenakralj13@gmail.com</i>).....	15
Ljubek, Gabrijela (<i>gabrijela.slavic@gmail.com</i>).....	13
Medvidović-Kosanović, Martina (<i>mmkosano@rektorat.unios.hr</i>).....	25
Mikić, Dajana (<i>dmikic@fkit.hr</i>).....	5
Poberžnik, Matic (<i>matic.poberznik@ijs.si</i>).....	11
Sopčić, Suzana (<i>sopcic@fkit.hr</i>).....	19
Šekularac, Gavriilo (<i>gavrilo.sekularac@ijs.si</i>).....	9
Šoić, Ivana (<i>soic.ivana@gmail.com</i>).....	22
Tiringer, Urša (<i>ursa.tiringer@ijs.si</i>).....	7
Vrdoljak, Matea (<i>matea@irb.hr</i>).....	17
Vidović, Kristijan (<i>kristijan.vidovic@ki.si</i>).....	23

SPONSORS



International Society of Electrochemistry