

Modifikacija grafitnih elektroda kompozitnim nanomaterijalima

Jurković, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:182:149860>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**

Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ana Jurković

**Modifikacija grafitnih elektroda kompozitnim
nanomaterijalima**

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Neposredna voditeljica: Tatjana Šafarik, mag. educ. chem

Osijek, 2020.

Sažetak

Među različitim potenciodinamičkim elektrokemijskim metodama voltametrijske tehnike su sve zastupljenije. Unutar skupine se ističe ciklička voltametrija koja se, između ostalog, koristi i za proučavanje kompleksnih sustava poput elektroda presvučenih slojem funkcionaliziranih nanočestica te određivanje površine elektrode pomoću Randles-Sevcikove jednadžbe. Zbog linearne promjene potencijala u određenom rasponu te zatim promjene smjera primjene istog na radnu elektrodu, unutar ćelije dolazi do oksidacije i redukcije ciljanih elektroaktivnih vrsta pri čemu se mjeri rezultatna struja. Elektrokemijska ćelija se sastoji od sekundarnog vodiča u koji su uronjene radna, referentna i protuelektroda koje zadovoljavaju određene uvjete. Osim ugljičnih elektroda kao što su elektroda od staklastog ugljika ili mikroelektroda od ugljičnih vlakana, zanimanje su pobudile i elektrode od grafitnih mina. Njihova površina se lako modificira adsorpcijom kompozita grafena i silikatnih nanočestica.

Ključne riječi: ciklička voltametrija, elektroda, adsorpcija, grafen, silikatne nanočestice

Abstract

Among various potentiodynamic electrochemical methods voltammetric techniques are increasingly employed. Cyclic voltammetry is frequently used to investigate complex systems like electrode surface covered with functionalized nanoparticles and calculation of a surface area using Randles-Sevcik equation. Potential of the working electrode in an electrochemical cell is ramped linearly in one and then in the opposite direction which causes oxidation and reduction of electroactive species of interest and current flow that is measured. The electrochemical cell consists of a secondary conductor and a working, reference and counter electrode, all of which have certain characteristics. Even with carbon electrodes like carbon fiber microelectrode and glassy carbon electrode, there is a growing interest in pencil graphite electrodes. Surface area of these electrodes can be easily modified by adsorption of silica/graphene composite.

Keywords: cyclic voltammetry, electrode, adsorption, graphene, silica nanoparticles

Sadržaj

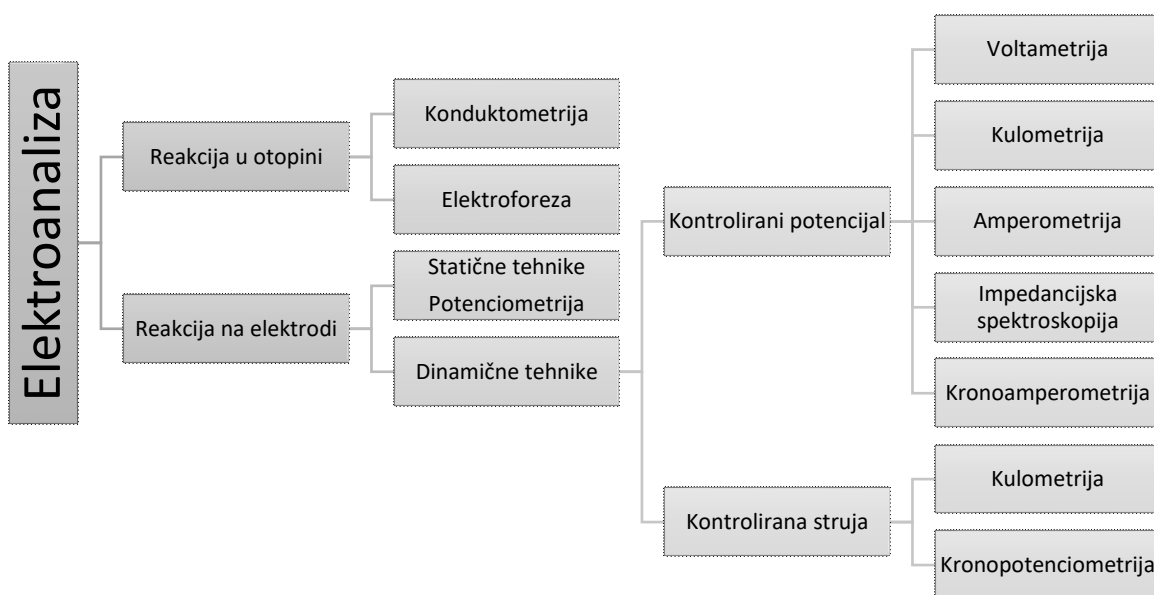
1. Uvod	1
2. Elektrokemijske metode u analitičkoj kemiji	2
2.1. Ciklička voltametrija	3
3. Vrste elektroda i mjernih sustava	6
3.1. Radne elektrode	6
3.2. Referentne elektrode	7
3.3. Protuelektrode	8
3.4. Princip rada potencijostata	9
3.5. Ugljične elektrode	10
3.5.1. Staklasti ugljik	10
3.5.2. Grafit	11
3.5.3. Mikroelektrode od ugljičnih vlakana	13
4. Modifikacija elektroda	15
4.1. Osnovni principi adsorpcije i samouređenja	15
4.1.1. Načini nanošenja modifikatora	17
4.2. Materijali za modifikaciju	18
4.2.1. Grafen	18
4.2.2. Silikatne nanočestice	18
4.2.2.1. Modifikacija silikatnih nanočestica	19
4.2.3. Kompozit grafena i silikatnih nanočestica	20
4.3. Teorijska kalkulacija modifikacije	21
4.4. Modifikacija	24
5. Zaključak	25
6. Literatura	26

1. Uvod

Konstantni razvoj elektroanalitičkih metoda neminovno je povezan sa sve većom upotrebom kemijski modificiranih elektroda koje, u odnosu na konvencionalne elektrode, zadovoljavaju zahtjev za većom selektivnosti, stabilnosti i boljim elektrokatalitičkim svojstvima. Takve elektrode se koriste u fundamentalnim istraživanjima kao što je povezanost različitih mehanizama prijenosa elektrona s kemijskim svojstvima površine elektrode, električne pojave na površini elektrode te protok elektrona u polimerima, kao i za izradu različitih elektrokemijskih senzora i drugih sustava koji se upotrebljavaju za zaštitu od korozije, u pretvorbi i pohrani energije, elektronici itd. Fizikalna i kemijska svojstva se mijenjaju ovisno o vrsti materijala kojom se površina modificira. Stoga se za dobivanje grafitne elektrode koja može izdržati dugotrajna mjerenja u vodenim otopinama, s većom aktivnom površinom te samim time i boljim odzivom koristi kompozit silikatnih nanočestica modificiranih fenilnim skupinama i grafena. Cilj i svrha ovog završnog rada je dati uvid u teorijske osnove cikličke voltametrije i građu elektrokemijske ćelije te svojstva materijala koji se koriste za modifikaciju grafitne elektrode.

2. Elektrokemijske metode u analitičkoj kemiji

Elektrokemijska ćelija je sustav u kojem se odvijaju reakcije izmjene elektrona između elektrode i elektrolita. Ako je elektrokemijska ćelija spojena na vanjski izvor istosmjernje struje, dolazi do trošenja električne energije za odvijanje reakcije te se takvi sustavi svrstavaju u elektrolitičke. U galvanskim se ćelijama, za razliku od elektrolitičkih, kemijska energija spontano pretvara u električnu. Posljedica elektrokemijske reakcije je odzivni signal, odnosno analogna električna (struja, napon, naboj) ili kemijska veličina (masa ili volumen izlučene tvari). Odzivni signal mjeri se na radnoj elektrodi zbog prisutnosti ili promjene određene molekulske vrste (kemijska veličina) ili kao rezultat vanjske pobude na radnu elektrodu (električne veličine, elektromagnetsko zračenje ili promjena temperature) [1]. Za analizu signala odziva u elektrokemijskim reakcijama te dobivanje podataka o analitu služe elektroanalitičke metode. Metode se mogu podijeliti na nekoliko načina, a jedan je prikazan na Slici 1.



Slika 1. Podjela elektroanalitičkih metoda [2]

Kako se elektrokemijska reakcija u ćeliji odvija na dodirnoj površini elektroda-elektrolit, posebno su važne potencijometrijske i potenciostatske tehnike. Potencijometrijske tehnike nazivaju se još i statične metode jer se informacija o analitu dobiva mjerenjem napona koji nastaje između elektroda pri čemu nema prijenosa naboja, odnosno električne struje. Elektrokemijska ravnoteža na površini membrane nije narušena. Referentna elektroda ima

stalni potencijal dok potencijal indikatorske, ion selektivne elektrode, ovisi o koncentraciji analita. Ion selektivne elektrode mjere aktivitet samo točno određenog iona, a najpoznatija je staklena elektroda koja se nalazi u pH metrima. Staklena elektroda je osjetljiva na vodikove ione. Sastoji se od staklene membrane dopirane vodikovim ionima osjetljive na promjenu pH, a djeluje kao slaba kiselina, unutarnje referentne elektrode i unutarnje otopine koja sadrži stalni aktivitet H^+ iona koji se detektiraju [3]. Kada se na vanjskoj strani staklene membrane promijeni koncentracija vodikovih iona staklo se protonira ili deprotonira. Zbog razlike u pH s vanjske i unutrašnje membrane stvara se elektromotorna sila proporcionalna toj razlici. Potenciometrijske metode su vrlo rasprostranjene te se koriste u laboratorijima, industriji, ali i praćenju stanja okoliša [4]. Dinamične metode se dijele na galvanostatske i potenciostatke. Galvanostatskim eksperimentalnim tehnikama mjeri se potencijal radne elektrode kao posljedica struje koju kontrolira galvanostat. Kod potenciostatskih metoda ravnoteža sustava je narušena vanjskim signalom pobude koji potiče prijenos elektrona pa se mjeri resultantna struja koja se dovodi u vezu s aktivitetom elektroaktivne vrste. Tehnike kod kojih se mjeri struja kao odgovor sustava na primijenjeni potencijal nazivaju se voltametrijske tehnike. Zbog različitih oblika i vremenske ovisnost amplitude signala, danas koristimo različite voltametrijske metode. Najčešće primjenjivane su ciklička, diferencijalna pulsna, voltametrija s linearnom promjenom potencijala i *stripping* voltametrija. Za mjerenje je potrebna elektrokemijska ćelija, potenciostat koji nameće potencijal i mjeri resultantnu struju te računalo za kontrolu parametara i prikaz rezultata.

2.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) je vrlo korisna metoda za proučavanje novih, nepoznatih sustava jer se interpretacijom rezultata mogu dobiti kvalitativni i kvantitativni podaci o termodinamici i kinetici reakcija koje se odvijaju na elektrodi, a koji se onda mogu iskoristiti za daljnje proučavanje reakcija. Zahvaljujući velikoj teorijskoj podlozi, moguće je opisati i složene sustave poput elektroda presvučenih slojem funkcionaliziranih nanočestica kao i procese koji se na njima odvijaju [5, 6].

Podaci se dobivaju se na temelju mjerenja jakosti struje odziva kao posljedice polarizacije radne elektrode pod utjecajem primijenjenog potencijala. U voltametriji se mogu koristiti mikroelektrode s površinom manjom od jednog kvadratnog milimetara. Kod cikličke

voltometrije, zbog linearne promjene potencijala, redoks reakcije na radnoj elektrodi se odvijaju s promjenom smjera polarizacije.

Ako se na početku mjerenja u elektrolitu nalaze oksidirane vrste (O) mjerenje započinje s potencijalom na radnoj elektrodi koji je pozitivan u odnosu na formalni potencijal elektroaktivne vrste. Pri negativnom potencijalu dolazi do procesa redukcije O na elektrodi prema jednadžbi (1):



gdje O i R predstavljaju oksidirani i reducirani oblik analita, a z broj izmijenjenih elektrona, te se bilježi mjerljiva katodna struja. U području elektrode opada koncentracija oksidirane vrste, a raste koncentracija R pa se stvaraju koncentracijski gradijent O i R kao funkcija udaljenosti od površine elektrode, zbog kojih dolazi do procesa difuzije. Koncentracije O i R u blizini elektrode mijenjaju se s vremenom prema Nernstovom zakonu prikazanom jednadžbom (2):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(O)^{\nu_O}}{a(R)^{\nu_R}} \quad (2)$$

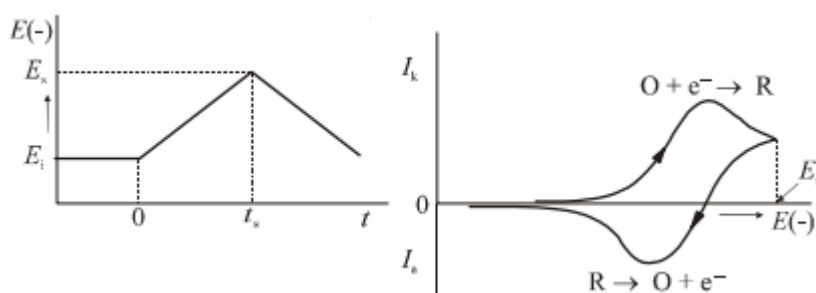
gdje je E elektrodni potencijal redoks-sustava, E^0 standardni elektrodni potencijal redoks-sustava, R univerzalna plinska konstanta, T termodinamička temperatura, F Faradayeva konstanta, z broj elektrona koji se izmjenjuju u redoks-reakciji, $a(O)$ aktivitet oksidiranog oblika, $a(R)$ aktivitet reduciranog oblika, a ν_O i ν_R stehiometrijski koeficijenti oksidiranog i reduciranog oblika.

Kada potencijal postigne dovoljno negativnu vrijednost, dolazi do redukcije svih oksidiranih oblika na površini elektrode i do maksimalnog toka O iz otopine prema elektrodi zbog čega se očitava i maksimalna vrijednost struje na voltamogramu prikazana karakterističnim katodnim vrhom. Katodna struja opada smanjenjem potencijala što je posljedica rasta difuzijskog sloja uz elektrodu koji usporava prijenos O iz otopine na elektrodu. Kada je postignuta određena vrijednost potencijala dolazi do pomaka potencijala u suprotnom, anodnom smjeru. Tada se, još uvijek, odvija proces redukcije jer primijenjeni potencijal nije dovoljno negativan za oksidaciju koja bi dala anodnu struju, a što je vidljivo na Slici 2. Daljnjom primjenom pozitivnog potencijala se pojavljuje anodna struja uslijed oksidacije prethodno reduciranih vrsta s maksimalnom vrijednosti u području formalnog potencijala. Oksidacija je prikazana jednadžbom (3).



Zbog promjena u otopini analognim onima za vrijeme redukcije vrijednost struje opada sve do povratka na početni potencijal. Cikličkim voltamogramom prikazuje se jakost struje kao funkcija primijenjenog napona s karakterističnim strujnim vrhovima i granicama potencijala. Vremenska promjena signala pobude kao i pripadajući signal odziva u cikličkoj voltametriji prikazani su Slikom 2.

O smjeru promjene potencijala ovisi i vrsta elektrokemijske reakcije i oblik cikličkog voltamograma. Ako se u prvom dijelu mjerenja primjenjuje potencijal pozitivan u usporedbi s formalnim, prvo dolazi do oksidacije, a do redukcije nakon promjene smjera, ciklički voltamogram je u tom slučaju rotiran za 180° u odnosu na prikazani.



Slika 2. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji [1]

Vrijednost strujnog vrha i_p u reverzibilnim elektrokemijskim reakcijama ovisi o nekoliko parametara: koncentraciji elektroreduktanda c , zatim o broju izmijenjenih elektrona po čestici z , površini radne elektrode A , difuzijskom koeficijentu D , o brzini promjene v i termodinamičkoj temperaturi T . Navedenu ovisnost opisuje Randles-Sevcikova jednadžba, (4).

$$i = zFAc \left(\frac{zFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad (4)$$

F i R predstavljaju Faradayevu i opću plinsku konstantu. Navedena jednadžba prvenstveno služi za izračunavanje pomaka strujnog vrha s promjenom brzine promjene potencijala, a kod reverzibilnih reakcija ovisnost struje o korijenu brzine je linearna [7]. CV i Randles-Sevcikova jednadžba se koriste kako bi se ispitaio utjecaj modifikatora na samu površinu elektrode, a time i na elektroanalitički signal odziva. Provodi se niz mjerenja struje odziva u ovisnosti o različitim brzinama promjene potencijala te se iz nagiba pravca koji predstavlja grafički prikaz te funkcije za reverzibilne sustave računa površina modificirane elektrode.

3. Vrste elektroda i mjernih sustava

3.1. Radne elektrode

Radne elektrode su elektrode na kojima se događa elektrokemijska reakcija koja se proučava. Potenciostatom se primjenjuje potencijal na radnu elektrodu koji se mjeri u odnosu na referentnu elektrodu. Radna elektroda daje jasan signal i reproducibilne rezultate. Najvažnije obilježje elektrode je elektrokemijska inertnost u području potencijala koji se primjenjuje. Osim toga, pri odabiru elektrode vodi se računa o nekoliko drugih svojstava: elektrokemijskim svojstvima analita, o razini reproducibilnosti, dostupnosti, cijeni, toksičnosti, ali i o kapacitivnoj struji koja teče kroz raspon potencijala koji se primjenjuje [4].

Kada se elektroda i elektrolitna otopina nađu u kontaktu dolazi do preraspodjele elektrona koju uzrokuje razlika potencijala između faza [8]. Zbog suprotno nabijenih slojeva na obje strane granice faza nastaje međufazno područje dvosloja koji se može aproksimirati pločastim kondenzatorom. Kod voltametrijskih mjerenja koja uključuju promjenu potencijala dolazi do promjene kapaciteta kondenzatora i pojave kapacitivne struje koja je rezultat pražnjenja ili punjenja kondenzatora. Za razliku od faradejske struje koja je posljedica oksidacije i redukcije, kapacitivna struja je nepoželjna pojava jer ometa odzivni signal pri čemu se očitava šum te tako pomiče granicu detekcije. Stoga je bitno smanjiti kapacitivnu struju kako bi omjer signal/šum bio što veći, a time i utjecaj kapacitivne struje manji.

S obzirom na to da se redoks reakcija odvija na površini elektrode, vrlo je važno da je površina čista i strogo definirana. Mehaničkim poliranjem čisti se većina elektroda, a čestice se ispiru ultra čistom vodom uz pomoć ultrazvučne kupelji. Ponekad se provode voltametrijska mjerenja kroz veliki raspon potencijala kako bi se uklonile zaostale adsorbirane čestice [2]. Postupak se naziva predtretman elektrode. Materijal od kojeg je načinjena radna elektroda direktno utječe na samu provedbu neke metode i na mjerene rezultate zbog razlike u mehanizmu prijenosa elektrona, prejake ili preslabe adsorpcije, ili jednostavno drugačije reaktivnosti sa supstratom [9]. Danas se najčešće upotrebljavaju elektrode načinjene od plementih metala, ponajprije platina i zlato, kao i živine elektrode te one od ugljika. Uz nabrojane, kemijski modificirane elektrode nalaze svoje mjesto u različitim elektrokemijskim mjerenjima

3.2. Referentne elektrode

S obzirom na činjenicu da voltmetar mjeri razliku potencijala samo između elektronskih vodiča, on se ne može koristiti za mjerenje napona između elektrode i otopine bez korištenja druge elektrode. Kako druga elektroda također ima određeni potencijal u otopini, potrebno je da taj potencijal bude stalan, konstantan. Referentne elektrode imaju stabilan ravnotežni potencijal koji zadržava za vrijeme mjerenja te se koristi za mjerenje potencijala radne elektrode u nekoj otopini, odnosno za reguliranje signala pobude u voltometrijskim mjerenjima [8]. Referentne elektrode se izrađuju iz redoks sustava kojima se kontroliraju aktiviteti reduciranog i oksidiranog oblika u puferiranoj otopini čime se postiže stalnost potencijala elektrode. Postoji nekoliko sustava koji zadržavaju određeni potencijal bez obzira na otapalo, a najčešće korišteni su zasićena kalomelova, Ag/AgCl, i standardna vodikova elektroda.

Standardna vodikova elektroda (SVE) temelji se na redoks sustavu H_2/H^+ i sastoji se od platinirane platinske žice uronjene u otopinu klorovodične kiseline čiji je aktivitet vodikovih iona jednak jedan. Na nju se upuhuje vodik pod standardnim tlakom od 1 bar. Elektrodni potencijal računa se prema Nernstovoj jednadžbi (2), a kako je omjer aktiviteta vodikovih iona jednak jedan, logaritmiranje daje nulu te izjednačava elektrodni potencijal sa standardnim. IUPAC-ovom konvencijom određeno je standardni potencijal SVE pri svim temperaturama i iznosi nula [10]. Zato se SVE koristi za određivanje standardnog redukcijskog elektrodnog potencijala svih elemenata spajanjem u Galvanski članak gdje je ispitivana elektroda katoda, a standardna vodikova anoda. Mjerenjem resultantne elektromotorne sile zapravo se očitava potencijal katode, ispitivane elektrode. Na taj način dobije se niz redoks parova u određenom otapalu poredanih po vrijednosti elektrodnih potencijala koji direktno pokazuju reaktivnost metala, njihovu tendenciju oksidaciji, i pojavnost alkalijskih metala u prirodi samo u spojevima.

Zasićena kalomelova elektroda se sastoji od Hg/Hg_2^{2+} redoks sustava, a priređuje se prekrivanjem određene mase žive s kalomel pastom – teško topljiv živin(I) klorid sa živom i zasićenom otopinom kalijeveg klorida. KCl kojim se puni elektroda stoji iznad kalomela kako bi se zasitila tom soli, a električni kontakt sa živom čini platinska žica utaljena u staklo [8]. Elektroda ima konstantni potencijal zahvaljujući stalnoj koncentraciji kloridnih iona o kojima ovisi koncentracija živinih(I) kationa preko konstante produkta topljivosti. Potencijal

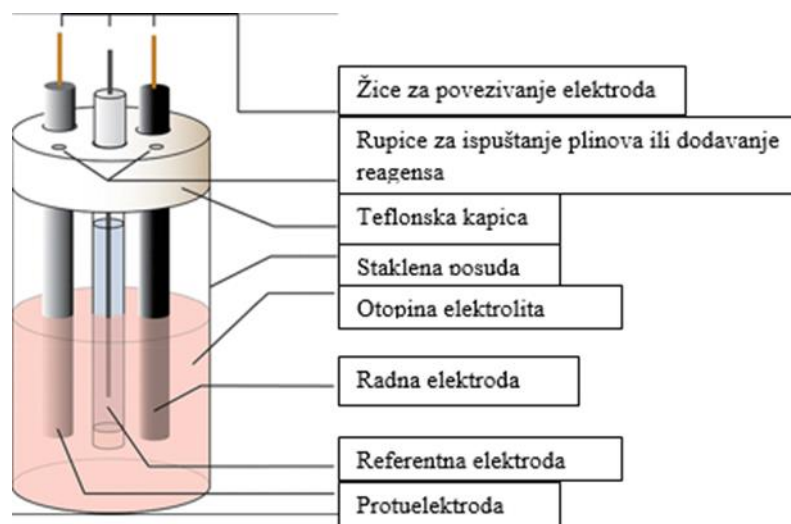
elektrode ovisi o temperaturi i koncentraciji KCl-a, a pri 25°C potencijal zasićene kalomelove elektrode prema SVE iznosi +0,242V [1].

Elektrodu Ag/AgCl čini srebrna žica čiju je površinu, anodnom polarizacijom u kloridnoj otopini, presvukao sloj teško topljivog AgCl-a. Potencijal elektrode ovisi o koncentraciji Ag^+ , a koji ovise o koncentraciji kloridnih iona. Najčešće se koristi elektroda u zasićenoj otopini KCl-a čiji elektrodni potencijal iznosi +0,197V pri 25° u odnosu na SVE. Temperaturni koeficijent manji je od kalomelove elektrode. To znači da se topljivost AgCl-a manje mijenja s promjenom temperature, a time i potencijal jer on direktno ovisi o koncentraciji iona u otopini.

3.3. Protuelektrode

Uloga protuelektrode je da zatvori strujni krug koji nastaje kao rezultat primjene potencijala koji uzrokuje redukciju ili oksidaciju elektroaktivne vrste na radnoj elektrodi. Njezina površina mora biti veća od površine radne elektrode kako reakcije koje se na njoj odvijaju ne bi utjecale ne one na radnoj, pa se kao protuelektrode često koriste žica ili disk od platine, a dostupne su i one ugljikove [11]. Također, protuelektroda mora biti inertna jer, kada se na njoj događa oksidacija, može doći do stvaranja neželjenih nusprodukata pa se ponekad fizički odvajaju od ostatka sustava [7]. Kada se na radnoj elektrodi odvija oksidacija, na protuelektrodi se događa redukcija i obratno. U dvoelektrodnim sustavima referentna elektroda ima i ulogu protuelektrode, ali se, u pravilu, struja elektrolize ne provodi kroz referentnu, nego se uvodi treća, protuelektroda.

Elektrode su uronjene u elektrolit koji može biti talina, otopina ili krutina, a jedan takav sustav prikazan je Slikom 3.

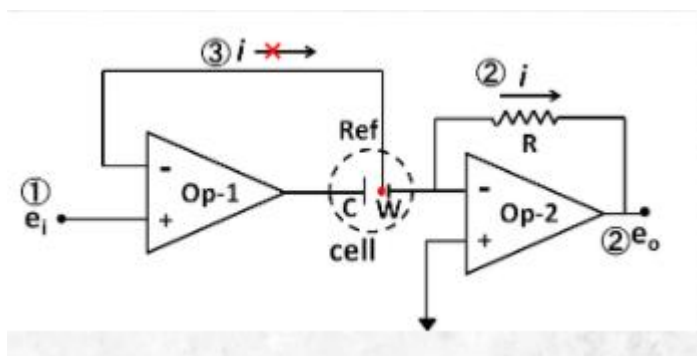


Slika 3. Troelektrodni elektrolitički sustav [5]

3.4. Princip rada potencioštata

Potencioštat je uređaj koji se koristi u elektrokemijskim mjerenjima za polarizaciju elektroda. Upoznavanjem principa rada potencioštata korisno je za razlikovanje radne i protuelektrode. U potencioštatu se koriste operacijska pojačala koja su na Slici 4. prikazana trokutom sa + i – ulaznim i samo jednim izlaznim polom. Osnovna svojstva operacijskih pojačala su uvećanje istosmjerne struje, velika ulazna i niska izlazna impedancija i veliki stupanj pojačavanja signala. Na osnovi povratne informacije s ulaznog signala, moguće je provoditi razne kalkulacije (npr. zbrajanje, oduzimanje, deriviranje, integriranje i ostale) na temelju kojeg se postavlja vrijednost izlaznog signala. Struja ne prolazi kroz operacijsko pojačalo zbog velike impedancije na ulasku te se dva ulazna terminala nalaze na istom potencijalu, odnosno napon između njih jednak je nuli. Zbog toga se potencioštat sastoji od barem dva operacijska pojačala. Na Slici 4. je shematski prikazan strujni krug u potencioštatu. Isprekidanim krugom je označena elektrokemijska ćelija gdje su *W*, *C* i *Ref* oznake za radnu, protuelektrodu i referentnu elektrodu. Osnovna funkcija potencioštata je regulacija potencijala na radnoj elektrodi u odnosu na referentnu, mjerenje struje koja protječe kroz radnu elektrodu i sprječavanje prolaska struje kroz referentnu. Prvo potencioštat primjenjuje potencijal e na oba ulaza u pojačalu 1, *Op-1*, pa je i potencijal na referentnoj elektrodi jednak tome potencijalu. S druge strane radna elektroda je uzemljena na + polu, ali su potencijali na + i – ulaznom polu jednaki. Ta pojava se naziva prividno uzemljenje. Zapravo, radna elektroda se nalazi na jednakom potencijalu kao i referentna elektroda, ali suprotnog predznaka, $-e$. Zbog toga je moguća kontrola potencijala na radnoj

elektrodi u odnosu na referentnu. Druga funkcija je davanje potencijala e_0 koji je proporcionalan struji i koja teče kroz radnu elektrodu na drugom operacijskom pojačalu, $Op-2$, pa se na temelju tog potencijala zaključuje o struji koja teče kroz radnu elektrodu. Referentna elektroda je povezana na negativni ulazni pol operacijskog pojačala 1, $Op-1$. Zato što je otpor na ulasku u operacijskom pojačalu izuzetno velik, nema protjecanja struje kroz referentnu elektrodu. Zbog svega je navedenog moguće zaključiti zašto su radna i protuelektroda priključene u strujni krug na različitim mjestima u potenciostatu.



Slika 4. Shematski prikaz potenciostata [12]

3.5. Ugljične elektrode

3.5.1. Staklasti ugljik

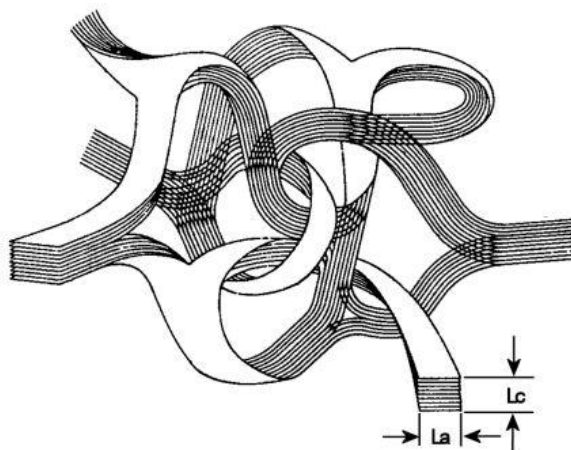
Elektroda od staklastog ugljika (*Glassy carbon electrode, GCE*) je jedna od najkorištenijih elektroda u elektroanalitičkim istraživanjima upravo zbog svojih fizikalnih i kemijskih svojstava kao što su kemijska inertnost, veliki raspon potencijala, niska permeabilnost za plinove i tekućine zbog malih pora, spora oksidacija same elektrode pri povišenim temperaturama i relativno reproducibilni rezultati [13].

Staklasti ugljik se dobiva kontroliranim zagrijavanjem fenol-formaldehidne smole u inertnoj atmosferi između 300 i 1200°C kako bi se procesom karbonizacije eliminirali atomi kisika, dušika i vodika iz same strukture. Pri tome se dobiva materijal građen od tankih zamršenih vrpce poprečno povezanih pločica poput grafita koje čini sp^2 hibridizirani ugljik u aromatskim prstenovima [14]. S obzirom na to da je dobiveni materijal velike gustoće i malih pora, impregnacija nije potrebna, ali se vrši poliranje površine s aluminijskim česticama da bi se uklonila površinska onečišćenja i time osigurala aktivirana i reproducibilna GCE s

povećanom analitičkom učinkovitošću i bržim prijenosom elektrona [4, 15]. Osim mehanički, površinu elektrode je moguće obraditi i elektrokemijski, toplinski, laserski ili kemijski.

Strukturni prikaz staklastog ugljika prikazan je na Slici 5.

Površina GCE se može lako modificirati, a elektrode se najčešće koriste u voltametrijskim i potenciometrijskim mjerenjima.



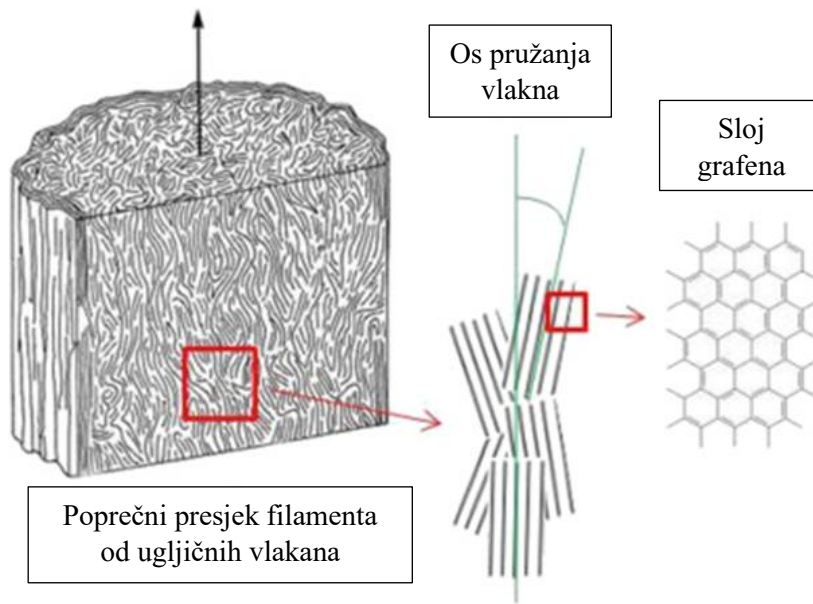
Slika 5. Struktura staklastog ugljika [16]

3.5.2. Grafit

Grafit je alotropska modifikacija ugljika koja se sastoji od slojeva ugljikovih atoma međusobno povezanih u niz šesteročlanih prstenova u ravnini, odnosno slojeva grafena. Atomi ugljika imaju po četiri valentna elektrona koji su raspoređeni u tri sp^2 hibridizirane orbitale i jednu p orbitalu u svakom atomu. Sp^2 orbitale pojedinog ugljika preklapaju se s tri susjedne sp^2 orbitale formirajući tri čvrste σ -veze koje povezuju atome u dvodimenzionalne mreže pravilnih šesterokuta što za rezultat ima visoku temperaturu sublimacije. Preostale p orbitale svakog ugljika se preklapaju ispod i iznad ravnine pri čemu nastaje slaba π -veza koju čini oblak delokaliziranih elektrona zbog čega se ukupna energija sustava snižava, stabilizira rezonancijom. Sustav je ujedno i konjugiran te grafit ima dobru električnu i termičku provodnost u smjeru pružanja slojeva. Povezivanje oblaka delokaliziranih elektrona između dva sloja naziva se π - π slaganje, a uz to se pojavljuju i Van der Waalsove sile. Kako su sile u okomitom smjeru slabe, grafit je krhak jer se slojevi mogu relativno lako pomicati, a veze kidati što je vidljivo u ostavljanju masnog traga na papiru s grafitnim

olovkama. Dobra termička i električna vodljivost, dostupnost, nizak temperaturni koeficijent koji omogućuje zadržavanje geometrije elektrode i kemijska inertnost su tražena svojstva kod izrade elektroda, a koje grafit posjeduje [17]. U zadnje se vrijeme za potrebe elektroanalitičkih mjerenja, među različitim vrstama ugljičnih elektroda koristi i elektroda od grafitne mine (*Pencil graphite electrode*, PGE). Grafitne olovke su kompozit grafita (~65%) i gline (~30%) u organskom ili anorganskom matriksu kao što je smola, vosak ili polimeri [18]. Mine se međusobno razlikuju prema tvrdoći (H) i tragu kojeg ostavljaju (B), gdje je 9H najtvrđa, a 8B ostavlja najdeblji trag. Tvrde olovke, H, imaju veći udio gline, dok B olovke imaju više grafita i ostavljaju tamne, masne tragove. HB olovke imaju podjednake udjele gline i grafita [19]. Mine za tehničke olovke se također koriste kao elektrode u analitičkoj kemiji zbog visoke kvalitete, malih količina metalnih nečistoća te ostalih elektrokemijskih svojstava koje odlikuju ugljične elektrode. Elektroda je ispitivana voltametrijskim tehnikama s različitim analitima te je dala reproducibilne rezultate na elektrodama različitih proizvođača zbog visoke kontrole proizvodnje, s dobro definiranim pikovima, a pokazuje visoku osjetljivost, nisku pozadinsku struju zbog gline i polimera kao i lakoću obrade površine na kojoj je moguća adsorpcija [20, 21]. Upravo različiti udjeli gline u olovkama uzrokuju različite voltametrijske signale jer je pokazano da olovke različite tvrdoće imaju drugačija kemijska i strukturna svojstva [22]. HB olovke pokazuju jednaku brzinu transfera elektrona kao i GCE [23]. Elektroda ima veliku specifičnu površinu zbog porozne strukture koju uzrokuje glina te se time omogućuje analiza niskih koncentracija analita. U usporedbi s drugim elektrodama, površina elektrode od grafitne mine se obnavlja mehaničkim uklanjanjem „iskorištene“ površine nakon mjerenja, dok se kod npr. GCE na površinu elektrode mogu vezati analiti iz prethodnih eksperimenata što zahtjeva čišćenje elektrode prije svakog sljedećeg mjerenja. PGE je stabilna, jeftina, niskotoksična, a elektrokemijska priprema elektrode je brža, jednostavnija i jeftinija. Površina se može lako modificirati ovisno o analitu, gdje modifikator služi kao elektrokemijski senzor te se stoga široko primjenjuje u različitim analizama i istraživanju okoliša za kvantifikaciju organskih i anorganskih zagađivača poput pesticida, lijekova, metala...[24].

Zbog poroznosti grafitnih elektroda kod dugotrajnih mjerenja dolazi do nakupljanja vlage koja negativno utječe na strukturu elektrode i proces prijenosa elektrona stoga je potrebna modifikacija.



Slika 7. Poprečni presjek ugljičnog vlakna [31]

4. Modifikacija elektroda

4.1. Osnovni principi adsorpcije i samouređenja

Adsorpcija je proces nakupljanja, tj. koncentriranja čestica iz otopine ili plina (adsorbat) uz površinu neke čvrste tvari, adsorbensa, pri čemu se koncentracija adsorbata u otopini smanjuje. Moguć je i suprotan proces, desorpcija. Javlja se kao rezultat privlačnih sila između adsorbensa i adsorbata, a ovisno o silama koje pokreću proces, dijeli se na kemisorpciju i fizisorpciju. Kod kemisorpcije dolazi do formiranja kemijske veze između molekula adsorbata i površinskih molekula adsorbensa što dovodi do oslobađanja topline koja je dva do tri puta veća od energije isparavanja. Proces je visoko specifičan, može biti dugotrajan i ireverzibilan i odvija se dok površinu adsorbensa ne prekrije jedan sloj adsorbata [32]. Fizikalnu adsorpciju uzrokuju intermolekularne sile, dakle Van der Waalsove koje su sveprisutne i elektrostatske koje su bitne kod ionskih adsorbensa poput zeolita. Fizisorpcija je najčešće nespecifična, brza i reverzibilna, a moguće je stvaranje više slojeva adsorbata na površini adsorbensa. Nema dijeljenja elektrona kao kod kemisorpcije, ali je moguća polarizacija molekula adsorbata. Kao adsorbensi se najčešće upotrebljavaju zeoliti, aktivni ugljen, silikagel i sl. jer imaju poroznu strukturu zbog čega imaju veliku aktivnu specifičnu površinu, veću od geometrijske, pa adsorbiraju više tvari.

Proces je egzoterman i pogoduju mu niže temperature, a objašnjava se smanjenjem površinske energije adsorbensa. Slično kao kod površinske napetosti, atomi koji se nalaze na površini nisu u potpunosti okruženi susjednim atomima adsorbensa zbog čega imaju manje uspostavljenih kemijskih veza i veću površinsku energiju pa mogu privući molekule adsorbata. Do neke mjere, sve krutine imaju svojstvo da se na njihovu površinu adsorbiraju druge tvari, ali za neke tvari imaju veći afinitet pa će njihova koncentracija na površini adsorbensa biti veća. To se svojstvo iskorištava za uklanjanje mirisa i okusa pitke vode, uklanjanje obojenih tvari iz nafte i biljnog ulja i vode iz goriva, frakcioniranje lakih ugljikovodika ili pak za regeneraciju vrijednih organskih otapala [33].

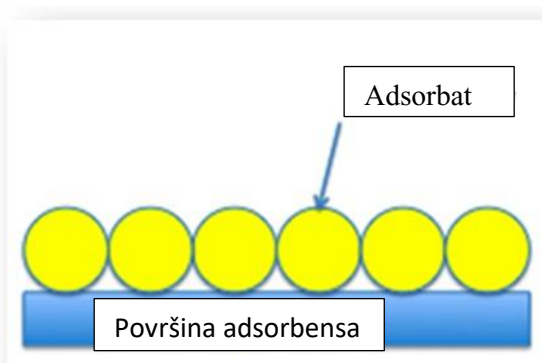
Adsorpcija se uobičajeno opisuje s adsorpciskim izotermama koje povezuju količinu adsorbata na adsorbensu s njegovim tlakom, za plinove, ili koncentracijom, za otopine, pri nekoj konstantnoj temperaturi. Nekoliko modela opisuje proces, a najpoznatije su Freundlichova, Langmuirova i BET izoterme.

Količina adsorbirane tvari ovisi o nekoliko faktora:

- Površina i priroda adsorbensa,
- Veličina, struktura i oblik molekula tvari koju adsorbira i
- pH vrijednost i temperatura

Adsorbensi koji imaju nepravilnu, hrapavu površinu s porama imaju veću specifičnu površinu i mogu adsorbirati više tvari. Isto tako, više se adsorbiraju tvari koje imaju veću molekulsku masu jer su tada i Van der Waalsove sile jače, kao i kod većeg broja funkcionalnih skupina, prisutnosti dvostruke veze ili halogenih elemenata ili polarnih molekula. Pogodna pH vrijednost ovisi o prirodi adsorbensa i adsorbata, odnosno njihovim pK vrijednostima. Što se tiče topljivosti, ako je tvar slabo topljiva u nekom otapalu, veća je vjerojatnost da će se adsorbirati. Kako je adsorpcija egzoterman proces, niža temperatura favorizira napredni proces.

Nanočestice nanešene jednom od metoda se adsorbiraju na površinu elektrode. Kod modifikacije grafitne elektrode sa silikatnim nanočesticama obloženim grafenom dolazi do interakcija π -elektronskih sustava pri čemu nastaje sekundarna kemijska veza. Ovakvim načinom modifikacije površina elektrode prekrivena je monoslojem adsorbata koji je čvrsto i, u idealnom slučaju, ireverzibilno vezan. Uz pretpostavljeni monosloj prema Langmuirskoj teoriji (Slika 8.) jednostavno je izračunati količinu čestica potrebnih za prekrivanje cijele površine.



Slika 8. Monosloj adsorbata na površini adsorbensa [34]

4.1.1. Načini nanošenja modifikatora

Nanočestice se na površinu elektrode nanose na nekoliko načina. *Coating* metode su najčešće korištene jer ne zahtijevaju nikakvu kompleksnu instrumentaciju. Na ovakav način je moguća modifikacija elektroda s materijalima koji su topljivi ili ravnomjerno raspršeni u otapalu.

Drop casting metoda se najčešće koristi za nanošenje nanočestica na elektrodu u proizvodnji biosenzora. Sam postupak je vrlo jednostavan i lagan, ali je potrebno voditi računa o kemiji otapala, nanočestica i same elektrode. To je kod nanokompozita jedan od najčešćih problema. Nanomaterijal u otapalu mora biti ravnomjerno raspršen i tvoriti homogenu suspenziju bez aglomerata. Zato je potrebno odabrati materijal, u ovom slučaju grafen, koji djeluje kao veza između modificiranih silikatnih nanočestica i otapala. Uz to, grafen se dobro adsorbira na površinu grafita jer je njegova osnovna građevna jedinica. Osim toga, potrebno je da energija veze između samih čestica nanokompozita u nekom otapalu bude veća od energije veze sa otapalom ili površinom elektrode kako bi se spriječilo stvaranje aglomerata. Treba uzeti u obzir i optimizaciju parametara kao što su temperatura na koju se zagrijava, omjer silikatnih nanočestica i grafena, način miješanja i homogenost suspenzije kako bi se dobila ravnomjerno presvučena elektroda [35].

Određeni volumen suspenzije pipetom se prenosi na prethodno očišćenu površinu elektrode te zagrijavanjem otapalo ispari.

Uz *drop casting*, u skupinu *coating* metoda se svrstavaju i *dip coating* gdje se elektroda uranja u suspenziju na određeno vrijeme te se povoljnom brzinom izvlači te *spin* i *blade coating* metode. *Spin coating* se koristi za nanošenje polimera na elektrodu koja rotira te se pod utjecajem centrifugalne sile uklanja višak otapala te se tako regulira debljina sloja, viskoznost, homogenost površine... *Blade coating* se upotrebljava za ravnomjerno nanošenje sloja materijala željene debljine na velike površine uz pomoć pokretne oštrice koja uklanja višak suspenzije.

4.2. Materijali za modifikaciju

4.2.1. Grafen

Grafen je dvodimenzionalna nanostruktura sp^2 hibridiziranih C atoma povezanih σ - i π -vezama u niz šesteročlanih prstenova, odnosno monosloj grafita (Slika 6.). Osnovna je građevna jedinica fulerena, ugljikovih nanocjevčica i grafita kojeg čini minimalno osam slojeva grafena [36]. Smatra se najčvršćim poznatim materijalom, unatoč maloj gustoći, jer se jake, ali elastične sigma veze opiru deformacijama pod utjecajem vanjskih sila. Zbog postojanja π sustava i grafen je krut materijal, velike termičke i električne provodnosti, nepropustan za plinove i proziran [37]. Grafen se smatra najtanjim materijalom, debljine samo jednog atoma ugljika i samim time materijalom koji ima najveću specifičnu površinu, čak $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ dok je površina grafita samo $10 \text{ m}^2/\text{g}$ [38]. U toj činjenici leži i prednost grafena nad ostalim materijalima za izradu elektroda jer se povećanjem površine pojačava električni signal.

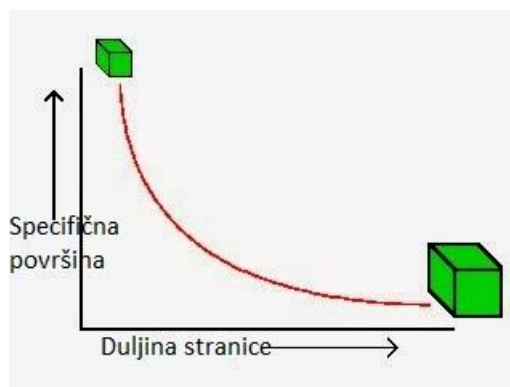
4.2.2. Silikatne nanočestice

Nanočestice se definiraju kao čestice čije su dimenzije reda veličine do 100 nm zbog kojih imaju jedinstvena kemijska i fizikalna svojstva kao što je izrazita kemijska reaktivnost, biokompatibilnost, velika specifična površina, optička aktivnost i čvrstoća.. Zbog toga nalaze primjenu u najrazličitijim područjima, od biotehnologije i medicine do elektronike i izrade nanomaterijala. Svojstva materijala izgrađenog od nanočestica razlikuju se od svojstava materijala koji je izgrađen od istih čestica koje nisu u nano skali [39]. Posljednjih godina značajno je porasla upotreba silikatnih nanočestica [40].

Silikatne nanočestice (*Silica nanoparticles*, SNP), kao i većinu silikata, čini središnji atoma silicija koordiniran s četiri atoma kisika dajući tetraedarski anion SiO_4^{4-} koji čini osnovnu strukturu. Sintetiziraju se Stöberovom metodom iz alkoholnih otopina silicijevih alkoksida uz amonijak kao katalizator što omogućuje nastanak čestica između 50 nm i 1 μm u promjeru, a prema veličini pora koje ovise o uvjetima reakcije, dijele se na nanoporozne i mezoporozne [41, 42]. Nakon pripreme drže se u polarnim otapalima, voda, etanol, gdje su dobro dispergirane. Zbog obilježja kao što su jednostavna i jeftina sinteza,

biokompatibilnost, niskotoksičnost, termička stabilnost, kontrolirana veličina čestice kao i volumen pora te izrazito hidrofilni karakter koriste se kao nosači lijekova, adsorbensi, katalizatori itd. Velika specifična površina se vrlo lako modificira silanima s različitim funkcionalnim skupinama kako bi se povećala selektivnost, stabilnost, kompatibilnost s otapalom ili da bi se dobilo neko drugo svojstvo ovisno o primjeni. Prilikom izrade kompozita za modifikaciju elektroda se koristi u kombinaciji s materijalom koji posjeduje iznimna električna i magnetska svojstva, poput grafena, jer tek onda svojstva silikatnih nanočestica dolaze do izražaja. Pri tome se materijal može smjestiti u pore SNP-a ili vezati na površinu nanočestice. Površinu nanočestice tada je potrebno modificirati funkcionalnim grupama koje omogućuju vezanje materijala [43].

Smanjenjem veličine silikatnih nanočestica povećava se specifična površina (Slika 9.) Nanošenjem silikatnih nanočestica na površinu elektroda povećava se njena površina zbog velike specifične površine nanesenih nanočestica. Prema Randles-Sevcikovoj jednadžbi povećanje struje je proporcionalno površini elektrode pa se povećanjem površine očekuje i povećanje struje.

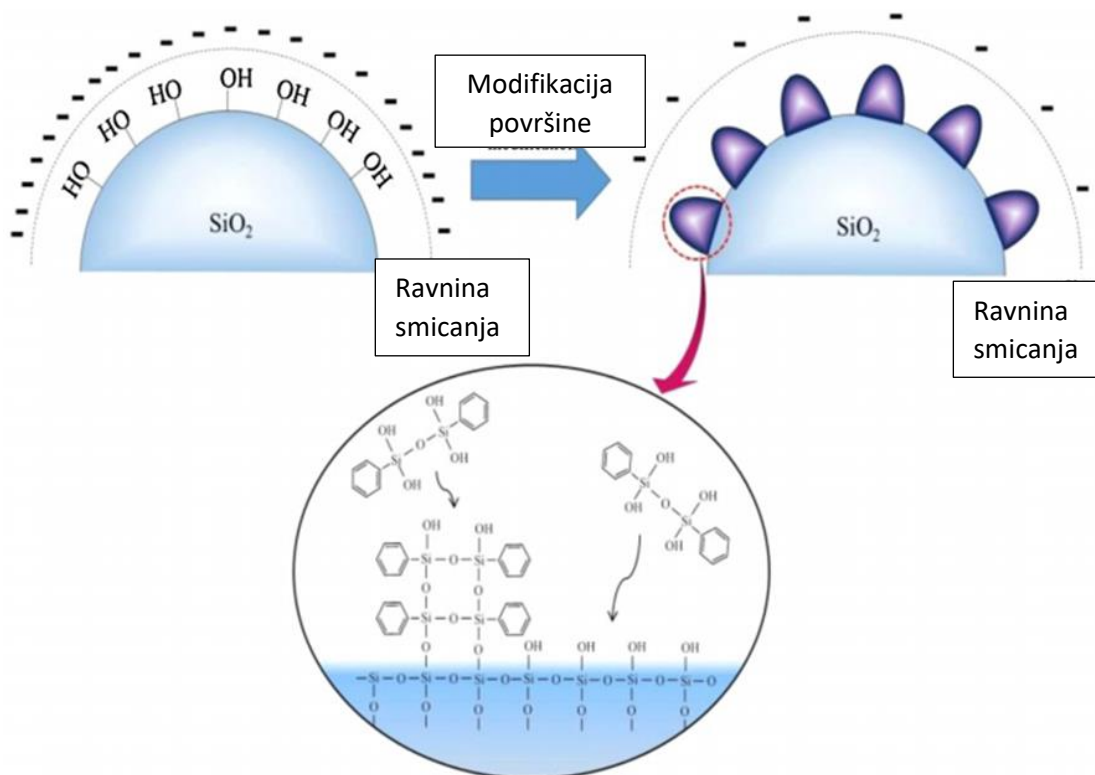


Slika 9. Ovisnost specifične površine o duljini stranice

4.2.2.1. Modifikacija silikatnih nanočestica

Za izradu silika-grafen kompozita i postizanje elektrode velike hidrofobnosti potrebno je dobiti hidrofobnu nanočesticu na koju se grafen preferirano adsorbira. Modifikacija je provedena s fenil-trimetoksisilanom (PTMS) sol-gel reakcijom. Hidroksilna skupina silana je zamijenjena fenilnom čime raste hidrofobnost i afinitet prema vezanju organskih molekula. Fenilne skupine na površini silikata se međusobno ne vežu vodikovim vezama kao hidroksilne skupine pa se tendencija agregaciji u organskim otapalima kao što je butil acetat smanjuje, a povećava disperzija. Slikom 10. je shematski prikazana modifikacija

površine silikatne nanočestice fenil-trimetoksisilanom. Kang i suradnici zaključuju da na površini ne nastaje monosloj PTMS-a, već povezani u dimere stvaraju višeslojnu strukturu koja se preko hidroksilnih skupina vežu na silikatnu nanočesticu, a pri tom se povećava hrapavost površine i smanjuje količina negativnog naboja [44].



Slika 10. Modifikacija površine silikatne nanočestice [44]

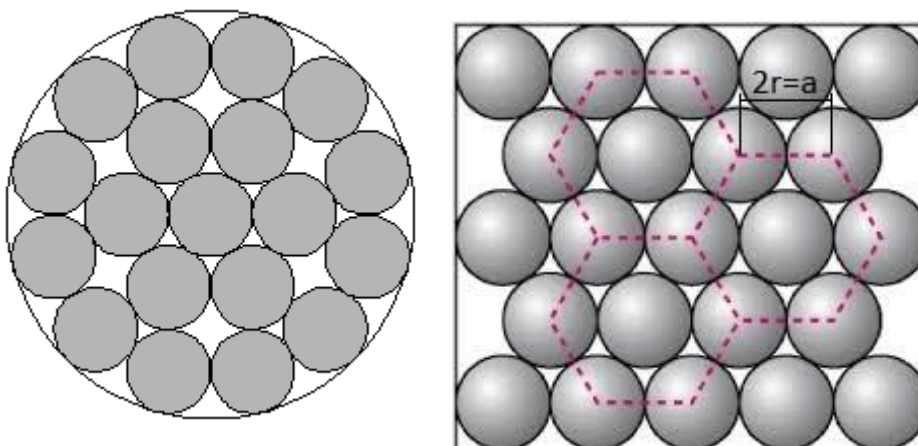
4.2.3. Kompozit grafena i silikatnih nanočestica

Kombinacijom silikatnih nanočestica koje imaju slabu električnu vodljivost i grafena s iznimnim električnim i kemijskim svojstvima dolazi do sinergističkog učinka i poboljšanja električnih i fotoelektričnih svojstava što je vrlo brzo našlo primjenu u području energetike gdje se nanokompozit koristi u solarnim ćelijama, litijevim baterijama i u fotokatalizi [45]. Također, elektroda staklastog ugljika modificirana kompozitom grafen oksida i silikatnih nanočestica pokazala se kao dobar senzor za detekciju antioksidansa [46]. Stoga se silika-grafen kompozit koristi za modifikaciju grafitne elektrode u ovom radu.

Kompozit se dobiva miješanjem suspenzija modificiranih silikatnih nanočestica i grafena u butil acetatu.

4.3. Teorijska kalkulacija modifikacije

Kao osnovu za teorijsku kalkulaciju količine nanočestica potrebne za pokrivanje površine elektrode monoslojem, pretpostavit ćemo da će se čestice smjestiti na površini po principu heksagonalno zatvorenog pakiranja (*Hexagonal close packing, HCP*) (Slika 11.).



Slika 11. Jednostavni prikaz površine modificirane elektrode [47]

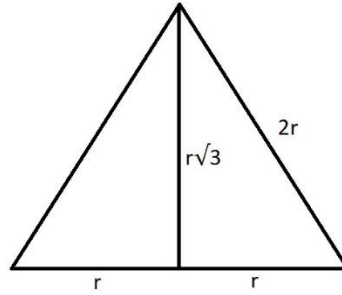
Kod heksagonalno zatvorenog pakiranja svaka nanočestica je u doticaju sa susjednih 6 tvoreći tako heksagon kojem će vrhovi biti u središtu nanočestice. Duljina stranice heksagona a je jednaka promjeru nanočestice kao što je prikazano na Slici 11. desno. Za pokrivanje površine jednog takvog heksagona potrebno je 3 nanočestice: 1 u sredini i trećina svake od 6 susjednih nanočestica.

$$N(\text{nanočestica, heksagon}) = 1 + 6 * \frac{1}{3} = 3 \quad (5)$$

Da bi izračunali koliko je nanočestica potrebno za pokrivanje površine elektrode monoslojem nanočestica potrebno je izračunati površinu jednog heksagona te površinu elektrode podijeliti površinom heksagona.

$$N(\text{heksagon, elektroda}) = \frac{A(\text{elektroda})}{A(\text{heksagon})} \quad (6)$$

Površinu heksagona je moguće izračunati ako heksagon podijelimo na 6 jednakih karakterističnih trokuta prikazanih na Slici 12.



Slika 12. Karakteristični trokut na koji možemo podijeliti heksagon

Stranica karakterističnog trokuta je jednaka stranici heksagona a , odnosno promjeru nanočestica $2r$. Površina trokuta iznosi:

$$A = \frac{1}{2} * \text{stranica} * \text{visina na stranicu} \quad (7)$$

Visina stranice može se izračunati Pitagorinim poučkom:

$$\text{Visina na stranicu} = \sqrt{(2r)^2 - r^2} = r\sqrt{3} \quad (8)$$

Pa površina karakterističnog trokuta iznosi:

$$A(\text{karakteristični trokut}) = \frac{1}{2} * 2r * r\sqrt{3} = r^2\sqrt{3} \quad (9)$$

Površina heksagona:

$$A(\text{heksagon}) = 6 * A(\text{karakteristični trokut}) = 6 * r^2\sqrt{3} \quad (10)$$

Za nanočestice promjera 50 nm površina heksagona iznosi:

$$A(\text{heksagon}) = 6 * (25 * 10^{-9}m)^2 * \sqrt{3} = 6,495 * 10^{-15} m^2 \quad (11)$$

Promjer elektrode iznosi 3,15 mm, a površina elektrode je:

$$A(\text{elektroda}) = \pi r^2 = 7,79 * 10^{-6}m^2 \quad (12)$$

Broj potrebnih heksagona da se pokrije površina elektrode:

$$N(\text{heksagon}) = \frac{A(\text{elektroda})}{A(\text{heksagon})} = \frac{7,79 * 10^{-6}}{6,495 * 10^{-15}} = 1,199 * 10^9 \quad (13)$$

Broj silikatnih nanočestica potreban da se pokrije površina elektrode:

$$N(\text{nanočestica}) = 3,999 * 10^8 * 3 = 3,599 * 10^9 \quad (14)$$

Budući da se površina elektrode modificira *drop casting* metodom moguće je izračunati masenu koncentraciju suspenzije za dani volumen koji se nanosi na elektrodu. Da bi izračunali masu nanočestica koju je potrebno dodati za stvaranje monosloja, potrebno je izračunati masu jedne nanočestice iz poznate gustoće silikatnih nanočestica koja iznosi 2,2 g/ml i volumena nanočestica koji možemo izračunati iz promjera nanočestica.

$$m(\text{nanočestica}) = \rho * V = \rho * \frac{4}{3} * r^3 * \pi = 1,4398 * 10^{-16} g \quad (15)$$

Pa masa monosloja iznosi:

$$m(\text{monosloj}) = m(\text{čestice}) * \text{broj nanočestica} = 1,4398 * 10^{-16} * 3,599 * 10^9 = 5,183 * 10^{-7} g \quad (16)$$

Poznato je da je specifična površina grafena 2630 m²/g. Za pokrivanje površine silikatnih nanočestica dostupna je samo jedna strana grafena što nam daje dostupnu površinu od 1315 m²/g. Iz navedenih podataka možemo izračunati masu grafena potrebnu za modifikaciju jedne nanočestice.

$$m = \frac{\text{Površina nanočestice}}{\text{specifična površina elektrode}} = \frac{4r^2\pi}{p} = \frac{7,8539*10^{-15}}{1315} = 5,972 * 10^{-18} g/\text{nanočestici} \quad (17)$$

A masa grafena potrebna za modifikaciju monosloja nanočestica je:

$$m(\text{grafen}) = 5,972 * 10^{-18} * 3,599 * 10^9 = 2,149 * 10^{-8} g \quad (18)$$

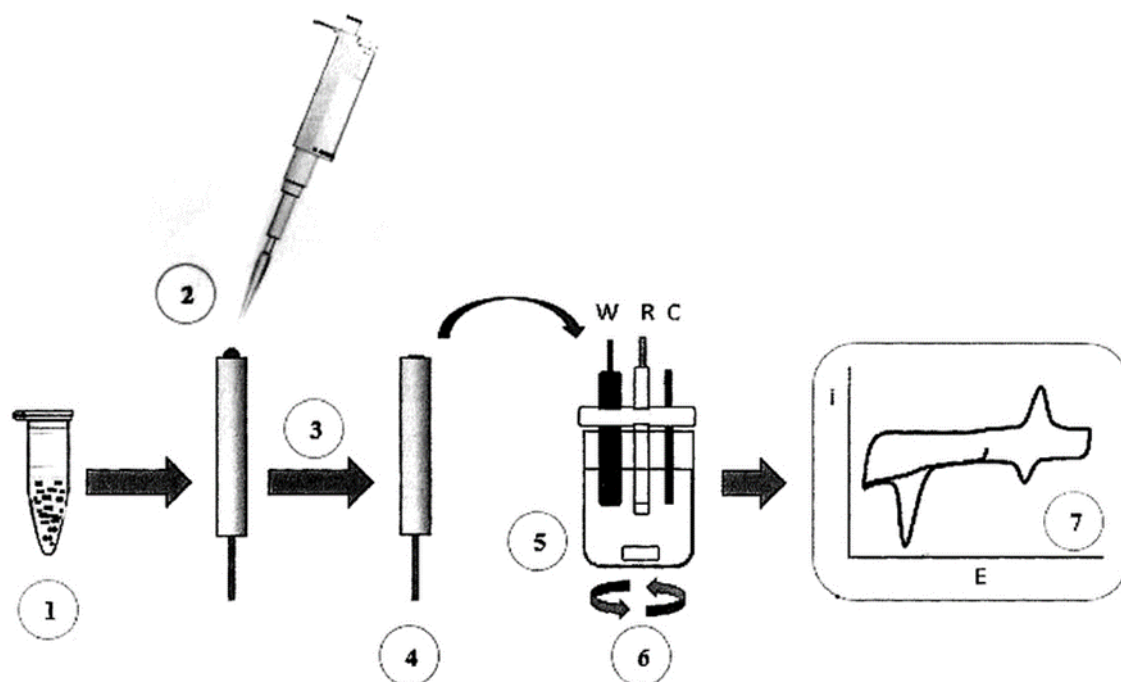
Elektroda se modificira *drop casting* metodom nanošenjem 1 μL suspenzije na površinu elektrode. Masena koncentracija suspenzije za modifikaciju elektrode treba biti:

$$\gamma(\text{nanočestice}) = \frac{5,183*10^{-7}g}{1*10^{-3}ml} = 5,183 * 10^{-4} g/ml \quad (19)$$

$$\gamma(\text{grafen}) = \frac{2,149*10^{-8}g}{1*10^{-3}ml} = 2,149 * 10^{-5} g/ml \quad (20)$$

4.4. Modifikacija

Modifikacija se provodi *drop casting* metodom tako da se pipetom na površinu elektrode prenese određeni volumen kompozita te se elektroda stavi u električnu peć kako bi otapalo isparilo. Nakon toga elektroda je spremna za elektrokemijska mjerenja. Metoda omogućava izračunavanje potrebnog volumena suspenzije koji sadrži dovoljan broj čestica za stvaranje monosloja na površini elektrode. Postupak modifikacije shematski je prikazan Slikom 13.



Slika 13. Postupak modifikacije elektrode [48]

5. Zaključak

Cilj ovog završnog rada je dati uvid u elektrokemijske analitičke metode i moderne modifikacije elektroda u svrhu poboljšanja i proširenja njihove upotrebljivosti. U slučaju mikroelektroda od ugljičnih vlakana, povećanje specifične površine je važno u svrhu povećavanja voltametrijskih signala i samim tim i povećanja osjetljivosti i preciznosti metode. Takve elektrode često se koriste *in vivo* i određuju se analiti s izuzetno niskim koncentracijama, stoga se povećanjem specifične površine i samim tim i analitičkog odziva proširuje polje upotrebe voltametrijskih metoda.

6. Literatura

- [1] I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Media print, Zagreb, 2010.
- [2] F. Scholz, *ChemTexts* 1 (2015), 1-24
- [3] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=staklena+elektroda> [15.9.2020.]
- [4] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2006.
- [5] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 23 (1984), 831-847
- [6] E. S. Abood, M. S. Mashkoo, A. M. Jouda, *Nano Biomed. Eng.* 11 (2019), 368-374
- [7] N. Elgrishi et al., *J. Chem. Educ.* 95 (2018), 197–206
- [8] M. Metikoš-Huković, *Elektrokemija*, interni udžbenik, Zagreb, 2000.
- [9] S. J. Hendel, E.R. Young, *J. Chem. Educ.* 93 (2016) 1951-1956
- [10] <https://goldbook.iupac.org/terms/view/S05917> [15.9.2020.]
- [11] C.G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2006
- [12] <https://www.allumcorp.com/basis-of-potentiostat/> [21.9.2020.]
- [13] A. Dekanski et al., *Carbon* 39 (2001), 1195–1205
- [14] P. Schlapfer, W. Mindt, P. Racine, *Clin. Chim. Acta* 57 (1974), 283-289
- [15] J.E. Frew, H. Allen O. Hill, *Anal. Chem.* 59 (1987), 933A-944A
- [16] <http://www.ijcambria.com/Glassy%20Carbon.htm> [2.9.2020.]
- [17] T.D. Burchell, T.R. Pavlov, *Comprehensive Nuclear Materials* 7 (2020), 355-381
- [18] E. Alipour et al., *Electrochimica Acta* 91 (2013), 36–42
- [19] I.G. David, D-E. Popa, M. Buleandra, *Journal of Analytical Methods in Chemistry* 2017 (2017), 1-22
- [20] Y. Yardim, *Rev. Anal. Chem.* 30 (2011), 37-43
- [21] R.L. McCreery, *Chem. Rev* 108 (2008), 2646-2687
- [22] P. H. C. P. Tavares, P. J. S. Barbeira, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008), 827–832

- [23] J. Kariuki, E. Ervin, C. Olafson, *Sensors* 15 (2015), 18887–18900
- [24] A. Pandey et al., *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020), 037501
- [25] https://www.researchgate.net/figure/Stable-form-of-carbon-Fig-2-Graphite-molecular-structure-Fig-3-Chemical-formula-of_fig4_297251628 [1.9.2020]
- [26] T. K. Das, P. Ghosh, N. C. Das, *Advanced Composites and Hybrid Materials* 2 (2019), 214–233
- [27] S. Damodaran, P. Desai, A. Abhiraman, *J. Text. Inst.* 81 (1990) 384–420
- [28] J. Zhu et al., *Carbon Letters* 14 (2013) 94–98
- [29] A. Gupta, I. Harrison, *Carbon* 34 (1996) 1427–1445
- [30] I. Suárez-Ruiz, J.C. Crelling, *Applied Coal Petrology*, Academic Press, Amsterdam, 2008.
- [31] M. J. Behr et al., *Carbon* 107 (2016) 525-535
- [32] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1984
- [33] S. Ray, G. Das, *Process Equipment and Plant Design*, Elsevier, Amsterdam, 2020
- [34] <https://cnx.org/contents/uieDnVBC@25.2:9cBY4EHy@1/BET-Surface-Area-Analysis-of-Nanoparticles> [20.7.2020.]
- [35] R. Ahmad et al., *Materials Today Communications* 17 (2018), 289-321
- [36] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* 6 (2007), 183–191
- [37] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, *Progress in Materials Science* 90 (2017), 75–127.
- [38] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer, London, 2014
- [39] R. Mishra, J. Militky, *Nanotechnology in Textiles*, Woodhead Publishing, Duxford, UK, 2019
- [40] M. Vallet-Regí, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007), 7548–7558.
- [41] P. G. Jeelani et al., *Silicon* 12 (2020), 1337-1354

- [42] L. Tang, J. Cheng, *Nano Today* 8 (2013), 290–312
- [43] S. Xu, S. Hartvickson, J. X. Zhao, *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011), 1865–1872
- [44] T. Kang, I. Jang, S-G Oh, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 501 (2016), 24–31
- [45] L. Yang et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016), 106–112
- [46] C. O. Chikere et al., *Journal of Solid State Electrochemistry* 23 (2019), 1795–1809
- [47] <https://math.stackexchange.com/questions/629991/maximum-number-of-smaller-circle-possible-from-a-big-circle> [21.8.2020.]
- [48] https://www.researchgate.net/figure/General-procedure-for-the-preparation-of-modified-electrodes-1-Dispersion-of-MWCNT-2_fig2_273477127 [21.8.2020.]