

# Primjena "narrow gap" elektroda za elektrokemijsku analizu u tekućim medijima niske električne vodljivosti

---

**Miklošević, Borna**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2024**

*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:182:100451>

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

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

*Repository / Repozitorij:*

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



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Borna Miklošević

**Primjena "narrow gap" elektroda za  
elektrokemijsku analizu u tekućim medijima  
niske električne vodljivosti**

Diplomski rad

Osijek, 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

Borna Miklošević

**Primjena "narrow gap" elektroda za  
elektrokemijsku analizu u tekućim medijima  
niske električne vodljivosti**

Diplomski rad

Mentor: doc.dr.sc. Aleksandar Sečenji

Osijek, 2024.

**Naziv sveučilišta:** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

**Naziv studija:** Sveučilišni diplomski studij Kemija; istraživački smjer

**Znanstveno područje:** Prirodne znanosti

**Znanstveno polje:** Kemija

**Znanstvena grana:**

**PRIMJENA „NARROW GAP“ ELEKTRODA ZA ELEKTROKEMIJSKU  
ANALIZU U TEKUĆIM MEDIJIMA NISKE ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI**

**Borna Miklošević**

**Rad je izrađen na:** Sveučilištu u Osijeku – Odjel za kemiju

**Mentor:** doc. dr. sc. Aleksandar; Sečenji,

**Neposredni voditelj:** mag. edu. chem. Pavo; Živković

**Sažetak:** Ovaj rad pokriva različite aspekte elektrokemijske analize, kao što su komponente elektrokemijskih ćelija, uključujući radne, referentne i pomoćne elektrode, otapala i elektrolite. Također daje pregled nekoliko elektrokemijskih tehnika kao što su diferencijalna pulsna i pravokutna voltometrija, stripping voltometrija, amperometrija i upotreba *narrow gap* elektroda. Također se bavi principima galvanskih i elektrokemijskih članaka, raspravljajući o njihovim konfiguracijama, korištenim materijalima i važnosti potencijala elektrode. U eksperimentalnom dijelu opisani su materijali i metode korištene za ispitivanje učinkovitosti *narrow gap* elektroda. Cilj istraživanja je utvrditi utjecaj udaljenosti i koncentracije pomoćnih elektrolita na jačinu odziva dobivenog cikličkom voltametrijom. Kao pomoćna elektroda korištena je platinska vrpca debljine 0,1 mm, širine 3 mm i duljine 25 mm dok je ulogu radne elektrode obavljala platinska disk elektroda promjera 50 mikrometara. Mjerenja su izvođena u rasponu potencijala od 0 do 0.6 V uz konstantnu brzinu polarizacije od 50mV/s. Faktor koji se mijenjao bila je udaljenost radne i pomoćne elektrode. Diplomski rad završava sažetkom gdje su rezimirani svi rezultati uz naglasak na potencijalna poboljšanja u metodama elektrokemijske analize koja ove elektrode nude.

**Diplomski rad obuhvaća:** 38 stranica, 22 slike, 3 tablice i 38 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Ključne riječi:** *narrow gap* elektrode, elektrokemija, ciklička voltometrija, ferocen

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović, predsjednica
2. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, mentor i član
3. doc. dr. sc. Olivera Galović, članica

**Zamjenski član povjerenstva:** doc. dr. sc. Mateja Budetić

**Rad prihvaćen:** 19.09.2024.

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek

Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

## BASIC DOCUMENTATION CARD

Diploma Thesis

**University name:** Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry  
**Name of study programme:** University Graduate study programme in Chemistry: research program

**Scientific Area:** Natural Sciences

**Scientific Field:** Chemistry

**Scientific branch:**

**APPLICATION OF „NARROW GAP“ ELECTRODES FOR  
ELECTROCHEMICAL  
ANALYSIS IN LIQUID MEDIA WITH LOW ELECTRICAL CONDUCTIVITY  
Borna Miklošević**

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

**Supervisor:** Aleksandar, Sečenji, PhD., Assistant Prof.

**Cosupervisor:** Pavo; Živković, mag. edu. chem.

**Abstract:** This paper covers various aspects of electrochemical analysis, including the components of electrochemical cells, such as working, reference and auxiliary electrodes, solvents and electrolytes. It also provides an overview of several electrochemical techniques such as differential pulse and rectangular voltammetry, stripping voltammetry, amperometry and the use of narrow gap electrodes. Additionally, it discusses the principles of galvanic and electrochemical articles, discussing their configurations, materials used, and the significance of electrode potential. In the experimental part, the materials and methods used for testing the efficiency of narrow gap electrodes are described. The goal of the research is to determine the influence of distance and the concentration of auxiliary electrolytes on the response obtained by cyclic voltammetry. A platinum ribbon with a thickness of 0.1 mm, a width of 3 mm and a length of 25 mm was used as the auxiliary electrode, while a platinum disk electrode with a diameter of 50 micrometers served as the working electrode. Measurements were performed in the potential range from 0 to 0.6V with a constant value of the scan rate of 50 mV/s. The factor that was varied was the distance between the working and auxiliary electrodes. The thesis ends with a summary where all results are summarized with an emphasis on potential improvements in electrochemical analysis methods that these electrodes offer.

**Thesis includes:** 38 pages, 22 figures, 3 tables and 38 references

**Original in:** Croatian language

**Keywords:** *narrow gap electrode, electrochemistry, cyclic voltammetry, ferrocene*

**Thesis Review Committee:**

1. Martina Medvidović-Kosanović, PhD., Associate Prof., chairman
2. Aleksandar Sečenji, PhD., Assistant Prof., mentor and member
3. Olivera Galović, PhD., Assistant Prof., member

**Additional reviewer:** Mateja Budetić, PhD., Assistant Prof.

**Acceptance date:** 19.09.2024.

**Thesis deposited in:** Library of the Department of Chemistry, Ulica Franje Kuhača 20, Osijek  
Repository of the Department of Chemistry, Osijek

# Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| <b>1. Uvod</b> .....   | 1  |
| <b>2. Literaturni pregled</b> .....                                  | 2  |
| 2.1. Elektrokemijska analiza .....                                   | 2  |
| 2.2. Elektrokemijska ćelija .....                                    | 3  |
| 2.2.1. Radna elektroda .....   | 5  |
| 2.2.2. Referentne elektrode.....                                     | 7  |
| 2.2.3. Pomoćne elektrode .....                                       | 9  |
| 2.2.4. Otapalo .....   | 9  |
| 2.2.5. Elektroliti .....   | 11 |
| 2.3. Elektrokemijske tehnike .....                                   | 12 |
| 2.3.1. Diferencijalna pulsna i pravokutnovalna voltometrija .....    | 13 |
| 2.3.2. Pravokutnovalna voltometrija.....                             | 14 |
| 2.3.3. <i>Stripping</i> voltometrija.....                            | 15 |
| 2.3.4. Amperometrija.....  | 17 |
| 2.3.5. Protočni sistemi .....  | 17 |
| 2.3.6. Narrow gap elektrode .....                                    | 18 |
| 2.3.7. Mechanical Controllable Break Junctions (MCB) .....           | 18 |
| 2.3.8. Elektrokemijska i kemijska depozicija.....                    | 19 |
| 2.3.9. Elektromigracija .....  | 20 |
| 2.3.10. Ablacija usmjerenim snopom iona i oksidativnom plazmom ..... | 21 |
| <b>3. Eksperimentalni dio</b> .....                                  | 22 |
| 3.1. Kemikalije, pribor i aparatura .....                            | 22 |
| 3.2. Karakterizacija .....   | 23 |
| <b>4. Rezultati i rasprava</b> .....                                 | 26 |
| <b>5. Zaključak</b> .....  | 33 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| <b>6. Literatura</b> ..... | 34 |
| <b>7. Životopis</b> .....  | 37 |

## 1. Uvod

Elektrokemijska analiza temelj je moderne analitičke kemije te obuhvaća niz tehnika koje koriste električnu stimulaciju za analizu krutih uzoraka ili otopina. Ove se tehnike prvenstveno temelje na reakcijama oksidacije i redukcije, koje daju esencijalne informacije o kinetici reakcije, koncentraciji, mehanizmu i stanju različitih reaktanata. Primarni fokus ovog diplomskog rada je istražiti učinkovitost i primjenu *narrow gap* elektroda unutar ovih analitičkih okvira.

Ovaj rad je značajan jer mu je cilj poboljšati razumijevanje utjecaja udaljenosti i koncentracije pomoćnog elektrolita na jakost odziva dobivenog cikličkom voltametrijom. Kroz sveobuhvatne eksperimentalne i teorijske studije, ovaj rad pridonosi vrijednim uvidima u razvoj učinkovitijih i djelotvornijih metoda elektrokemijske analize.

Dokument je strukturiran tako da uključuje pregled literature o tehnikama elektrokemijske analize i komponentama elektrokemijskih ćelija, eksperimentalni dio koji detaljno opisuje korištene kemikalije, aparaturu i metode karakterizacije nakon čega slijede rezultati i zaključna rasprava.



## 2. Literaturni pregled

### 2.1. Elektrokemijska analiza

Elektrokemijska analiza skupno je ime za tehnike koje koriste odziv nakon električne stimulacije za analizu krutog uzorka ili otopine. Točnije rečeno, ove tehnike se baziraju na gubitku ili primanju elektrona uslijed reakcija oksidacije i redukcije koje pružaju bitne informacije o kinetici, koncentraciji, mehanizmu reakcije i stanju u kojem se pojedini reaktanti nalaze. Prikupljanje podataka vrši se uz pomoć elektroda koje su većinski povezane s elektroničkim uređajima koji mjere neki od parametara reakcije. Elektroдна konfiguracija na koju se najčešće nailazi je tzv. troelektrodni sustav koji se sastoji od radne, referentne i pomoćne elektrode. Najbitnija elektroda je radna s obzirom da se reakcije koje se prate odvijaju na njenoj površini. Elektrode se ovisno o primjeni proizvode od različitih materijala od kojih su najzastupljeniji ugljik, živa, razni nanomaterijali, plemeniti metali, a moguće ih je dobiti i kemijskom modifikacijom već postojećih elektroda. 4 su glavna parametra koji se mogu pratiti tijekom elektrokemijske reakcije, a to su: potencijal, jakost struje, naboj i vrijeme. Potencijal je količina energije po jedinici naboja i daje nam informacije o sposobnosti kemijske vrste da primi ili izgubi elektron. Osnovna jedinica potencijala je volt (V). Jakost električne struje označava tok elektrona u reakciji. Osnovna jedinica jakosti struje je amper (A) dok se naboj ili količina elektriciteta nekog tijela izražava u kulonima (C) [1]. Elektrokemijske metode baziraju se na promjenama unutar nekog medija ili na granici faza, a dijele se na 5 velikih skupina: potenciometrija, voltometrija, kulometrija, konduktometrija i dielektrometrija. Uz dobivanje informacija o reakciji i reaktantima, mogu se koristiti i za dobivanje i proučavanje nestabilnih intermedijera kao što su radikali. Glavne prednosti elektrokemijskih tehnika su brzina i reproducibilnost rezultata dok se kao mane ističu zahtjevnija obrada podataka koja nerijetko zahtjeva dodatne informacije kao i limitirana veličina i geometrija uzoraka koji se mogu analizirati [2].

## 2.2. Elektrokemijska ćelija

Elektrokemijska ćelija sustav je koji može proizvesti kemijsku energiju iz električne ili električnu energiju iz kemijske. Tijekom ovih procesa ne nastaje toplinska energija. Dvije su vrste elektrokemijskih ćelija: elektrokemijski članak i galvanski članak [3]. U galvanskom članku spontane reakcije oksidacije/redukcije dovode do nastanka električne energije u nepovratnoj reakciji. Sami članak sastoji se od dviju elektroda različitih metalnih vodiča uronjene u otopine elektrolita (slika 1). Jedna elektroda je pozitivno nabijena i naziva se katoda dok je druga elektroda, anoda, negativno nabijena. Tok struje u sustavu odvija se od anode prema katodi jer se na anodi odvija oksidacija prilikom koje se oslobađaju elektroni koje privlači pozitivan naboj katode. Otopine u polučlancima odvojene su poroznom membranom koja sprječava miješanje otopina elektrolita, ali je propusna za ione. Zahvaljujući tom svojstvu membrane dolazi do difuzije iona. Zbog razlike u brzini difuzije različitih iona dolazi do nakupljanja naboja s obje strane membrane. Nastala razlika u nabojima dovodi do stvaranja električnog potencijala između otopina elektrolita tj. do nastanka električnog polja koje brzo dovodi do pojave ravnotežnog stanja (brzina difuzije iona s vremenom postaje konstantna neovisno o vrsti iona). Uspostavljena konstantna razlika potencijala još se naziva i difuzijskim potencijalom. U potenciometrijskim mjerenjima on se nastoji smanjiti uvođenjem elektrolitnog mosta [4].

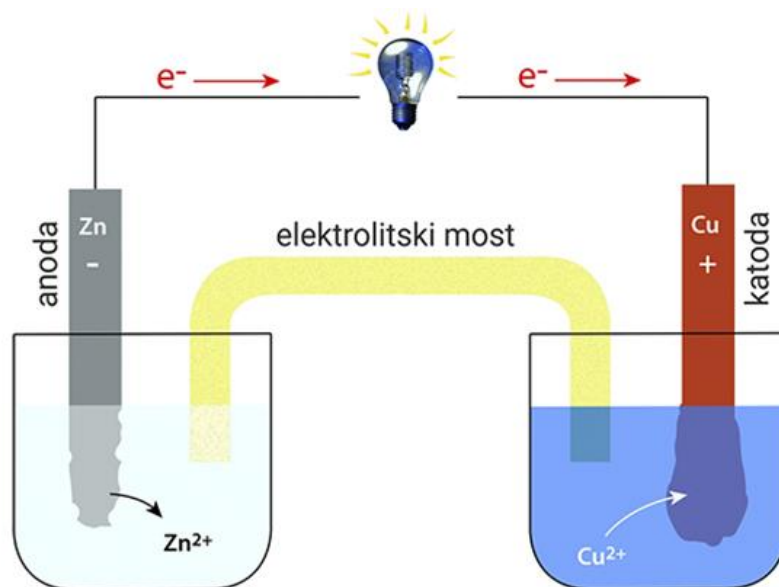
Najjednostavniji primjer galvanskog članka je Danielov članak koji se sastoji od anode cinka uronjene u otopinu cinkova sulfata i katode bakra uronjene u otopinu bakrova sulfata [5]. Sposobnost elektrode da primi ili donira elektron definira se njenim elektrodnim potencijalom. Standardni elektrodni potencijal definira se kao potencijal elektrode u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu mjeren pri standardnim uvjetima (25 °C, tlak od 1 atm i koncentracija otopina od 1 mol/L). Nemoguće je izmjeriti potencijal pojedinačne elektrode stoga se on izražava kao razlika u potencijalu između dvije elektrode (jednadžba 1):

$$E^0_{\text{ćelija}} = E^0_{\text{katoda}} - E^0_{\text{anoda}} \quad (1)$$

Za mjerenje standardnog potencijala kao referentna elektroda uzima se standardna vodikova elektroda čiji je potencijal dogovorno definiran kao 0 V pri standardnim uvjetima. Ova elektroda se sastoji od platinske žice uronjene u vodenu otopinu koncentracije H<sup>+</sup> iona 1 mol/L. H<sup>+</sup> ioni u otopini u ravnoteži su sa plinovitim vodikom pri tlaku od 1 atm. Jedna od

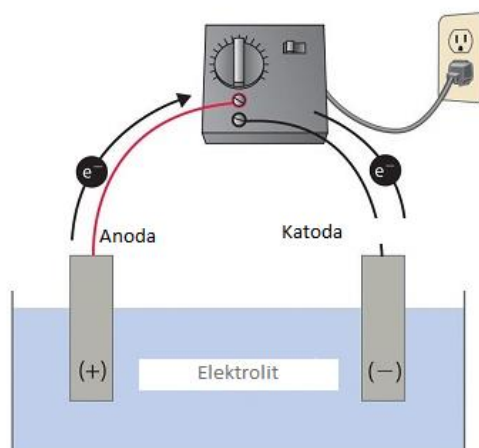
najvećih prednosti ove elektrode je to što se platinska žica ne troši tijekom reakcije osiguravajući dug vijek trajanja same elektrode [6].

Otopine elektrolita povezane su „mostom“ koji održava neutralnost naboja u sustavu te zatvara strujni krug. Otopina koja se nalazi u mostu mora biti inertna i ne smije reagirati s drugim otopinama s kojima je u kontaktu. Dvije su vrste mosta koje se koriste: stakleni most i most načinjen od filter papira. Stakleni most cijev je oblika slova U ispunjena otopinom elektrolita kao što su natrijev klorid ili kalijev nitrat. Most od filter papira uranja se u otopinu elektrolita. Galvanski članci koriste se za dobivanje električne struje. Neki od primjera su akumulatori u automobilima, baterije u laptopima i mobilnim uređajima, a koriste se i za izradu solarnih ćelija jer su punjive. Jednostavne su za izradu i široko dostupne te traju relativno dugo i većina podnosi velik broj ciklusa punjenje/praznjenje. Neki od glavnih nedostataka su velika masa samih baterija u nekim primjenama, veća cijena u odnosu na elektrolitičke ćelije, a neke znaju patiti od hrđanja i kvarenja nakon kraćeg perioda nego je predviđeno [3].



**Slika 1:** Galvanski članak [7].

Za razliku od galvanskih ćelija, elektrokemijski članak koristi električnu energiju za odvijanje kemijske reakcije. U tim reakcijama može doći do raspada kemijskih spojeva kao što je to slučaj kod elektrolize. Ove ćelije također se sastoje od elektroda i elektrolita, ali je razlika u tome što zahtijevaju eksterni izvor električne struje [3]. Smjer strujanja elektrona obrnut je onome u galvanskoj ćeliji stoga je kod elektrokemijskog članka anoda pozitivno nabijena elektroda dok je katoda negativna (slika 2). Obje elektrode su smještene u istom prostoru odnosno nema potrebe za dva različita elektrolita jer nema fizičke granice među njima [8].



**Slika 2:** Elektrokemijski članak [9].

### 2.2.1. Radna elektroda

Većina elektrokemijskih tehnika bazira se na troelektrodnom sustavu. Radna elektroda (engl. *Working electrode*, WE) najbitnija je komponenta elektrokemijske ćelije jer se na dodirnoj površini nje i otopina odvija reakcija od interesa. Prilikom pravilnog izbora WE najveću pažnju treba obratiti na materijal od kojeg je načinjena. Sami materijal mora reagirati sa analitom na željeni način, pogodno je da se reakcija odvija velikom brzinom kako bi se skratilo vrijeme analize te prijenos elektrona mora biti reproducibilan bez kvarenja elektrode s vremenom. Također, raspon potencijala u kojima elektroda funkcionira u određenoj otopini elektrolita mora biti što širi kako bi se njome moglo analizirati što više različitih analita. Uz ove faktore svakako treba spomenuti i cijenu materijala, lakoću formiranja u korisne oblike i regeneriranja površine te potencijalnu toksičnost. Materijali koji se najviše koriste su platina, zlato, ugljik i živa. Platina je najbolji izbor među navedenim materijalima jer pokazuje odlična elektrokemijska svojstva, inertna je, lako se obrađuje i nije toksična. Njeni najveći nedostaci su relativno visoka cijena te maskiranje željenog signala uslijed redukcije vode ili kiseline (ukoliko su prisutne u sustavu) uz nastanak plinovitog vodika. Elektrode načinjene od zlata ponašaju se slično platinskim elektrodama, ali je njihova korisnost limitirana u području pozitivnog potencijala zbog oksidacije površine. Zbog toga se nerijetko koriste kao polazišni materijal za dobivanje modificiranih elektroda koje negiraju negativne strane uporabe čistog zlata. Elektrode načinjene od ugljika podržavaju mjerenja negativnijih potencijala nego što je

slučaj sa platinskim i zlatnim elektrodama, a najčešće se nalaze u obliku elektroda od staklastog ugljika (engl. *Glassy carbon*) koje su relativno skupe i komplicirane za izradu.

Miješanjem fino usitnjenog ugljika sa mineralnim uljima dobivaju se ugljične paste koje se zatim pakiraju u šupljine inertnih tijela elektroda. Ove elektrode su znatno jeftinije, ali su i podložnije mehaničkim oštećenjima. Izrazito zastupljen materijal za izradu elektroda u prošlosti bila je živa. Najjednostavnija izvedba ovih elektroda je kapajuća živina elektroda koja se sastoji od staklene kapilare kroz koju teče živa i formira kapljicu na vrhu kapilare. Raspon potencijala koje podržava odličan je u katodnom prostoru, ali je elektroda izrazito limitirana u anodnom prostoru jer se vrlo lako oksidira. Zbog toksičnosti žive ove se elektrode sve manje pronalaze u uporabi iako se živa i dalje može pronaći, ali u obliku tankih filmova koji se nanose na krute elektrode te na taj način smanjuje količina potrebne žive [10].

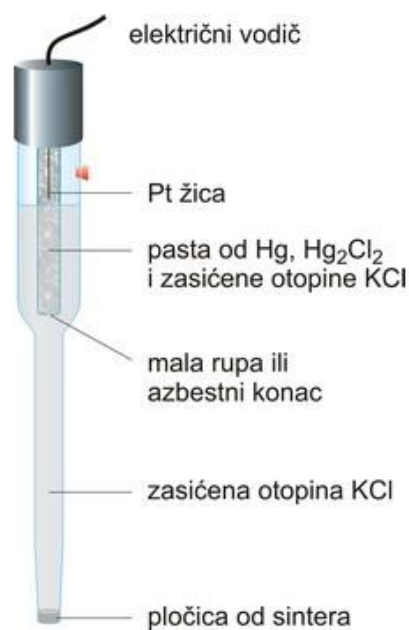
Radne elektrode većinski se proizvode tako što se elektrodni materijal zatvori unutar nosača od stakla ili nekog drugog nevodljivog materijala kao što su teflon i polieter eter keton (PEEK) (slika 3). Izloženi elektrodni materijal formira se u obliku diska različitih promjera što ima direktan utjecaj na jakost struje. Kako bi se osigurala reproducibilnost mjerenja elektrode se prije svakog mjerenja moraju pripremiti. Čistoća površine, prisutnost oksida te mikrostrukture prisutne u samom materijalu neki su od faktora koji mogu utjecati na ponašanje elektroda. Zbog toga se one prije svake uporabe pripremaju, a priprema može varirati od jednostavnog poliranja do aktiviranja elektrode uporabom određenih otapala ili kemijskih vrsta [10].



*Slika 3:* Radne elektrode [11].

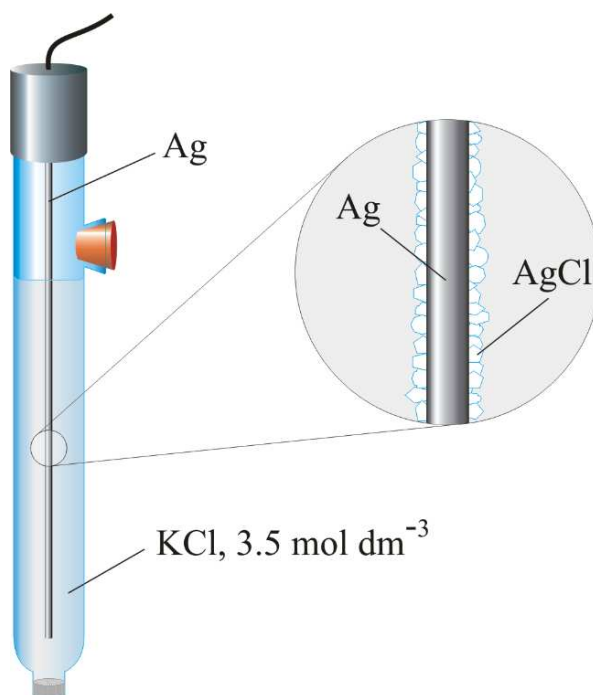
### 2.2.2. Referentne elektrode

Kako bi vrijednost potencijala izmjerena radnom elektrodom imala smisla u danom kontekstu potrebna je referentna elektroda. Njen sastav mora biti stalan, a odziv stabilan tijekom vremena kako bi se izmjerene promjene potencijala mogle pripisati isključivo promjenama u koncentraciji analita. Najpoznatija referentna elektroda je standardna vodikova elektroda čija je konstrukcija već prethodno opisana. Uz nju se koriste i zasićena kalomelova elektroda i srebro/srebrov klorid elektroda (Ag/AgCl). Zasićena kalomelova elektroda je polućelija sastavljena od živina klorida u kontaktu sa ionima žive koji se nalaze ispod zasićene otopine kalijeva klorida ili su unutar „pretinca“ koji je okružen zasićenom otopinom kalijeva klorida (slika 4). Elektroda je s vanjskim elektronskim krugom povezana preko platinske žice. Dno elektrode je porozno što omogućuje prijenos iona, ali ne i sadržaja same elektrode. U brojnim primjenama ova se elektroda nalazi u sklopu radne elektrode čineći tzv. kombiniranu elektrodu [12].



**Slika 4:** Zasićena kalomelova elektroda [13].

Ag/AgCl elektroda građena je od žice srebra, koja je ponekad presvučena slojem čvrstog srebrova klorida, uronjene u otopinu zasićenu kalijevim ili srebrovim kloridom (slika 5). Obje opisane referentne elektrode pružaju stabilne potencijale koji se ne mijenjaju s vremenom ili temperaturom. Također, gubitak elektrolita uzrokovan isparavanjem ne mijenja zasićenje elektroda, a samim time potencijal ostaje nepromijenjen. Ono što svakako treba imati na umu je da navedene elektrode postepeno ispuštaju punjenje u eksterne otopine u kojima se koriste što može utjecati na mjerenja ponekih iona, posebice klorida [12].



**Slika 5:** Ag/AgCl elektroda [14].

Za izradu živinih referentnih elektroda koristi se pročišćena živa u tekućem stanju u kombinaciji sa nekom slabo topljivom soli žive kao što su živin(I) klorid i živin(I) sulfat. Ove elektrode izrađuju se relativno jednostavno budući da se živa lagano pročisti destilacijom [15].

Svaka loše definirana ili neuravnotežena referentna elektroda može se smatrati pseudo-referentnom ili kvazi-referentnom elektrodom. Ove elektrode tipično se sastoje od žice zlata ili platine, ali se može koristiti i srebro ukoliko ne utječe na rezultate mjerenja. Potencijal ovih elektroda nije neovisan o elektrolitu unutar same ćelije. Koriste se ukoliko uporaba standardnih referentnih elektroda nije moguća, a promjenu potencijala obično je potrebno odrediti u odvojenim mjerenjima uporabom jedne od prethodno opisanih referentnih elektroda [15].

Prilikom izbora referentne elektrode u obzir treba uzeti brojne faktore. Prva i najvažnija stavka slična je odabiru radne elektrode, a to je da materijal od kojeg je referentna elektroda načinjena ne smije reagirati sa nekompatibilnim specijama prisutnim u otopini elektrolita. Ioni niske topljivosti mogu se nataložiti unutar elektrode i na taj način dovesti do lažno visokih vrijednosti potencijala. Određeni ioni mogu utjecati na mjerenje tako što truju elektrodu mijenjajući redoks proces na kojem se bazira njeno djelovanje. Prilikom izvođenja mjerenja također treba obratiti pažnju na uvjete u kojima se ono provodi (temperatura, tlak i trajanje mjerenja) [15].

### 2.2.3. Pomoćne elektrode

Zadaća pomoćne elektrode je zatvaranje strujnog kruga u ćeliji odnosno otvaranje puta kojim struja može teći kroz sustav bez da veliki udio struje prolazi radnom elektrodom. Prilikom izbora pomoćne elektrode ne postoji velik broj uvjeta koji moraju biti zadovoljeni. Glavni uvjet je da materijal od kojeg je elektroda načinjena ne utječe na reakciju koja se odvija na radnoj elektrodi. Ukoliko se na radnoj elektrodi odvija oksidacija, na pomoćnoj elektrodi će se odvijati redukcija i obrnuto. Kako bi se izbjegle interferencije uzrokovane produktima reakcija na pomoćnoj elektrodi ona se ponekad fizički odvaja od prostora u kojem se nalazi radna elektroda. Kao što je to bio slučaj i u prethodno opisanim elektrodama, materijal koji se najviše koristi za izradu pomoćnih elektroda je platina zbog njene inertnosti. Od jeftinijih materijala koriste se ugljik, bakar i nehrđajući čelik. Oblik pomoćnih elektroda često „oponaša“ oblik radne elektrode budući da joj je zadaća pružati konstante vrijednosti struje i potencijala duž cijele radne elektrode. U rijetkim slučajevima cijela elektrokemijska ćelija može biti pomoćna ćelija ako je izrađena od za to pogodnog materijala [16].

### 2.2.4. Otapalo

Kemijske reakcije moguće je izvoditi u krutom, tekućem i plinovitom stanju, ali se s razlogom većina reakcija izvodi u tekućem stanju odnosno u otopinama. Otopina je naziv za homogenu tekuću fazu koja se sastoji od više komponenata u različitim omjerima. Tvar koje ima najviše u takvim sustavima obično je otapalo. Otapalo se sastoji od individualnih molekula koje su u međusobnoj interakciji, a karakteriziraju ih svojstva kao što su dipolni moment, elektronska polarizabilnost, sposobnost doniranja i primanja vodika i elektronskih parova



itd.[17]. Otapala se najčešće dijele s obzirom na raspodjelu naboja pa prema tome mogu biti polarna i nepolarna. Polarna otapala imaju pozitivan i negativan naboj na različitim mjestima u molekuli što je najčešće posljedica razlike u elektronegativnosti atoma od kojih su građena. Na elektronegativnijem atomu dolazi do nastanka parcijalno negativnog naboja dok se na elektropozitivnijem atomu javlja parcijalno pozitivan naboj. Najpoznatije otapalo ove vrste je voda, a uz nju se ističu i aceton, acetonitril, dimetilformamid (DMF), izopropanol, metanol i dimetilsulfoksid (DMSO). Polarna otapala dobro otapaju polarne tvari jer će parcijalno negativni atomi otapala stabilizirati pozitivno nabijene ione otopljene tvari dok će parcijalno pozitivni atomi stabilizirati negativne ione. Za razliku od polarnih otapala, nepolarna otapala nemaju jasno razdvojene naboje te zbog toga dobro otapaju nepolarne tvari. U ovu skupinu otapala ubrajamo alkane (pentan, heksan, heptan), aromatske ugljikovodike (benzen, toluen, ksilen), kloroform, piridin, etil-acetat itd. Svojstva otapala brojčano se mogu iskazati putem dielektrične konstante otapala; polarna otapala imat će veće vrijednosti dok će vrijednosti kod nepolarnih biti niže. Vrijednosti dielektrične konstante za najčešća otapala izražene su u tablici 1.

**Tablica 1.** Dielektrične konstante najčešćih otapala [18]

| Otapalo               | Formula                                       | Dielektrična konstanta ( $\epsilon$ ) |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| Voda                  | H <sub>2</sub> O                              | 80                                    |
| Metanol (MeOH)        | CH <sub>3</sub> OH                            | 33                                    |
| Etanol (EtOH)         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH              | 25                                    |
| Aceton                | CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub>           | 21                                    |
| Acetonitril (ACN)     | CH <sub>3</sub> CN                            | 38                                    |
| Dimetilformamid (DMF) | HC(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>         | 38                                    |
| Kloroform             | CHCl <sub>3</sub>                             | 4,8                                   |
| Pentan                | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>                | 1,8                                   |
| Heksan                | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                | 1,9                                   |
| Benzen                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                 | 2,3                                   |
| Toluen                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 2,4                                   |

Polarna otapala dodatno se dijele na protična i aprotična otapala. Protična otapala imaju sposobnost stvaranja vodikovih veza jer posjeduju kisele protone odnosno najmanje jedan

vodikov atom povezan s atomom velike elektronegativnosti (O-H, N-H). U ovu skupinu spadaju voda, amonijak, alkoholi itd.

Aprotična otapala ne sadrže kisele protone, a neki od najpoznatijih predstavnika su DMSO i DMF. S obzirom na protičnost otapala može doći do promjena u reaktivnosti prisutnih vrsta u reakcijskoj smjesi. Za provođenje mjerenja u ovom radu izabran je acetonitril jer je aprotičan uz dovoljno veliku dielektričnu konstantu [18,19].

### 2.2.5. Elektroliti

Elektroliti su tvari koje otapanjem daju slobodne ione. Mogu se podijeliti na baze, kiseline i soli budući da se sve navedene skupine u otopinama nalaze u ionskom obliku. Najbitnije svojstvo elektrolita je njihova sposobnost povodjenja električne struje. S obzirom na stupanj disocijacije elektroliti se još dijele na jake i slabe elektrolite. Jaki elektroliti gotovo potpuno disociraju u otopinama što znači da je broj prisutnih neutralnih molekula jako malen. Primjeri jakih elektrolita su NaCl, HNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub> itd. S druge strane, slabi elektroliti slabo disociraju u otopinama zbog čega je u njima i nakon otapanja prisutan velik broj neutralnih molekula. Neki od slabih elektrolita su NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH itd. [20]. Svojstva otopina elektrolita moguće je računski prikazati kemijskim potencijalom i aktivitetom. Aktivitet je bezdimenzijska veličina koja se odnosi na djelotvornu koncentraciju neke tvari u otopinama elektrolita. U realnim otopinama privlačne sile između iona u otopini rastu s porastom koncentracije i naboja iona što za posljedicu ima smanjenje njihove efektivne koncentracije. Ta ovisnost izražava se umnoškom koncentracije i koeficijenta aktiviteta (jednadžba 2) [21].

$$\alpha = f \times c \quad (2)$$

Pomoćni elektrolit igra važnu ulogu u elektrokemiji jer ograničava razlike u potencijalima u području bliskom elektrodama, reducira migraciju analita te smanjuje otpor same otopine. Priroda i koncentracija elektrolita mogu se također odraziti na vrijednost ukupne elektrokemijske struje koja prolazi člankom. Povećanje koncentracije pomoćnog elektrolita dovodi do smanjenog doprinosa faradayske struje (struja koja nastaje u elektrokemijskom članku kao posljedica oksidacije ili redukcije) [22,23]. Pravilan izbor pomoćnog elektrolita ključan je za elektrokemijske reakcije. Pažnju treba obratiti na topljivost elektrolita u otapalu, njegovu elektrokemijsku stabilnost, interakcije s ostalim tvarima u otopini, potencijalne

nusprodukte istih te zahtjevnost pripreme. Otapala kao što su voda, metanol ili DMF otapaju velik broj anorganskih pomoćnih elektrolita dok se za organska otapala koriste samo organski pomoćni elektroliti [24].

Elektrokemijske reakcije kao što je ciklička voltometrija izvode se u otopinama koje sadrže inertni pomoćni elektrolit u suvišku. Time se nastoji osigurati što veća ionska jakost otopine što ultimativno dovodi do homogenosti električnog polja. Uvođenje velike količine elektrolita može dovesti do neželjenih učinaka kao što su specifična adsorpcija iona na elektrode (promjena vrijednosti struje) i nemogućnost analize bioloških komponenata zbog prevelike koncentracije soli u otopini. Zbog svega navedenog, prije svakog mjerenja potrebno je uspostaviti minimalnu količinu pomoćnog elektrolita potrebnog za eksperiment [25].

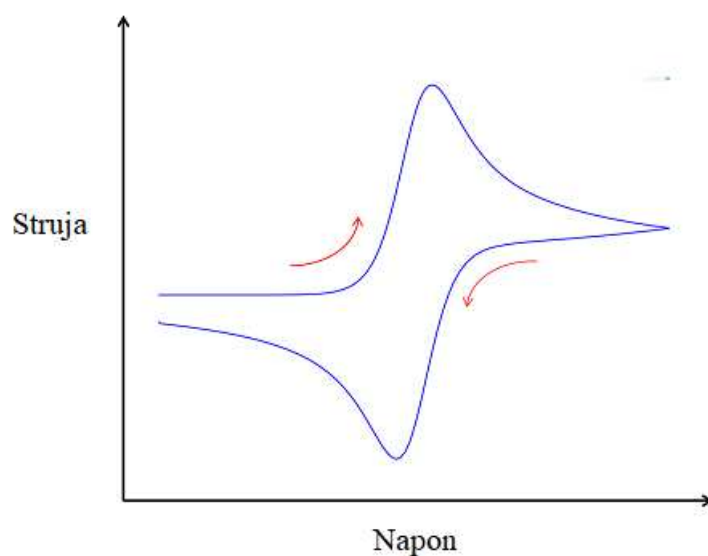
### 2.3. Elektrokemijske tehnike

Ciklička voltometrija najčešće je korištena tehnika za karakterizaciju redoks sustava. Pruža informacije o broju elektroaktivnih vrsta u sustavu te daje uvid u njihovu stabilnost i kinetiku prijenosa elektrona. Voltometrijski sustavi su troelektrodni što podrazumijeva postojanje radne, referentne i pomoćne elektrode. Princip rada ove tehnika zasniva se na mjerenju jakosti struje koja nastaje oksidacijom elektroaktivnih tvari u otopini na površini radne elektrode. Signal pobude u ovom slučaju je linearno promjenjivi potencijal koji se mijenja s vremenom od početnog do konačnog potencijala i unatrag od čega i potiče sam naziv tehnike [16]. Kao što je već prethodno opisano, radne elektrode najčešće se izrađuju od ugljika, platine ili zlata koji se nalaze unutar inertnog materijala te se, uz materijal, razlikuju i promjerom. Kao referentne elektrode koriste se kalomelova elektroda, Ag/AgCl elektroda i standardna vodikova elektroda [26]. Pomoćna elektroda omogućuje tok električne struje kroz elektrokemijsku ćeliju bez da veliki dio struje prolazi kroz referentnu elektrodu. Njena površina veća je od površine radne elektrode kako bi se izbjegao međusobni utjecaj. Pomoćne elektrode mogu generirati nusprodukte koji bi mogli uzrokovati smetnje zbog čega se ponekad izoliraju u zaseban odjeljak [27]. Za izradu ovih elektroda najčešće se koristi platina zbog inertnosti i velike brzine kojom se reakcije odvijaju na njenoj površini. Od drugih, jeftinijih materijala, ističu se ugljik, bakar i nehrđajući čelik [28].

Dobiveni rezultati prikazuju se voltamogramom (Slika 6). X os predstavlja neovisnu varijablu, u ovom slučaju potencijal, dok Y os prikazuje ovisnu varijablu; jakost struje. Strelice na voltamogramu označavaju smjer u kojem je skeniran potencijal. Jedan od najbitnijih

parametara mjerenja je brzina skeniranja (engl. *Scan rate*). Ovaj podatak odnosi se na brzinu kojom se potencijal linearno mijenja tijekom samog mjerenja.

Veće vrijednosti brzine skeniranja dovode do smanjenja veličine difuzijskog dvosloja zbog čega će se na voltamogramu očitavati veće vrijednosti struje. Vrhovi koji nastaju dokazuju oksidaciju i redukciju u analiziranom sustavu. Prije nego što se u sustav doda analit potrebno je izvršiti mjerenje bez dodanih elektroaktivnih vrsta (tzv. engl. *Background scan*) kako bi se potvrdilo da su sve komponente elektrokemijske ćelije u dobrom stanju i spremne za mjerenja. Struja koja se bilježi ovim mjerenjem male je vrijednosti i naziva se struja elektronskog dvosloja ili nefaradejska struja. Zbog velike osjetljivosti metode, mjerenja bi se trebala izvoditi u inertnoj atmosferi jer kisik i drugi elektroaktivni plinovi mogu značajno utjecati na rezultate [27].



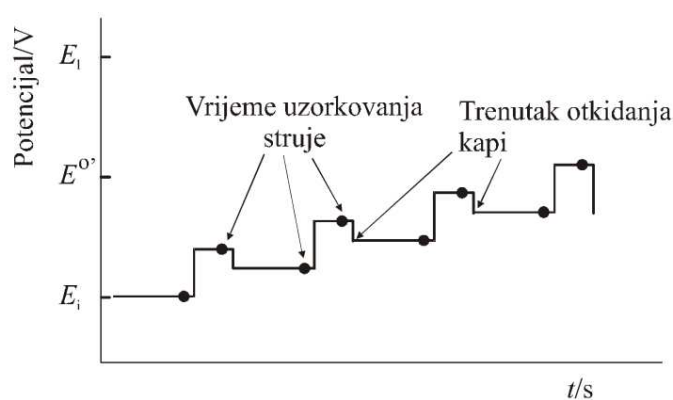
**Slika 6:** Pojednostavljeni voltamogram [29].

### 2.3.1. Diferencijalna pulsna i pravokutnovalna voltometrija

Diferencijalna pulsna voltometrija selektivna je i osjetljiva metoda koja se bazira na linearnom porastu potencijala na koji su superponirani pulsevi potencijala između 10 i 100 mV tijekom nekoliko milisekundi (Slika 7) [4]. Rezultat se dobiva iz razlike jakosti struja prije i nakon pobude. Samo mjerenje jakosti struje vrši se dvaput, a određeno je trajanjem živine kapi ukoliko se kao radna elektroda koristi kapajuća živina elektroda. Prvo mjerenje uzima se prije primjene napona dok se drugo mjerenje uzima na kraju samog impulsa. Za razliku od cikličke

voltometrije, voltamogram dobiven ovom tehnikom ima oblik klasičnog vrha. Elektroda koja se najviše koristi u ove svrhe je statička kapajuća živina elektroda jer se nova površina (kap) stvara i stabilizira iznimno brzo što skraćuje vrijeme prije naponskog impulsa.

Diferencijalna pulsna voltometrija koristi se za određivanje elektroaktivnih vrsta u tragovima kao i za karakterizaciju građe samih čestica s obzirom na kiselo-bazna svojstva, stupanj oksidacije i kompleksiranja. Omogućuje mjerenja u složenim uzorcima u kojima se nalazi više elektroaktivnih tvari jer se vrhovi mogu uspješno razlučiti uz odgovarajući elektrolit. Glavni nedostaci metode u skladu su s generalnim nedostacima elektroanalitičkih metoda (ponekad neadekvatne za analizu jako složenih uzoraka i dugo vrijeme mjerenja) [4].



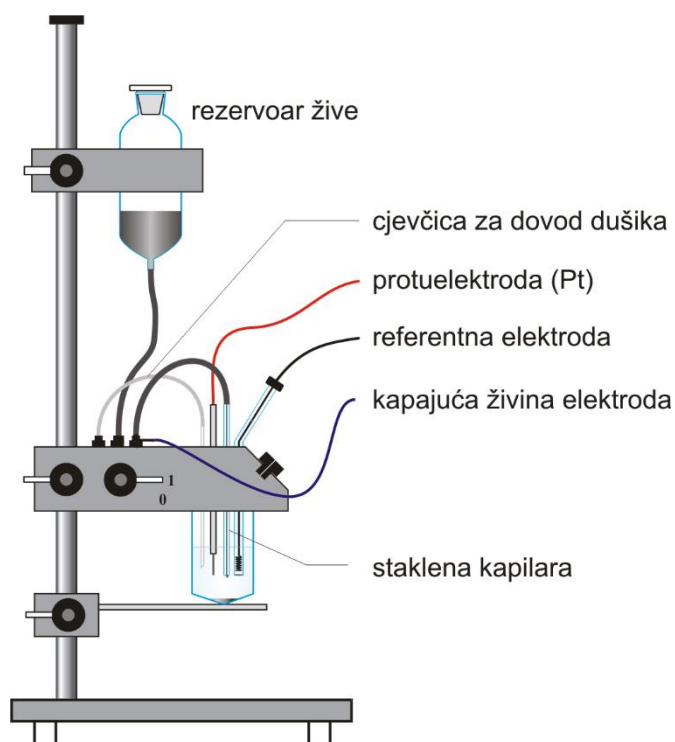
**Slika 7:** Signal pobuda kod diferencijalne pulsne voltometrije [4].

### 2.3.2. Pravokutnovalna voltometrija

Pravokutnovalna voltometrija (engl. *Square wave voltammetry* – SWV) voltometrijska je tehnika za mjerenje faradejske struje uz što manji utjecaj nefaradejskih procesa. Način apliciranja potencijala kao i sam način mjerenja struje dizajnirani su kako bi se što više smanjila nefaradejska struja što za posljedicu ima povećanu osjetljivost metode. Kako bi se to postiglo struja se mjeri na početku i kraju svakog pulsa potencijala, ali se između naprednog i povratnog pulsa pravi pauza u kojoj se smanjuje vrijednost nefaradejske struje. Metoda je pogodna za mjerenje procesa koji su vezani za površinu tvari te je njome moguće odrediti konstante reakcija i druge kinetičke parametre. S obzirom na način prikupljanja podataka SWV ignorira dio podataka koji mogu dati informacije o punjenju električnog dvosloja, međufaznim procesima koji se odvijaju u vrlo kratkom vremenu i vodljivosti otopina što se može povezati sa nakupljanjem nepoželjnog materijala na površini elektroda [30].

### 2.3.3. *Stripping* voltometrija

*Stripping* voltometrija (engl. *Stripping voltammetry* – SV) podvrsta je voltometrije koja se temelji na dvije faze: faza koncentriranja pri konstantnom potencijalu tijekom koje se analit akumulira na površini radne elektrode i *stripping* faza tijekom koje se analit vraća nazad u otopinu iz čega proizlazi vrh u voltamogramu. Glavna prednost ove metode je izrazito niska granica detekcije ( $10^{-10}$  –  $10^{-12}$  mol/L) koja se postiže obogaćivanjem analita tijekom prvog koraka. Također treba istaknuti kako SV omogućuju multielementarnu analizu, mjerenja na terenu, niske je cijene i ne zahtijeva komplicirano održavanje opreme. Kao i kod ostalih elektroanalitičkih tehnika, glavni nedostatak je preklapanje signala do kojeg može doći kada su u sustavu prisutni interferenti koji mogu prekriti traženi signal. Još jedan od problema je i smanjenje osjetljivosti same elektrode s vremenom što je moguće suzbiti pravilnim odabirom radne elektrode kao i uvjeta u kojima se vrši mjerenje. Dvije glavne vrste *stripping* voltometrije su anodna *stripping* voltometrija (ASV) i adsorpcijska *stripping* voltometrija (AdSV). ASV se temelji na akumuliranju analita na katodi nakon čega slijedi skeniranje potencijala od negativnijeg prema pozitivnijem što za posljedicu ima rast anodne struje (oksidacija). Situacija je obrnuta u slučaju AdSV gdje se nakon akumulacije analita adsorpcijom skeniranje započinje od pozitivnijih vrijednosti prema negativnijima zbog čega dolazi do porasta katodne struje (redukcija). ASV se koristi za detekciju metala i polumetala dok se AdSV, uz metale, može koristiti i za organske spojeve. Kao radne elektrode najširu uporabu pronašle su elektrode na bazi žive kao što su stacionarna kapajuća živina elektroda i elektroda s filmom žive. Kapajuća živina elektroda sadrži kap žive (radijus ne veći od 1 mm) koja visi o niti u staklenoj kapilari (slika 8). Živa se pohranjuje u spremniku koji je povezan s kapilalom, a kap se dispergira preko ventila kojeg aktivira solenoid.



**Slika 8:** Kapajuća živina elektroda [31].

Elektroda s tankim filmom žive dobiva se tako što se prikladni nosač prekrije tankim slojem žive. Ovaj proces se obično izvodi elektrokemijski iz otopina živinih iona redukcijom, a može se izvoditi prije analize ili tijekom same analize. Najčešće korišteni nosači za film žive su staklasti ugljik, plemeniti metali (Pt, Au, Ag, Ir) i filmovi plemenitih metala na ugljiku. Kao što je prethodno navedeno, najveća prednost kapajuće živine elektrode je nova površina koja nastaje nakon svakog mjerenja. Kapi koje generiraju moderni uređaji izrazito su male i visoko reproducibilne što osigurava bolje rezultate. Elektrode s tankim filmom žive omogućuju direktnu rotaciju elektroda ili veće brzine miješanja otopine, a vrhovi koji se dobiju generalno su oštriji. S obzirom da živa nije pretjerano poželjan element, veliki naponi ulažu se u razvoj alternativnih elektroda sličnih ili boljih performansi. Upotreba elektroda od plemenitih metala moguća je ukoliko je riječ o jednostavnim uzorcima. Njihovu uporabu u složenijim uzorcima ograničavaju razne interferencije, nastanci neodređenih, grupiranih vrhova, pretjerano izražen utjecaj okoline i „trovanje“ površine elektrode pod utjecajem matriksa. Upravo iz tog razloga površina ovih elektroda modificira se kako bi im se poboljšala selektivnost, osjetljivost i uklonili negativni utjecaji matriksa. U tu svrhu koriste se filmovi metala, metalne nanočestice, nanomaterijali na bazi ugljika, polimeri te kemijske i biološke molekule [32].

#### 2.3.4. Amperometrija

Amperometrija je elektroanalitička tehnika koja se temelji na apliciranju konstantnog oksidirajućeg ili reducirajućeg potencijala na radnu elektrodu te mjerenje nastale struje. Jakost nastale struje ovisi o koncentraciji elektroaktivnih tvari zbog čega se ova metoda može koristiti u analitičke svrhe [32]. Sustavi u kojima se izvodi mogu biti dvoelektrodni ili troelektrodni. Radna elektroda obično je načinjena od platine, zlata ili ugljika, a za referentnu elektrodu najčešće se upotrebljava Ag/AgCl elektroda. Za materijal od kojeg je načinjena pomoćna elektroda uzima se vodljivi metal koji ne reagira pretjerano sa otopinom elektrolita. Kao i u većini elektroanalitičkih metoda, u ovu svrhu se ponajviše koristi platina zbog svoje inertne prirode [33]. Izborom odgovarajućeg potencijala i elektrode moguće je odrediti elektroaktivne specije u otopini s velikom selektivnošću. Izbor odgovarajućeg pomoćnog elektrolita također ima značajan utjecaj na rezultat zbog mogućih interferencija (kisik je interferent – uklanja se propuhivanjem inertnim plinom). Zbog vremenske ovisnosti katodne ili anodne struje, amperometrijska mjerenja zahtijevaju fiksni vremenski interval, ali varijabilna priroda nastale struje može koristiti za pojašnjavanje elektrokemijskih procesa na različitim površinama. Upravo je ta spoznaja rezultirala nastankom varijacije amperometrije; kronoamperometrije (struja se mjeri u odnosu na vrijeme). Dva su glavna zahtjeva amperometrije: transport reaktanata i produkata do ili sa površine elektroda mora biti vođen difuzijom bez miješanja otopine, površina elektroda mora biti nepromijenjena i nije uključena u elektrodne procese tijekom mjerenja [33].

#### 2.3.5. Protočni sistemi

Tehnike injektiranja u protok relativno su nova rješenja u području istraživanja antioksidansa s fokusom na minijaturizaciju uređaja i detektora. Većinski se koriste u kliničkim istraživanjima i terenskim mjerenjima. Injektiranje u protok s elektrokemijskom detekcijom (engl. *Flow injection analysis with the electrochemical detection* – FIA-ED) zastupljeno je u evaluaciji antioksidativnog kapaciteta i kvantifikacije antioksidansa jer omogućuje rad pri prethodno zadanom potencijalu. Samo mjerenje je izrazito brzo i ne zahtijeva kompliciranu instrumentaciju, ali s obzirom da se mjerenje vrši pri fiksnoj potencijalu, nema mogućnost razlikovati elektroaktivne analite.



Još jedna metoda koja se oslanja na protok analita je i kromatografija visoke učinkovitosti s elektrokemijskom detekcijom (engl. *High-performance liquid chromatography with electrochemical detection* – HPLC-ED). Za razliku od FIA-ED, ova tehnika uz detekciju nudi mogućnost separacije elektroaktivnih molekula. Jednostavna je za uporabu, relativno brza i isplativa. Detektor koji se primjenjuje u ovakvim mjerenjima troelektrodni je sustav. Elektrode mogu biti planarne (amperometrijska detekcija) i sferične (kulometrijska detekcija). Planarne elektrode izrađuju se od zlata platine, srebra, staklastog ugljika ili dijamanta dopiranog borom. Sferične elektrode najčešće se izrađuju od poroznog ugljika [4].

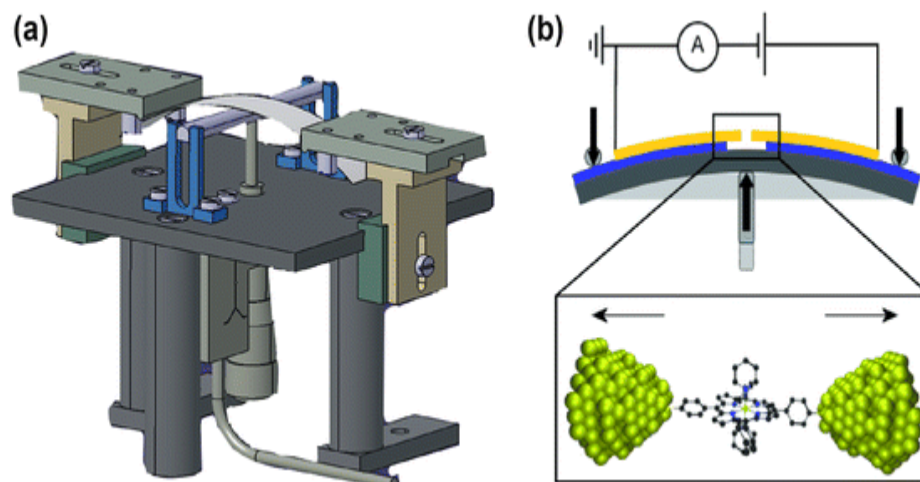
### 2.3.6. Narrow gap elektrode

U posljednjih nekoliko godina elektronske naprave razine veličine molekula postale su predmet brojnih istraživanja s ciljem minijaturizacije budućih elektronskih uređaja. Ovi bi uređaji, u teoriji, trebali riješiti brojne probleme koji se tiču funkcionalnosti i veličine (samim time i prenosivosti te uporabe na terenu) već postojećih uređaja. Razvoj metoda kojima bi se omogućila karakterizacija elektrokemijskih svojstava pojedinačnih molekula od presudne je važnosti. U tu svrhu razvijaju se nove vrste metalnih elektroda čiji se razmaci mjere na nanometarskoj skali zbog čega i nose naziv *nano-gap* ili *narrow gap* elektrode. Nekoliko je metoda kojima se mogu uspješno izraditi *narrow gap* elektrode, a nerijetko se i kombiniraju kako bi se svojstva finalnog proizvoda što bolje slagala s teorijom [34].

### 2.3.7. Mechanical Controllable Break Junctions (MCB)

MCB je metoda koja je prvotno korištena u elektronskom tuneliranju te je naknadno prilagođena izradi *narrow gap* elektroda razmaka od svega nekoliko nanometara. Proces izrade započinje s metalnom žicom sa zarezima koja se lijepi na elastični nosač koji služi kao podloga za savijanje. Supstrat se savija uz pomoć klipa koji ga pritišće na sredini sve dok metalna žica ne pukne (slika 9). Dvije strane se zatim mogu povezati, a udaljenost između njih kontrolirana je piezoelektričnim elementom. Cijeli proces se odvija pri niskim temperaturama i visokom vakuumu što osigurava nastanak atomski čistih površina. Za izradu elastičnog nosača najčešće se koristi fosforna bronca zbog svoje izrazite fleksibilnosti, kompatibilnosti s elektronskom litografijom i mogućnošću proučavanja šireg spektra metala. Prije prijenosa metalnih nanostrukura, na elastični nosač se nanosi izolirajući sloj.

Zarezi metalnog sloja mogu se napraviti skalpelom, ali sama metoda ovisi o metalu koji se koristi. MCB je korisna za temeljna istraživanja, ali zbog ograničenja piezoelektričnih elemenata dizajniranje visoko integriranih uređaja nije jednostavno. Također, dobivanje uređaja sa 3 ili više elektroda kao i uređaja s relativno velikim razmacima pokazalo se izrazito teškim [35].



**Slika 9:** Dobivanje nano razmaka MCB metodom [36].

### 2.3.8. Elektrokemijska i kemijska depozicija

Elektrokemijska i kemijska depozicija u kombinaciji sa standardnom litografijom pružaju jednostavan, precizan i reproducibilan način izrade *narrow gap* elektroda. Proces dobivanja *narrow gap* elektroda elektrokemijskom depozicijom sastoji se od dva koraka gdje prvi korak podrazumijeva proizvodnju klasične elektrode većeg razmaka upotrebom konvencionalnih litografskih tehnika na supstratima kao što je Si/SiO<sub>2</sub>. Razmak između elektroda smanjuje se elektrokemijskom depozicijom specifičnih atoma, a moguće ga je provesti i u suprotnom smjeru proširujući razmak na mikrometarsku skalu. Sama metoda ne zahtijeva posebne tehnike ili sisteme, a razmak se može varirati od svega nekoliko angstrema do 10 nm što je optimalno za proučavanje molekula ili nanokristala. Uz to što je visoko reproducibilna, ova metoda omogućuje precizno praćenje razmaka prilikom izrade elektroda upotrebom tzv. *feedback* signala. Tim pojmom se najčešće označava vrijednost električne struje koja protječe između elektroda. Što su dvije elektrode bliže jedna drugoj, struja postaje osjetljivija zbog čega je moguće zaustaviti proces depozicije na točno određenoj udaljenosti.

Za razliku od elektrokemijske depozicije, površinski katalizirana kemijska depozicija predstavlja jednostavniji način izrade elektroda jer ne zahtijeva postojanje vanjskog strujnog kruga. Lokaliziranjem katalizatora na površini inicijalne elektrode atomi metala se mogu selektivno nanijeti na površinu elektrode uz pomoć reducensa. Proces se provodi uranjanjem inicijalne elektroda u otopinu metalnih iona i blagog reducensa, a razmak će ovisiti o vremenu i koncentraciji reaktanata [35].

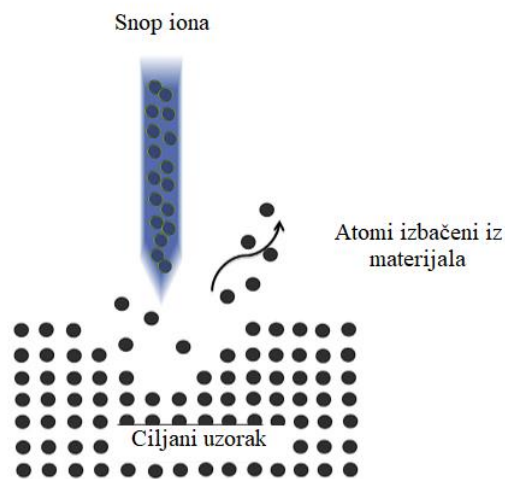
### 2.3.9. Elektromigracija

Fenomen elektromigracije poznat je više od 100 godina. Primjenom električnog polja moment elektrona moguće je prenijeti na ione što rezultira njihovim postepenim pomicanjem. U početku se smatrala pogreškom u mikroelektronici, ali je pronašla primjenu u izradi *narrow gap* elektroda. Prolazak struje velike gustoće ili primjena jake istosmjerne struje na tanku metalnu žicu uzrokuje pomicanje atoma metala i pucanje same žice. Na taj način je moguće dobiti razmake od čak 1 nm uz visok stupanj efikasnosti, a cijeli proces je moguće nadgledati u realnom vremenu praćenjem vrijednosti struje i napona. Ova metoda posebno je zahvalna u izradi troelektrodnih sustava. Dva su faktora koji mogu uzrokovati probleme prilikom izrade elektroda, a to su temperatura i krhotine metala potencijalno zaostale u proizvodnom procesu. Temperatura može imati značajan utjecaj na pucanje žice. Elektromigracija je termalno potpomognut proces i određena količina topline je potrebna za pravilno izvođenje, ali prekomjerna količina dovodi do nepoželjnog taljenja metala. Jedno od rješenja ovog problema je nadziranje odnosno smanjenje otpora u sustavu što rezultira nižim i stabilnijim temperaturama. Krhotine metala zaostale u prostoru između dvije žice dovest će do interferencije sa molekulama od interesa i maskiranja željenih signala. Zaostatke je zbog njihove veličine relativno teško detektirati (moguće uz TEM zbog velike rezolucije) [35].

### 2.3.10. Ablacija usmjerenim snopom iona i oksidativnom plazmom

Ablacija usmjerenim snopom iona (engl. *Focused ion beam* – FIB) često je korištena tehnika za izradu nanostrukture. S obzirom da je minimalni promjer FIB-a relativno malen (5-20 nm) kao i utjecaj na okolni materijal (za razliku od elektronske litografije), ova metoda pruža pouzdan i brz način izrade *narrow gap* elektroda uz visoku reproducibilnost.

Snop iona usmjeri se na materijal koji se želi oblikovati te dolazi do izbijanja atoma s površine materijala (slika 10). Koliko će atoma biti izbačeno i kojom će se brzinom proces odvijati ovisi o energiji i vrsti ionske zrake te vrsti materijala na kojeg se djeluje [37]. Slično FIB-u, oksidativna plazma se također može koristiti za složenu ablaciju prethodno pripremljenih nano žica u svrhu izrade *narrow gap* elektroda. Kao nano žica se najčešće koriste ugljične nanocjevčice različite debljine stjenke [35].



**Slika 10:** Prikaz ablacije usmjerenim snopom iona [37].

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Kemikalije, pribor i aparatura

Za provedbu eksperimenta bila su potrebne otopina ferocena ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) i otopina elektrolita. Otopina ferocena koncentracije  $4 \times 10^{-3}$  M dobivena je otapanjem 0,0372g ferocena u 50 mL acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Otopina elektrolita dobivena je otapanjem 0,07751g tetrabutilamonijeva heksafluorofosfata ( $\text{TBAPF}_6$ ) u 1 mL acetonitrila. Početna koncentracija tako priređene otopine iznosila je  $2 \times 10^{-1}$  M.

Reakcijske otopine dobivene su kombinacijom otopine ferocena uz različita razrjeđenja otopine elektrolita. Otopina koncentracije  $1 \times 10^{-1}$  M dobivena je miješanjem 0,5 mL otopine ferocena sa 0,5 mL otopine elektrolita. Otopina koncentracije  $1 \times 10^{-2}$  M dobivena je tako što je 0,5 mL otopine elektrolita razrijeđeno sa 4,5 mL acetonitrila. 0,5 mL tako pripremljene otopine zatim je pomiješano sa 0,5 mL otopine ferocena čime je dobivena druga reakcijska otopina. Treća reakcijska otopina koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  M dobivena je miješanjem 0,5 mL prethodno razrijeđene otopine elektrolita sa novih 4,5 mL acetonitrila nakon čega je 0,5 mL tako pripremljene otopine pomiješano s 0,5 mL otopine ferocena. U tablici 1. nalazi se prikaz svih korištenih reagensa.

**Tablica 2.** Popis kemikalija korištenih u eksperimentu

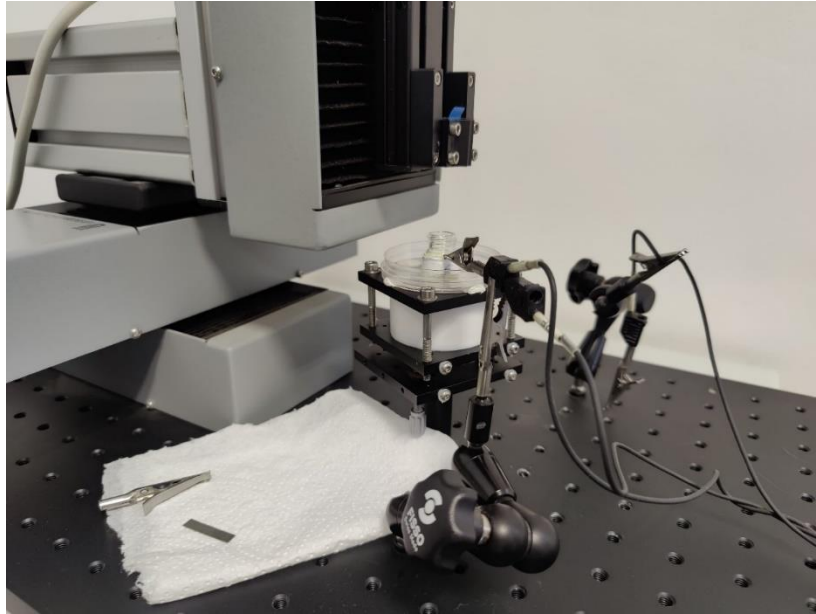
| Naziv kemikalije                     | Kemijska formula  | Molekulska masa (g/mol) |
|--------------------------------------|---|-------------------------|
| Ferocen                              | $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$                                     | 186,03                  |
| Tetrabutilamonijev heksafluorofosfat | $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{PF}_6)$ | 387,43                  |
| Acetonitril                          | $\text{CH}_3\text{CN}$  | 41,05                   |

### 3.2. Karakterizacija

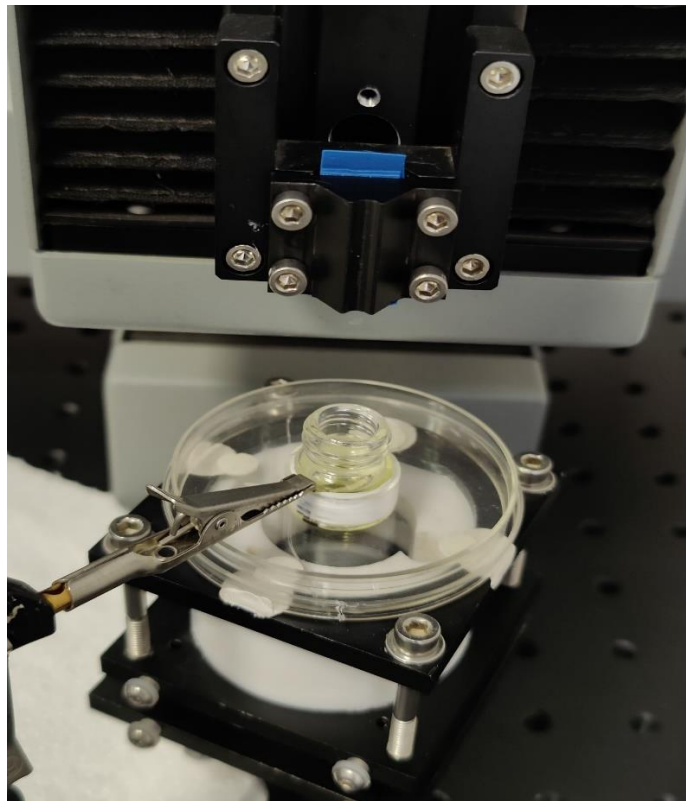
Eksperiment se sastojao od niza mjerenja u 3 otopine koncentracija  $1 \times 10^{-1} \text{M}$ ,  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  i  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Mjerenja su izvršena uporabom komercijalnog skenirajućeg elektrokemijskog mikroskopa SECM model 370 (Uniscan Instruments) sa PG580R biopotencijostatom kao elektrokemijskim sučeljem. Mjerenja su vršena u dvoelektrodnom sustavu gdje je za radnu elektrodu korištena platinska disk elektroda promjera 50 mikrometara (slika 14) dok je pomoćnu elektrodu predstavljala platinska vrpca debljine 0,1 mm, širine 3 mm i duljine 25 mm. Sustav je vidljiv na slikama 11, 12 i 13.

S obzirom da je kao pomoćna elektroda korištena platinska vrpca koja nije rigidan materijal dolazilo je do njenog savijanja i samim time potencijalno nejednakog kontakta sa radnom elektrodom. Ovom problemu je doskočeno tako što je pomična ruka mikroskopa postavljena na vrijednost manju od  $0 \mu\text{m}$  te je u malim inkrementima vraćana prema  $0 \mu\text{m}$ . Trenutak u kojem je dobiven signal zabilježen je kao prva točka mjerenja.

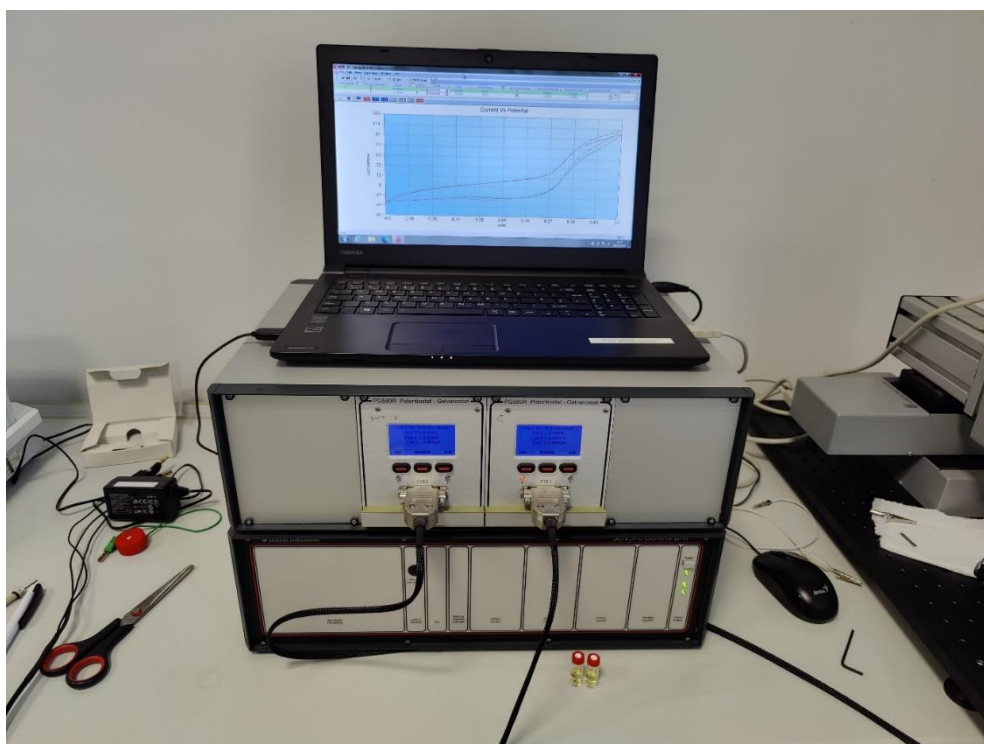
Korištena metoda bila je ciklička voltametrija, a mjerenja su vršena u rasponu potencijala od 0 do 0.6V uz konstantnu vrijednost brzine mjerenja (scan rate) od 50 mv/s. Ono što se variralo prilikom mjerenja bila je međusobna udaljenost radne i pomoćne elektrode. Vrijednosti pri kojima su vršena mjerenja su:  $1000 \mu\text{m}$ ,  $500 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m}$ ,  $30 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$  i  $0 \mu\text{m}$ .



*Slika 11:*SECM model 370 (Uniscan Instruments).



*Slika 12:* SECM model 370 (Uniscan Instruments).



*Slika 13:* PG580R biopotenciostat.

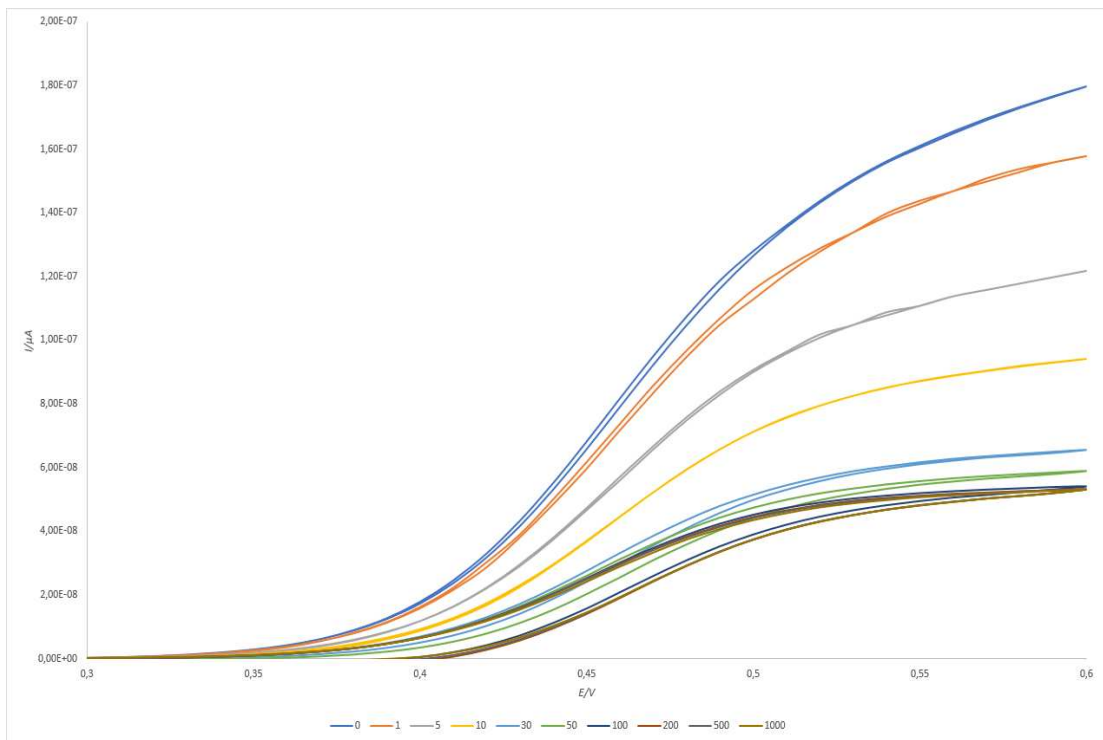


*Slika 14:* Platinska disk elektroda promjera 50 mikrometara.



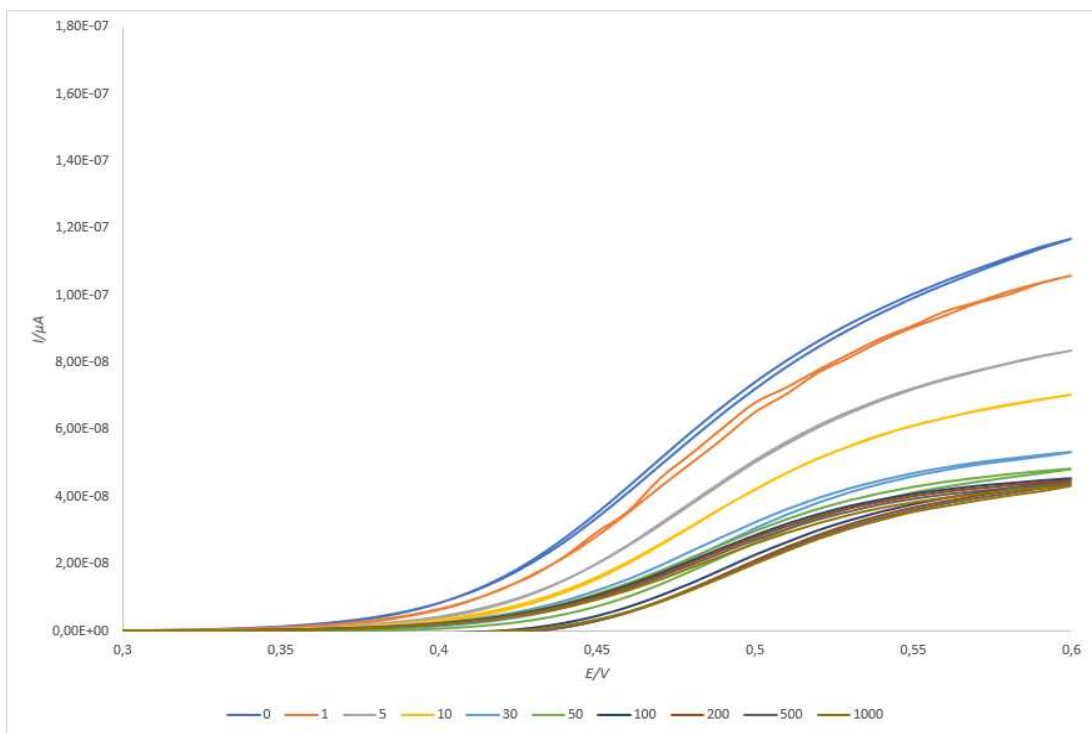
## 4. Rezultati i rasprava

Na slici 15 iskazana je ovisnost jakosti električne struje u ovisnosti o potencijalu i udaljenosti između elektroda. Iz grafa je vidljivo kako je vrijednost ohmske struje (ravni dio grafa) relativno mala u odnosu na vrijednost faradejske struje koja nastaje prilikom oksidacije elektrokemijski aktivnog spoja što je u ovom slučaju ferocen.

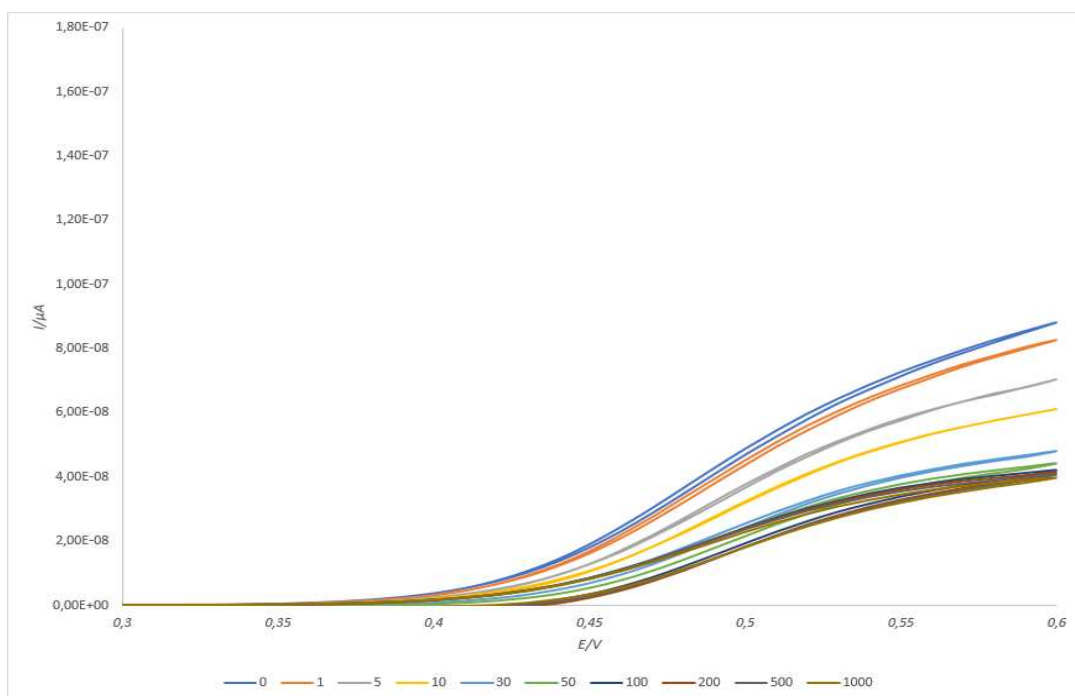


**Slika 15:** Jakost električne struje u ovisnosti o potencijalu i udaljenosti između elektroda (0,1M).

Kapacitivna struja koja nastaje akumuliranjem iona na površini elektrode zanemarive je vrijednosti budući da mjerenja nisu vršena na dovoljno malim udaljenostima [38]. Također, porastom potencijala raste i iznos struje. Porast je u početku gotovo zanemariv, a značajniji rast bilježi se pri vrijednostima potencijala od 0,4V i dalje budući da je to raspon u kojem dolazi do oksidacije ferocena.

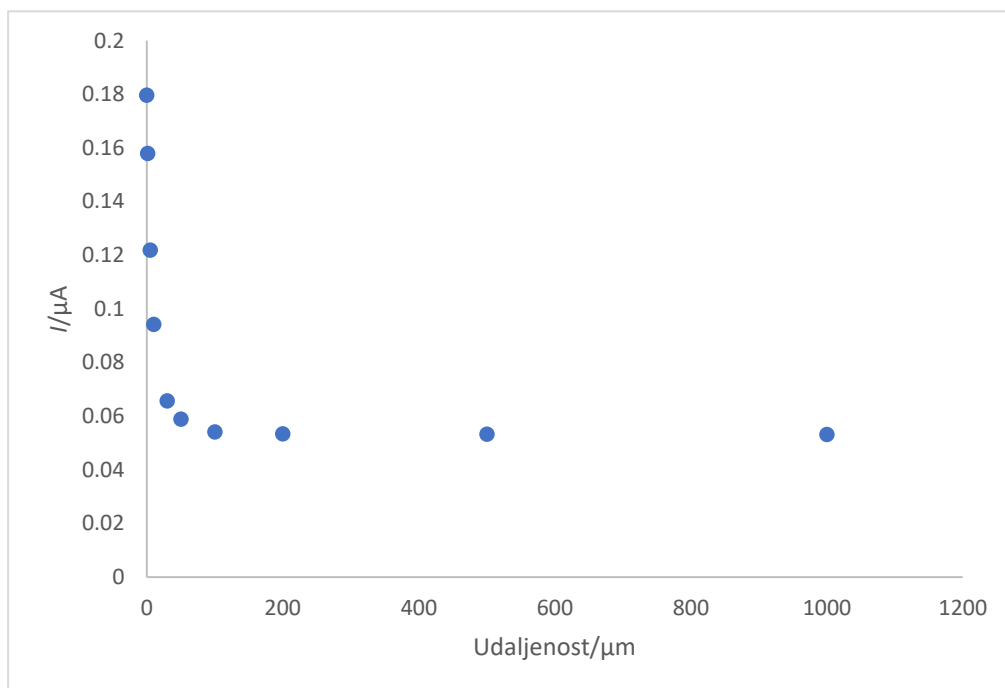


**Slika 16:** Jakost električne struje u ovisnosti o potencijalu i udaljenosti između elektroda (0,01M).

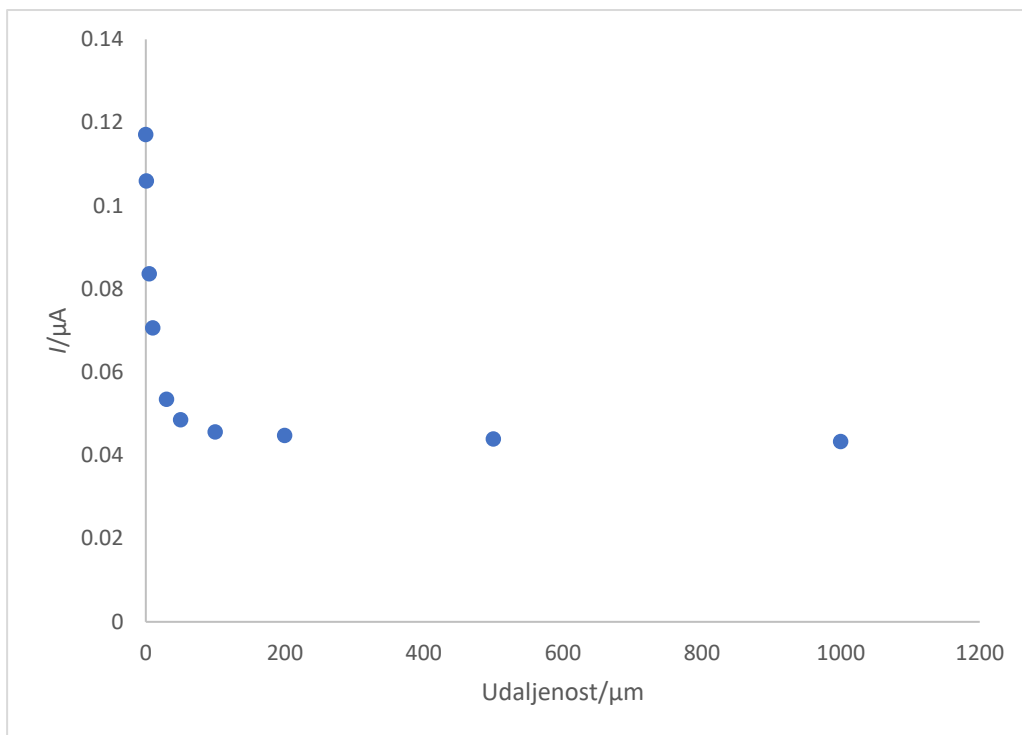


**Slika 17:** Jakost električne struje u ovisnosti o potencijalu i udaljenosti između elektroda (0,001M).

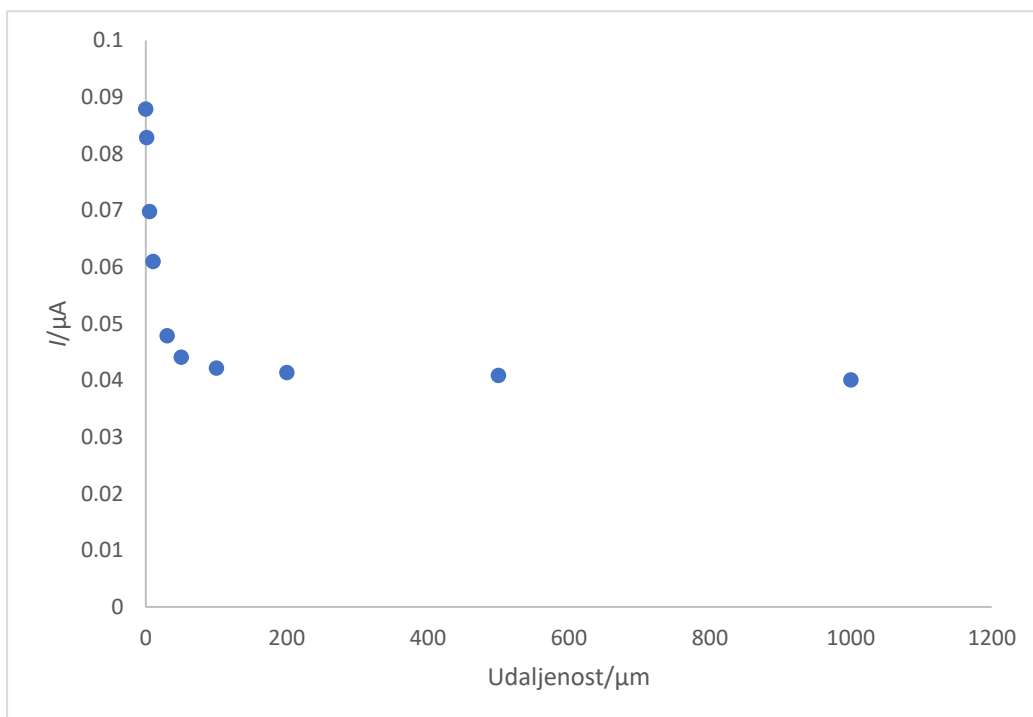
Rezultati mjerenja otopina koncentracija 0,01M (slika 16) te 0,001M (slika 17) u skladu su sa vrijednostima zabilježenim na grafu 1 iako su vrijednosti struje u ovim slučajevima nešto niže budući da se koncentracija elektrolita smanjuje. Takvi rezultati u skladu su sa predviđanjima.



**Slika 18:** Ovisnost jakosti struje o udaljenosti elektroda (0,1M).



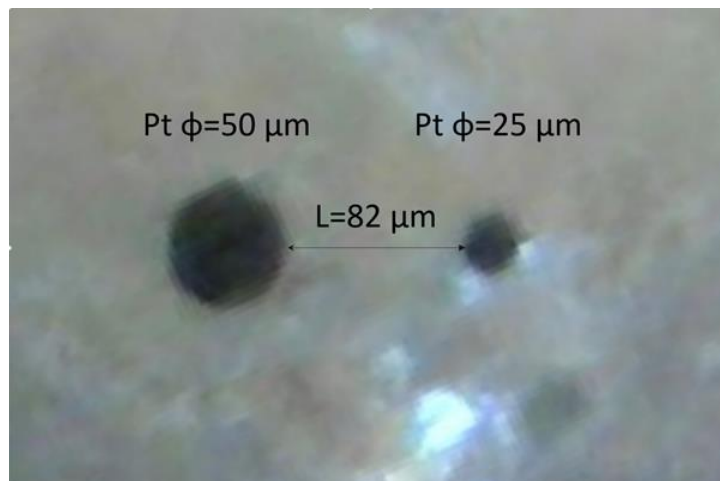
**Slika 19:** Ovisnost jakosti struje o udaljenosti elektroda (0,01M).



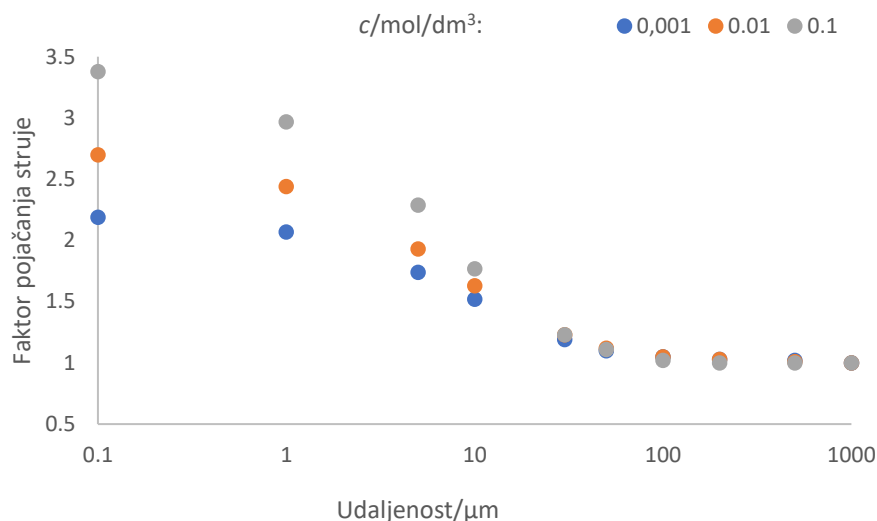
**Slika 20:** Ovisnost jakosti struje o udaljenosti elektroda (0,001M).

Na slikama 18, 19 i 20 iskazane su vrijednosti strujnih maksimuma u odnosu na udaljenost između radne i pomoćne elektrode. Iz danih vrijednosti jednostavno je zaključiti da smanjenjem udaljenosti između elektroda raste vrijednost struje koja se može mjeriti cikličkom

voltametrijom. Također, vidljivo je da nema drastične promjene u mjerenjima za udaljenosti veće ili jednake 100  $\mu\text{m}$ . Prvi porast vrijednosti bilježi se pri udaljenosti od 50  $\mu\text{m}$  te nastavlja višestruko rasti kako se udaljenost nastavlja smanjivati. U sklopu ovog rada izvršena su i mjerenja s elektrodom drugačijeg dizajna od ranije opisanog sustava. Narrow gap elektroda (slika 21) napravljena je tako da se u staklenu kapilaru utali platinska žica promjera 25  $\mu\text{m}$  koja je uvučena u staklenu cijev pored platinske žice promjera 50  $\mu\text{m}$  i zajedno izvučena taljenjem i razvlačenjem u jednu kapilaru pri čemu je dobiven razmak platinskih elektroda od 85  $\mu\text{m}$ . Nedostatak ove metode je otežana kontrola razmaka između elektroda te dobivanje fiksne vrijednosti udaljenosti. Daljnja mjerenja s ovom elektrodom prekinuta su budući da nije imala značajan koeficijent pojačanja u odnosu na klasični mikroelektrodni sustav, ali je bila povod za istraživanje utjecaja udaljenosti na pojačanje strujnog odziva.



**Slika 21:** Mikroskopski snimak elektrode uz razmak od 82  $\mu\text{m}$ .



**Slika 22:** Faktor pojačanja u odnosu na udaljenost elektroda i koncentraciju pomoćnog elektrolita.

**Tablica 3.** Faktor pojačanja u odnosu na udaljenost elektroda i koncentraciju pomoćnog elektrolita

| Udaljenost/ $\mu\text{m}$ | $c/\text{mol dm}^{-3}$ |      |      |
|---------------------------|------------------------|------|------|
|                           | 0,001                  | 0,01 | 0,10 |
| 0,1                       | 2,19                   | 2,70 | 3,38 |
| 1                         | 2,07                   | 2,44 | 2,97 |
| 5                         | 1,74                   | 1,93 | 2,29 |
| 10                        | 1,52                   | 1,63 | 1,77 |
| 30                        | 1,19                   | 1,23 | 1,23 |
| 50                        | 1,10                   | 1,12 | 1,11 |
| 100                       | 1,05                   | 1,05 | 1,02 |
| 200                       | 1,03                   | 1,03 | 1,00 |
| 500                       | 1,02                   | 1,01 | 1,00 |
| 1000                      | 1,00                   | 1,00 | 1,00 |

Podatak koji najjednostavnije pokazuje uspješnost eksperimenta je faktor pojačanja struje u odnosu na udaljenost elektroda i koncentracije pomoćnog elektrolita. On je dobiven računski tako što je svaka dobivena vrijednost jakosti strujnog vrha podijeljena s vrijednosti strujnog vrha pri udaljenosti elektroda kod kojih je strujni vrh ograničen difuzijom elektroaktivne tvari (pri udaljenostima od 100 do 1000  $\mu\text{m}$ ). Na taj način dobiven je podatak o

tome koliko je puta veći odziv sa smanjenom udaljenosti u odnosu na početne parametre. Iz slike 22 i tablice 3 vidljivo je kako nema značajnog povećanja za udaljenosti veće ili jednake 100  $\mu\text{m}$  što se podudara sa ostalim mjerenjima. Također je vidljivo da je povećanje proporcionalno povećanju koncentracije pomoćnog elektrolita odnosno da najveće poraste u strujnim maksimumima imamo kod otopine s najvećom koncentracijom pomoćnog elektrolita.

Uz ferocen mjerenja su vršena i na  $\alpha$ -tokoferolu (vitamin E). Rezultati ovih mjerenja nisu zadovoljili očekivanja budući da nisu pratili trend uspostavljen mjerenjima uz ferocen. Pretpostavka je da jedan od problema leži u činjenici da  $\alpha$ -tokoferol tvori film na površini elektroda što mijenja uvjete mjerenja budući da debljina samog filma i stupanj pokrivenosti elektrode u ovom slučaju nisu bili kontrolirani.

## 5. Zaključak

Upotreba *narrow gap* elektroda pokazala se uspješnom za elektrokemijska mjerenja u tekućim medijima niske električne vodljivosti. Eksperimentalno dobiveni rezultati jasno potvrđuju početnu tezu o pojačanju odziva smanjenjem udaljenosti. Smanjenjem udaljenosti između elektroda smanjuje se put koji ioni moraju proći te ih samim time veći broj može biti detektiran na površini radne elektrode. Budući da se radi o medijima niske električne vodljivosti, ova metoda omogućuje relativno jednostavna mjerenja uz minimalnu količinu pomoćnog elektrolita čime se izbjegava njegov pretjeran utjecaj na vjerodostojnost rezultata.

Rezultati također otkrivaju kako utjecaj pomoćnog elektrolita na jakost odziva nije moguće u potpunosti zanemariti budući da je iz podataka vidljivo kako je odziv bio jači u otopinama s većom koncentracijom pomoćnog elektrolita, ali je dokazano da udaljenost igra bitniju ulogu budući da pri udaljenostima većim od 100  $\mu\text{m}$  nije bilo znatne razlike u odzivu bez obzira na količinu pomoćnog elektrolita.

Ovim radom postavljeni su temelji mjerenja u medijima niske električne vodljivosti, ali metodu treba dodatno razvijati. Ono što je u samom radu istaknuto kao jedan od problema bilo je stvaranje filma prilikom mjerenja  $\alpha$ -tokoferola zbog čega bi za buduća mjerenja bilo pogodno izabrati molekulu sličnih elektrokemijskih svojstava osim mogućnosti stvaranja filma na površini elektrode. Također, mjerenja bi bila jednostavnija, točnija i dosljednija ukoliko bi se umjesto fleksibilne pomoćne elektrode koristila pomoćna elektroda načinjena od krutog materijala koji se može ugladiti čime bi se osigurala ravna površina, a samim time i bolji kontakt između radne i pomoćne elektrode.



## 6. Literatura

1. <https://www.news-medical.net/life-sciences/Electrochemical-Analysis.aspx> (5.9. 2023.)
2. <https://www.eag.com/techniques/electrochemical-analysis/> (5.9. 2023.)
3. <https://alevelchemistry.co.uk/notes/electrochemical-cells/> (6.9.2023.)
4. I. Piljac, *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb 2010.
5. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Chemistry\\_1e\\_\(OpenSTAX\)/17%3A\\_Electrochemistry/17.2%3A\\_Galvanic\\_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chemistry_1e_(OpenSTAX)/17%3A_Electrochemistry/17.2%3A_Galvanic_Cells) (6.9.2023.)
6. [https://chem.libretexts.org/Courses/Mount\\_Royal\\_University/Chem\\_1202/Unit\\_6%3A\\_Electrochemistry/6.2%3A\\_Standard\\_Electrode\\_Potentials](https://chem.libretexts.org/Courses/Mount_Royal_University/Chem_1202/Unit_6%3A_Electrochemistry/6.2%3A_Standard_Electrode_Potentials) (6.9.2023.)
7. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j02/index.html> (6.9.2023.)
8. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic\\_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells) (6.9.2023.)
9. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic\\_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells) (6.9.2023.)
10. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Analytical\\_Sciences\\_Digital\\_Library/Courseware/Analytical\\_Electrochemistry%3A\\_The\\_Basic\\_Concepts/05\\_Experimental\\_Hardware/C.\\_Working\\_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C._Working_Electrodes) (7.9.2023.)
11. <https://www.allumcorp.com/variety-features-and-shapes-of-working-electrodes/> (7.9.2023.)
12. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Analytical\\_Sciences\\_Digital\\_Library/Courseware/Analytical\\_Electrochemistry%3A\\_Potentiometry/03\\_Potentiometric\\_Theory/04\\_Reference\\_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_Potentiometry/03_Potentiometric_Theory/04_Reference_Electrodes) (7.9.2023.)
13. <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=elektroda> (7.9.2023.)
14. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=srebro%2Fsrebrov+klorid+elektroda> (7.9.2023.)

15. T. J. Smith and K. J. Stevenson, *Reference Electrodes*, The University of Texas at Austin, USA
16. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Analytical\\_Sciences\\_Digital\\_Library/Courseware/Analytical\\_Electrochemistry%3A\\_The\\_Basic\\_Concepts/05\\_Experimental\\_Hardware/B.\\_Reference\\_and\\_Auxiliary\\_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/B._Reference_and_Auxiliary_Electrodes) (8.9.2023.)
17. C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects: An Introduction*, Organic Process Research & Development 2007,11, 105–113
18. M. Bliznac, *Otapala u organskoj sintezi*, završni rad; Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet
19. <https://chemistryscore.com/protic-vs-aprotic-solvents/> (9.9.2023.)
20. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_and\\_Websites\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Chemical\\_Reactions/Chemical\\_Reactions\\_Examples/Electrolytes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Chemical_Reactions/Chemical_Reactions_Examples/Electrolytes) (9.9.2023.)
21. P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, Oxford.
22. <https://typeset.io/questions/what-is-the-role-of-supporting-electrolyte-in-5f5ghbxycn> (10.9.2023.)
23. <http://struna.ihjj.hr/naziv/faradejska-struja/3250/> (10.9.2023.)
24. T. Shono, *Oxidation by Electrochemical Methods*, Comprehensive Organic Synthesis Volume 7, 1991, 789-813
25. E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, N. V. Rees, R. G. Compton, *How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”?* A Theoretical and Experimental Investigation, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 11157–11171
26. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory\\_Chemistry/Introductory\\_Chemistry\\_\(CK-12\)/23%3A\\_Electrochemistry/23.05%3A\\_Standard\\_Hydrogen\\_Electrode](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Introductory_Chemistry_(CK-12)/23%3A_Electrochemistry/23.05%3A_Standard_Hydrogen_Electrode) (15.6.2023.)
27. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry*, J. Chem. Educ. 2018, 95, 197–206
28. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Analytical\\_Sciences\\_Digital\\_Library/Course](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Course)

- ware/Analytical\_Electrochemistry%3A\_The\_Basic\_Concepts/05\_Experimenta  
l\_Hardware/B.\_Reference\_and\_Auxiliary\_Electrodes (15.6.2023.)
29. <https://www.comsol.com/blogs/modeling-electroanalysis-cyclic-voltammetry/>  
(16.6.2023.)
  30. S. W. Abeykoon, R. J. White, *Continuous Square Wave Voltammetry for High  
Information Content Interrogation of Conformation Switching Sensors*, ACS  
Meas. Sci. Au 2023, 3, 1–9
  31. [https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kapaju%C4%87a+%C5%BEivina  
+elektroda](https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kapaju%C4%87a+%C5%BEivina<br/>+elektroda) (21.6.2023.)
  32. O Abollino, A Giacomino, M Malandrino, *Stripping Voltammetry*, Encyclopedia  
of Analytical Science, 3rd Edition
  33. S B Adeloju, *Amperometry*, Elsevier 2005.
  34. T. Nagase, T. Kubota, S. Mashiko, *Fabrication of nano-gap electrodes for  
measuring electrical properties of organic molecules using a focused ion beam*,  
Thin Solid Films 438 – 439 (2003) 374–377
  35. T. Li, Wenping Hu, D. Zhu, *Nanogap Electrodes*, Adv. Mater. 2010, 22, 286–  
300
  36. L. Wang, L. Wang, Lei, D. Xiang, *Advance of Mechanically Controllable Break  
Junction for Molecular Electronics*, Top Curr Chem (Z) (2017) 375:61
  37. N. S. Rajput, X. Luo, *FIB Micro-/Nano-fabrication*, Micromanufacturing  
Engineering and Technology
  38. <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/capacitive-current/>  
(29.07.2024.)

## 7. Životopis



### Borna Miklošević

Datum rođenja: 18/10/1999 | Državljanstvo: hrvatsko | Spol: Muško | Telefonski broj:

(+385) 998325116 (Mobilni telefon) | E-adresa: [borna988@gmail.com](mailto:borna988@gmail.com)

#### ● OBRAZOVANJE I OSPOBLJAVANJE

2021 – TRENUTAČNO Osijek, Hrvatska

**MAGISTAR KEMIJE** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

Internetske stranice <http://www.kemija.unios.hr/>

2018 – 2021 Osijek, Hrvatska

**PRVOSTUPNIK KEMIJE** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

Internetske stranice <http://www.kemija.unios.hr/>

2014 – 2018 Vinkovci, Hrvatska

**OPĆA GIMNAZIJA** Gimnazija Matije Antuna Reljkovića

Internetske stranice <https://gimnazijavk.hr/>

2006 – 2014 Vinkovci, Hrvatska

**OSNOVNA ŠKOLA** Osnovna škola Vladimira Nazora

Internetske stranice <https://www.os-vnazora-vk.skole.hr>

#### ● RADNO ISKUSTVO

05/09/2023 – 08/09/2023 Osijek, Hrvatska

**STRUČNA PRAKSA** INSPECTO D.O.O.

Rad na analizama:

- određivanje kalija u tlu
- pH i hidrolička
- priprema i određivanje metala na ICP-MS-u
- priprema i analiza pesticida na LC-MS/MS-u i GC-MS/MS-u

29/03/2023 – 30/03/2023 Osijek, Hrvatska

**STRUČNA PRAKSA** NASTAVNI ZAVOD ZA JAVNO ZDRAVSTVO OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

- upoznavanje s principima tekućinske kromatografije
- priprema uzoraka
- rad na instrumentu DIONEX ICS 6000
- obrada rezultata

01/07/2022 – TRENUTAČNO Osijek, Hrvatska

**ADMINISTRATIVNI POSLOVI** TELEMACH HRVATSKA D.O.O.

-asistent za korisničke zahtjeve i prigovore

07/2021 – 07/2022 Osijek, Hrvatska

**RAD U PROIZVODNJI ELEKTRONIČKIH PROIZVODA** SOLDERED ELECTRONICS D.O.O.

-pakiranje i proizvodnja elektroničkih proizvoda

07/2018 – 07/2021 Osijek, Vukovar, Hrvatska

**RAD U TRGOVINI** KAUFLAND K.D. HRVATSKA

-punjenje polica i održavanje trgovine

## ● JEZIČNE VJEŠTINE

---

Materinski jezik/jezici: **HRVATSKI**

Drugi jezici:

|                 | RAZUMIJEVANJE |         | GOVOR                 |                        | PISANJE |
|-----------------|---------------|---------|-----------------------|------------------------|---------|
|                 | Slušanje      | Čitanje | Govorna<br>produkcija | Govorna<br>interakcija |         |
| <b>ENGLESKI</b> | C1            | C1      | C1                    | C1                     | C1      |

*Razine: A1 i A2: temeljni korisnik; B1 i B2: samostalni korisnik; C1 i C2: iskusni korisnik*

## ● DIGITALNE VJEŠTINE

---

MS Office (Word Excel PowerPoint) | Komunikacijski programi (Skype Zoom TeamViewer) | Internet

## ● KONFERENCIJE I SEMINARI

---

22/10/2022 Zagreb

**7. Simpozij studenata kemičara**

---