

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Željka Boček

**Razvoj i karakterizacija grafenskog čvrstog kontakta za *inkjet* ispisane
ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita**

Zagreb, 2022.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Petra Kassala i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2021./2022.



Ovaj rad izrađen je u sklopu projekta UIP-2020-02-9139 Hrvatske zaklade za znanost.

POPIS SIMBOLA:

3DOM - trodimenzionalni makroporozni ugljik

A - amplituda

ac - izmjenična struja

a - aktivitet

C - kapacitet

C_{dl} - kapacitet dvosloja

C_L - kapacitet čvrstog kontakta

CWE - *coated wire* elektroda

dc - istosmjerna struja

DOD - *drop-on-demand*

DOS - bis(2-etilheksil) sebacat

E - potencijal

E^0 - standardni redukcijski potencijal

EIS - elektrokemijska impedancijska spektroskopija

F - Faradayeva konstanta

f - frekvencija

GC - staklasti ugljik

i, I - električna struja

IPL - svjetla visokog intenziteta (*intense pulsed light*)

ISM - ion-selektivna membrana

j - imaginarna jedinica

LOD - granica detekcije

pA – p-vrijednost aktiviteta aniona

PANI - polianilin

PEDOT - poli(3,4-etilendioksitiofen)

pH – p-vrijednost aktiviteta H_3O^+ iona

pM – p-vrijednost aktiviteta metalnih iona

POT - poli(3-oktiltiofen)

PPy - polipirol

PVC - polivinil klorid

Q_{dl} - naboj elektrokemijskog dvosloja

R - opća plinska konstanta

R - otpor

R^2 - koeficijent

R_p - polarizacijski otpor

R_t - ukupan otpor elektrode

R_Ω - omski otpor

SC - čvrsti kontakt

T - temperatura

t - vrijeme

THF - tetrahidrofur

Z - impedancija

z - broj izmijenjenih elektrona

ω - kružna frekvencija

φ - fazni kut

Sadržaj

1. UVOD	1
2. CILJEVI RADA.....	2
3. OPĆI DIO	3
3.1. Kemijski senzori.....	3
3.2. Elektrokemijski senzori	4
3.3. Ion-selektivne elektrode	5
3.3.1. Ion-selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom	5
3.3.2. Ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita.....	7
3.3.3. Redoks aktivni čvrsti kontakti.....	8
3.3.4. Čvrsti kontakti s velikim kapacitetom elektrokemijskog dvosloja.....	9
3.3.5. Grafenski čvrsti kontakti	10
3.3.6. Izazovi u primjeni ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita.....	12
3.4. Inkjet ispis	15
3.5. Elektrokemijske metode	16
3.5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	16
3.5.2. Ciklička voltometrija.....	19
3.5.3. Potenciometrija.....	21
4. EKSPERIMENTALNI DIO	23
4.1. Kemikalije	23
4.2. Aparatura.....	23
4.3. Priprema otopina i disperzija.....	24
4.3.1. Priprema standardnih otopina NH_4Cl	24
4.3.2. Priprema grafenske tinte.....	24
4.3.3. Priprema otopine polimerne ion-selektivne membrane.....	24
4.4. Karakterizacija grafenskog čvrstog kontakta	25
4.4.1. Priprema grafenskog čvrstog kontakta za karakterizaciju.....	25
4.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	25
4.4.3. Ciklička voltometrija.....	26
4.5. Priprema ion-selektivnih elektroda.....	26
4.5.1. Ion-selektivne elektrode bez čvrstog kontakta	26
4.5.2. Ion-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom.....	27
4.6. Karakterizacija ion-selektivnih elektroda.....	28
4.6.1. Potenciometrijska mjerenja.....	28
4.6.2. Test na vodeni sloj.....	29
5. REZULTATI I RASPRAVA	30
5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	30
5.1.1. Impedancijski spektri neobrađenog čvrstog kontakta	30
5.1.2. Impedancijski spektri Ag ispisanih elektroda.....	32
5.2. Ciklička voltometrija	34

5.3. Potenciometrijska mjerenja	35
5.3.1. Optimiranje debljine membrane.....	35
5.3.2. Elektrode s čvrstim kontaktom	39
5.3.3. Reverzibilnost.....	46
5.3.4. Test na vodeni sloj.....	47
6. ZAKLJUČAK.....	49
7. ZAHVALE.....	50
8. LITERATURA	51
9. SAŽETAK	54
10. SUMMARY	55
11. ŽIVOTOPIS.....	56

1. UVOD

Sve veća težnja minijaturizaciji i prenosivosti uređaja, pa tako i analitičkih senzora, izazvala je potrebu za izvedbom novih rješenja koja će omogućiti jednako kvalitetnu ili bolju analizu od trenutno dostupnih komercijalnih sustava te omogućiti olakšanu prenosivost, minimalno održavanje i dugotrajnu stabilnost te jednostavnost izvedbe i korištenja novih sustava.

Kao odgovor na zahtjev minijaturizacije ion-selektivnih elektroda pojavile su se ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita, poznate i kao čvrstofazne ion-selektivne elektrode. Zamjenom tekuće komponente trenutno uvriježenih ion-selektivnih elektroda omogućena je izrada manjih analitičkih sustava koji se mogu sastaviti u obliku integriranih, minijaturiziranih i prenosivih sustava koji omogućuju analizu na licu mjesta.

Prednosti uporabe čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda nad trenutno dostupnim komercijalnim elektrodama su brojne – visoka selektivnost i osjetljivost na primarni ion, veća robusnost i manja osjetljivost na okolišne uvjete (tlak, temperatura, svjetlost, izloženost CO₂ i O₂), raznolikost izvedbe i širok spektar dostupnih metoda izrade, već spomenuta minijaturizacija, jednostavnost izrade, uporabe i održavanja itd. Naravno, s prednostima koje pružaju novi sustavi dolaze i izazovi koje treba prevladati da bi se omogućila njihova uporaba.

Ključna komponenta razvoja čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda koju treba optimirati da bi se omogućila njihova komercijalna uporaba je čvrsti kontakt, koji zamjenjuje unutarnji elektrolit trenutno korišten u komercijalnim ion-selektivnim elektrodama i ima ulogu pretvorbe kemijskog signala u analitički signal tako da na temelju svojih svojstava omogući pretvorbu ionske vodljivosti ion-selektivne membrane u elektronsku vodljivost elektrodnog materijala. Grafen je zbog svoje odlične vodljivosti, velike specifične površine, povoljnih mehaničkih svojstava, hidrofobnosti te kemijske i temperaturne stabilnosti odličan kandidat za tu ulogu pa je i predmet mnogih istraživanja čiji je cilj optimizacija njegove primjene u ion-selektivnim elektrodama nove generacije.

2. CILJEVI RADA

Cilj ovog rada je razvoj i karakterizacija grafenskog čvrstog kontakta pripremljenog iz grafenske tinte za uporabu u čvrstofaznim ion-selektivnim elektrodama, te optimizacija pripremljenih elektroda za analitičku primjenu.

Svrha uporabe grafenskog čvrstog kontakta je postizanje dobre ion-elektron pretvorbe na temelju njegovog velikog kapaciteta kao posljedice velike specifične površine i njegove dobre električne vodljivosti te poboljšana stabilnost pripremljenih elektroda na temelju inertnosti i hidrofobnosti grafena kao materijala.

Kako je jedna od glavnih prednosti ove vrste ion-selektivnih elektroda mogućnost minijaturizacije i izrade metodama koje omogućuju jednostavnu, brzu i masovnu proizvodnju, cilj je i pripremiti planarne čvrstofazne ion-selektivne elektrode s grafenskim čvrstim kontaktom pripremljene u potpunosti metodom *inkjet* ispisa tako da se osim metalne elektrode navedenom metodom nanese i čvrsti kontakt, a na pripremljene čvrstofazne elektrode se nakapavanjem nanese ion-selektivna polimerna membrana za detekciju amonijevih iona.

3. OPĆI DIO

3.1. Kemijski senzori

Kemijski senzori su uređaji koji pretvaraju kemijsku informaciju, koja potječe od kemijske reakcije analita ili od fizikalnog svojstva promatranog sustava, u analitički koristan signal. Kemijski senzori sastoje se od dva glavna dijela: receptora, u kojem se kemijska informacija pretvara u oblik energije koju pretvornik može izmjeriti; i pretvornika, koji pretvara tu energiju u analitički koristan signal i ne pokazuje selektivnost prema analitu.

Receptorski dio temelji se na fizikalnom, kemijskom ili biokemijskom načinu rada. Kod fizikalnog načina rada ne dolazi do kemijske reakcije, nego do promjene nekog fizikalnog svojstva poput apsorbancije, vodljivosti, indeksa loma itd. Kod kemijskog načina rada analitički signal potječe od kemijske reakcije u kojoj sudjeluje analit. Za biokemijski način rada izvor analitičkog signala je biokemijski proces, primjerice prepoznavanje antitijelo-antigen kao kod imunosenzora.

Prema načinu rada pretvornika kemijske senzore možemo podijeliti na optičke, elektrokemijske, električne, masene, magnetske i termokemijske. Optički pretvornici pretvaraju promjene optičkih svojstava uslijed interakcije analita i receptora u mjerljiv analitički signal. Kod elektrokemijskih pretvornika interakcijom analita s površinom elektrode dolazi do nastajanja mjerljivog analitičkog signala. Kod električnih pretvornika signal nastaje uslijed promjene električnih svojstava (poput otpora) uzrokovane interakcijom analita s receptorom. Maseni pretvornici pretvaraju promjenu mase uslijed nakupljanja analita na posebno modificiranoj površini u promjenu svojstva potpornog materijala. Magnetski pretvornici temelje se na promjeni paramagnetskih svojstava plina koji se analizira. Termokemijski pretvornici temelje se na toplinskim učincima koji se odvijaju uslijed kemijske reakcije ili adsorpcije analita [1].

3.2. Elektrokemijski senzori

Elektrokemijski senzori temelje se na elektrokemijskoj reakciji analita. Kada se elektrokemijska reakcija na dodirnoj granici analita i aktivne tvari senzora odvija spontano, pri čemu se, uz ravnotežne uvjete, uspostavlja razlika električnoga potencijala, govorimo o potenciometrijskim sensorima. Kad se elektrokemijska reakcija analita odvija pod učinkom vanjske pobude, pri čemu mjerimo jakost električne struje, govorimo o amperometrijskim sensorima. Izrada elektrokemijskoga senzora može biti ista za potenciometrijske i amperometrijske senzore, a jedina je razlika u načinu djelovanja. Potenciometrijskim sensorima odziv (razliku potencijala tj. napon) mjerimo pod termodinamički ravnotežnim uvjetima, a amperometrijskim sensorima mjerimo jakost struje pod uvjetima stalnoga dotoka analita pod učinkom vanjske pobude, koja može biti različita.

Prednosti elektrokemijskih senzora su visoka osjetljivost, široko dinamičko područje, kompaktnost i mogućnost minijaturizacije, niska potrošnja električne energije, izvrsno ponašanje u otopinama elektrolita i mogućnost određivanja aktiviteta analita.

S druge strane kod elektrokemijskih senzora javljaju se i značajni nedostaci poput ograničene selektivnosti, trošenja senzorskog materijala u realnim uzorcima, problema zagađivanja površine senzora, osjetljivosti na elektromagnetska polja i difuzijskog potencijala [2].

3.3. Ion-selektivne elektrode

3.3.1. Ion-selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom

Ion-selektivne elektrode su elektrode s električnim potencijalom kao izlaznom veličinom, a služe za mjerenje aktiviteta ionskih vrsta [2]. U potenciometriji se kombiniraju s referentnim elektrodama i koriste u uvjetima gotovo bez prolaska struje [3]. Idealno, to su osjetne naprave čiji potencijal ovisi o aktivitetu samo jedne molekulske vrste prisutne u potenciometrijskoj ćeliji (kada su svi ostali potencijali na granicama faza dobro definirani i konstantni). U većine membranskih elektroda razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina posljedica je izmjene iona iz otopine i iona na površinskom dijelu materijala. Mjerljivi potencijal na membrani tada je iskazan Nernstovom jednačinom:

$$E = E_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

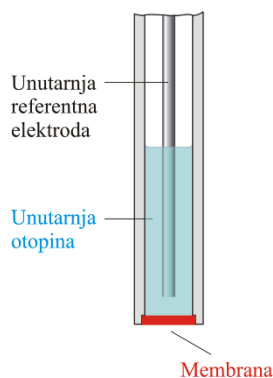
gdje je E elektrodni potencijal, E^0 standardni elektrodni potencijal, R opća plinska konstanta, T termodinamička temperatura, F Faradayeva konstanta, z broj izmijenjenih elektrona i a aktivitet iona odnosno analita. Učinak druge ionske vrste ovisit će o termodinamičkim obilježjima reakcije ionske izmjene i te druge ionske vrste, odnosno o odnosu gustoće struje izmjene jedne i druge ionske vrste. Takav učinak se iskazuje koeficijentom selektivnosti, koji se određuje eksperimentalno [2].

Iznad granice detekcije, ion-selektivne elektrode reagiraju na ione s promjenom mjerenog potencijala, a razliku potencijala još nazivamo i elektromotornom silom. Pri sobnoj temperaturi (25 °C) prema Nernstovoj jednačini predviđeno je da će deseterostruko povećanje aktiviteta iona i s nabojem z_i rezultirati povećanjem elektromotorne sile za 59.2 mV/ z_i . Izvor ovakvog odziva direktno je povezan s ovisnošću uzorka o razlici potencijala na granici faza između faze uzorka i hidrofobne ion-selektivne faze [4].

Prema prirodi veznih mjesta putem kojih se uspostavlja interakcija ionske vrste iz otopine s površinom membrane, membrane se mogu podijeliti na membrane koja imaju nepomična vezna mjesta (npr. membrana staklene elektrode) i na membrane s pomičnim veznim mjestima. U membrana s pomičnim veznim mjestima (npr. polimerne membrane), vezna su mjesta na molekulskim vrstama koje nazivamo ionofori. To mogu biti električki nabijene jedinice (tzv. tekući ionski izmjenjivači) i električki neutralni stvaraoci kompleksa. Budući da su ionofori otopljeni, oni su pomični i u slobodnom stanju i u stanju kompleksa. Na membrani postavljenoj između dvije elektrolitne otopine nastaje zamjena iona na obje strane membrane.

Zbog toga se pojavljuje razlika potencijala na jednoj i drugoj strani membrane. U materijalu membrane moraju postojati pokretljivi nosioci električnog naboja koji prenose električnu struju kroz membranu [2].

Ion-selektivne elektrode s polimernom membranom danas se najviše koriste jer pružaju najviše mogućnosti za selektivnu detekciju iona i primjer su uspješno komercijaliziranog elektrokemijskog senzora [5]. Polimerne membrane s ionoforima pokazale su izvanrednu jednostavnost obrade i omogućuju detekciju gotovo stotinu različitih analita, uključujući anorganske i organske ione, pa čak i neke redoks inertne vrste, što ih čini najviše obećavajućima i najšire primjenjivanim od potenciometrijskih ionskih senzora [6]



Slika 1. Shema ion-selektivne elektrode s unutarnjim elektrolitom [7]

Konvencionalne ion-selektivne elektrode s polimernom membranom i unutarnjim elektrolitom napravljene su prema ranim verzijama staklenih membranskih elektroda [6]. Sadrže unutarnju elektrolitnu otopinu koja odvaja membranu od unutarnje referentne elektrode (slika 1.). Unutarnji elektrolit povezuje stražnji dio ion-selektivne membrane (ISM) s unutarnjom Ag/AgCl elektrodom i stvara dobro definirane razlike potencijala na obje granice faza. Otopina klorida stvara reverzibilni Ag/AgCl redoks par sa srebrnom žicom koji ostvaruje stabilan i stalan potencijal. Granica faza između unutarnjeg elektrolita i ion-selektivne membrane također je dobro definirana i ponovljiva jer se koristi otopina istog sastava između elektroda [5]. Iako su takve elektrode već uvriježene i komercijalno dostupne, prisutnost tekućeg elektrolita ograničava njihov daljnji razvoj te zahtijeva određenu razinu održavanja, što ih čini nepovoljnima za čuvanje i minijaturizaciju. Daljnji razvoj i istraživanje u području ion-selektivnih elektroda rezultiralo je pojavom ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita (eng. *solid state ion-selective electrodes*) [6].

3.3.2. Ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita

Prve ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita bile su tzv. *coated wire* elektrode (CWE), kod kojih je ion-selektivna membrana nanosena direktno na metalnu elektrodu. Međutim, pokazalo se da je kod CWE elektroda jednostavne izvedbe teško dobiti zadovoljavajuću stabilnost odziva potencijala zbog blokirane granice faza između ion-selektivne membrane koja pokazuje ionsku i elektrodnu supstrata koji pokazuje elektronsku vodljivost. Uz to, CWE elektrode pokazale su veliku osjetljivost na prisutnost kisika i na ulazak vodenog sloja. Potreba za međuslojem koji bi omogućio dobro definiranu pretvorbu ionske u električnu vodljivost između dvije faze različitih vrsta provodnosti dovela je do razvoja tzv. čvrstog kontakta, te se nova generacija ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita još naziva i ion-selektivnim elektrodama s čvrstim kontaktom (eng. *solid contact ion-selective electrode*) [6].

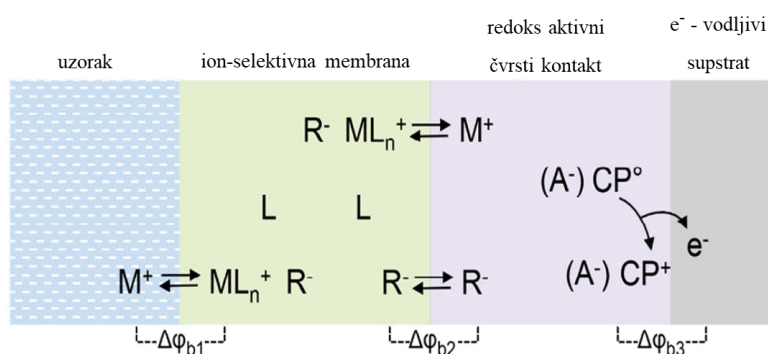
Tri uvjeta trebaju biti ispunjena za stabilan i pouzdan odziv ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita:

- reverzibilna promjena ionske u elektronsku provodnost
- idealno nepolarizibilna površina s velikom gustoćom struje izmjene
- izostanak popratnih reakcija

Svojstva ion-selektivnih elektroda u čvrstom stanju poboljšana su unaprjeđenjem materijala čvrstog elektrolita, razumijevanjem transporta i nakupljanja vode u membranama, kontrolom transmembranskih ionskih tokova te razvojem novih platformi za detekciju iona. Od materijala korištenih za izradu čvrstog kontakta, vodljivi polimeri i nanostrukture velike specifične površine najviše se istražuju kao kandidati za komercijalne senzore u čvrstom stanju.

Za bilo koju ion-selektivnu elektrodu, signal pobude je aktivitet određenog iona, a signal odziva je električni napon. Ovaj prvi dio pretvorbe javlja se na granici uzorka i membrane ion-selektivne elektrode. Iza te granice (unutar membrane) slobodni nosioci naboja su i dalje ioni. Između membrane i kontakta dolazi do drugog dijela pretvorbe odnosno do promjene vrste nosioca naboja iz iona u elektrone. Za klasičnu ion-selektivnu elektrodu, na granicama uzorak – membrana i membrana – unutarnja otopina nositelj naboja je primarni ion. Kod ion-selektivnih elektroda s polimernim membranama razlika potencijala između dviju granica faza definirana je raspodjelom primarnog iona preko dvije nemješljive faze [3].

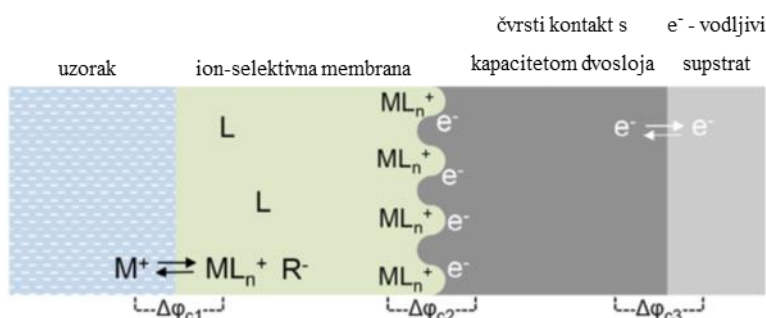
3.3.3. Redoks aktivni čvrsti kontakti



Slika 2. Elektroda u čvrstom stanju s čvrstim kontaktom izrađenim od anionski dopiranog vodljivog polimera s visokim redoks kapacitetom [3]

Vodljivi polimeri su djelotvorni ion-elektron pretvornici jer su električni vodljivi i pokazuju ionsku vodljivost zbog dopiranja anionom. Mogu se nanijeti na elektron-vodljivi supstrat elektrokemijskom polimerizacijom ili nakapavanjem, metodama koje su prikladne za masovnu proizvodnju. Ovakve ion-selektivne elektrode u čvrstom stanju s vodljivim polimerom kao čvrstim kontaktom mijenjaju nosioce naboja iz iona u elektrode kroz oksidaciju i redukciju unutarnjeg vodljivog polimera. Za vodljive polimere dopirane velikim nepokretnim polielektrolitom, ionskom izmjenom na granici faza membrana – polimer dominiraju kationi, dok mali anionski dopirani vodljivi polimeri primarno izmjenjuju anione. Stoga, potencijal na granici faza između vodljivog polimera i elektron-vodljivog supstrata kontroliran je redoks reakcijama, dok je razlika potencijala na granici faza membrana – polimer određena raspodjelom iona između dviju faza. Sposobnost vodljivog polimera da bude oksidiran ili reduciran daje im kapacitet kao kod redoks pufera, iako vodljivi polimeri nisu idealni redoks puferi zbog kontinuiteta različitih redoks vrsta prisutnih u ovoj vrsti čvrstog kontakta. Najčešće korišteni vodljivi polimeri su polipirol (PPy), poli(3-oktiltiofen) (POT), polianilin (PANI) i poli(3,4-etilendioksitiofen) (PEDOT) [3].

3.3.4. Čvrsti kontakti s velikim kapacitetom elektrokemijskog dvosloja



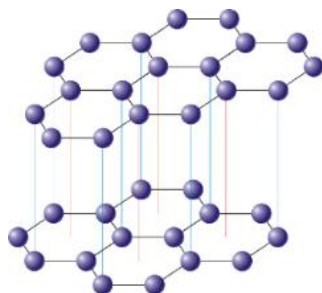
Slika 3. Elektroda u čvrstom stanju s čvrstim kontaktom velike površine koji pokazuje veliki kapacitet dvosloja [3]

Za sve ion-selektivne elektrode u čvrstom stanju bez redoks svojstava, ion-elektron pretvorba rezultat je elektrokemijskog dvosloja koji se formira na granici faza membrana – čvrsti kontakt. Ova granica faza može se opisati kao asimetrični kondenzator, u kojem jedna strana nosi naboj u obliku iona s ion-selektivne membrane, a druga strana je formirana pomoću električnog naboja (elektrona ili šupljina u čvrstom kontaktu). Za razliku od vodljivih polimera, potencijal na granici faza membrana – čvrsti kontakt nije definiran raspodjelom iona između dviju faza niti redoks reakcijom, nego ovisi o količini naboja u elektrokemijskom dvosloju.

Izravno povećanje kapaciteta dvosloja moguće je postići povećanjem kontaktne površine između ion-selektivne membrane i unutarnjeg čvrstog kontakta bez nužnog povećanja geometrijske projekcije čvrstog kontakta. Ovaj pristup koristi se kod poroznih materijala, poput poroznih ugljikovih materijala (trodimenzionalni makroporozni (3DOM) ugljik, ugljikove nanocijevi, fulereni, grafen, porozne grafitne sfere itd.). Takvi ugljikovi materijali kemijski su stabilni u potencijometrijskim uvjetima i imaju veliku specifičnu površinu zahvaljujući njihovim jedinstvenim nanostrukturama. Djelotvorna ion-elektron pretvorba dokazana je ne samo kod ugljikovih materijala velike specifične površine, nego i kod nanostrukture plemenitih metala (nanočestica zlata, platine, nanoporozni zlatni filmovi) [3].

3.3.5. Grafenski čvrsti kontakti

Grafen je prvi put izoliran eksfolijacijom iz grafita 2004. godine. Pripada skupini 2D ugljikovih nanomaterijala te se ističe svojstvima poput velike specifične površine, dobrih svojstava prijenosa elektrona, kemijske stabilnosti i odlične hidrofobnosti zahvaljujući njegovoj jedinstvenoj strukturi koja se sastoji od monoslojne mreže sp^2 -hibridiziranih ugljikovih atoma debljine jednog ugljikovog atoma [6].



Slika 4. Grafit kao struktura sastavljena od više slojeva grafena [8]

Jedan od češćih pristupa izradi grafenskih čvrstih kontakata je priprema kemijski reduciranog grafen oksida putem kemijske oksidacije i redukcije, koji se u više koraka zatim nakapava kako bi se izradio čvrsti kontakt [9, 10, 11]. Takva kemijska redukcija nije poželjna jer se koriste štetni reducensi, a nepovoljan korak modifikacije kemijski reduciranog grafen oksida ne ide u prilog njegovoj primjeni. Također, zaostale hidrofilne funkcionalne skupine uslijed nepotpune redukcije grafen oksida mogu loše utjecati na dugotrajnu stabilnost senzora zbog stvaranja vodenog sloja između čvrstog kontakta i membrane [11]. Stoga su predložene alternativne metode poput elektrokemijske redukcije grafen oksida i pripreme laserski induciranog grafen oksida. Elektrokemijski reduciran grafen oksid uspješno je pripremljen redukcijom na sitotiskanoj elektrodi za izradu Ca^{2+} -selektivnih elektroda za određivanje količine kalcijevih iona u mlijeku i vodi [12]. Na poliimidnoj podlozi je uspješno primjenom laserske zrake izazvana pretvorba samog poliimidnog supstrata u grafen, te je primjenom ion-selektivnih membrana za NH_4^+ i NO_3^- ione dobiven senzor za određivanje količine dušika u uzorcima tla [13].

Da bi se pojednostavila struktura ion-selektivnih elektroda s grafenskim čvrstim kontaktom, na važnosti dobiva pristup koji koristi jedinstvena svojstva grafena (primjerice odličnu vodljivost i svojstvo samoorganizacije) kako bi se ujedno dobio i učinkovit pretvornik i fleksibilni vodljivi supstrat. Primjer rezultata takvog pristupa je grafenski papir, koji kao materijal posjeduje

odličnu mehaničku robusnost, strukturnu ujednačenost te dobru hidrofobnost i električnu vodljivost. Na bazi takvog grafenskog papira sastavljeni su senzori za detekciju H^+ , K^+ , Ca^{2+} [14] te Pb^{2+} iona [15]. Samoorganizacija se može postići i funkcionalizacijom grafena za primjenu na drugim supstratima. Tako je na zlato nanesen grafen funkcionaliziran tiolnim skupinama te je stvoren stabilan čvrsti kontakt koji je upotrijebljen za izradu čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda za detekciju K^+ i NO_3^- iona [16].

Grafenu se mogu i pridodati materijali s kojima radi nanokompozite s poboljšanom ion-elektron pretvorbom. Sun i suradnici sintetizirali su nanokompozit grafena i (AgTFPB) kao čvrsti kontakt za K^+ -selektivne elektrode, koje su pokazale poboljšanu ponovljivost standardnog redukcijskog potencijala (E^0) među elektrodama [17]. Boeva i Lindfors pripremili su kompozit grafena i polianilina (GR-PANI) i upotrijebili ga kao čvrsti kontakt za Ca^{2+} -selektivne elektrode s niskom granicom detekcije ($5 \cdot 10^{-8}$ M). GR-PANI elektrode također su pokazale bolju ponovljivost E^0 u odnosu na elektrode koje su kao čvrsti kontakt imale samo PANI [18]. Mogući su i nanokompoziti grafena s nanočesticama, te je pripremljena Cd^{2+} -selektivna elektroda s čvrstim kontaktom od nanokompozita grafena i platinskih nanočestica. Prisutstvo Pt nanočestica štiti grafen od aglomeracije i održava njegovu veliku specifičnu površinu, što je rezultiralo značajnim povećanjem kapaciteta dvosloja (625 mF) te su elektrode pokazale nisku granicu detekcije ($10^{-8,8}$ M) i dobru ponovljivost E^0 . Treba imati na umu da korištenje takvih kompozita, uz navedene prednosti, ima nedostatak kompliciranja izrade elektroda.

Praktičan pristup izradi i pojednostavljenju grafenskih čvrstofaznih elektroda je nanošenje grafenskih tinti na nevodljivi supstrat. Tinta se može nanijeti ručno (nakapavanjem, nanošenjem pomoću kista itd.) ili pomoću uređaja (*inkjet* ispis, nanošenje sprejanjem itd.) [6]. Trenutno dostupne formulacije tinti prikladne za *inkjet* ispis nisu idealne jer zahtijevaju korištenje toksičnih i skupih otapala, vremenski zahtjevnu i skupu obradu tinte ili funkcionalizaciju supstrata, ili zahtijevaju visoke temperature za sušenje što ograničava izbor podloge koju je moguće koristiti [19]. Uporabom grafenskih tinti pripremljeni su čvrsti kontakti za izradu ion-selektivnih elektroda za K^+ [20, 21, 22], Cd^{2+} [23], Na^+ [22] i Cl^- ione [21].

3.3.6. Izazovi u primjeni ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita

Krajnji cilj razvoja čvrstih kontakata je izrada vrlo stabilnih, međusobno izmjenjivih potenciometrijskih senzora koji ne zahtijevaju baždarenje ili posebno održavanje. Za postizanje takvog cilja potrebno je prevladati izazove koji trenutno onemogućuju širu primjenu i u konačnici komercijalizaciju ovakvih senzora.

Pri odabiru materijala za izradu čvrstog kontakta, osnovni kriterij je doprinosi li materijal stabilnom odzivu potencijala ion-selektivne elektrode. Stabilan odziv rezultat je dobro definirane pretvorbe ionske vodljivosti u elektronsku. Idealni čvrsti kontakt imao bi nepolarizibilnu površinu sa zadovoljavajuće visokom gustoćom struje izmjene. Iako je polarizacija elektroda za potenciometrijske senzore u primjeni nepoželjna, može dati važna saznanja o svojstvima čvrstog kontakta te o stabilnosti senzora. Kada se razmatra prisutnost primijenjene struje, ion-selektivna elektroda s čvrstim kontaktom se pri niskim frekvencijama ponaša kao serijski spoj otpornika i kondenzatora (RC krug), pa se izmjereni potencijal može izraziti kao:

$$E = iR_t + it/C_L$$

gdje i predstavlja primijenjenu jakost struje, t vrijeme mjerenja, R_t ukupan otpor elektrode (koji uglavnom ovisi o otporu ion-selektivne membrane), a C_L niskofrekventni kapacitet elektrode koji je u osnovi kapacitet čvrstog kontakta. Kada se primijenjuje konstantna struja, nagib krivulje ovisnosti potencijala o vremenu ($E-t$) krivulje, tzv. *potential drift*, se može izraziti kao:

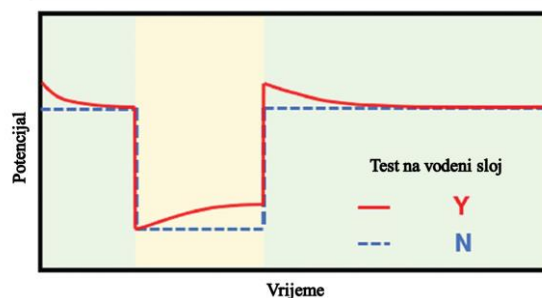
$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{i}{C_L}$$

Iz gornje jednadžbe vidljivo je kako kapacitet i primijenjena struja utječu na stabilnost odziva potencijala ion-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom. Kada je struja konstantna, dovoljno visok C_L štiti će elektrodu od polarizacije i osigurat će stabilan odziv. Kod potenciometrijskog mjerenja (na potencijalu otvorenog kruga), zbog vrlo visoke impedancije voltmetra struja je vrlo mala, pa čvrsti kontakt velikog kapaciteta omogućuje uspostavu stabilnog potencijala i ravnoteže.

Baždarenje ili kalibracija senzora je najčešći i obično nužan korak predtretmana elektrode prije potenciometrijskog mjerenja koji omogućuje ponovljivost i valjanost analitičkih rezultata. Česta ili kompleksna kalibracija zahtijeva određeno vrijeme, povećava cijenu i zahtijeva da korisnik ima određenu razinu znanja. Rastući interes za izradu jednokratnih, nosivih senzora zahtijeva razvoj pristupačnih uređaja koji su jednostavni za uporabu i ne zahtijevaju kalibraciju.

Ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita su često visoko selektivne za odgovarajući primarni ion, a njihov odziv u idealnom slučaju prati Nernstovu relaciju, odnosno nagib njihove baždarne krivulje vrlo je blizak idealnom Nernstovskom nagibu [6]. Ponovljivost baždarne krivulje unutar pojedine serije pripremljenih elektroda omogućilo bi predviđanje potencijala bez prethodnog baždarenja svake elektrode [5]. Međutim, za razliku od poznatog Nernstovskog odziva kao nagiba, ponovljivost standardnog potencijala (E^0) koja je također nužna da bi se izbjeglo baždarenje nije lako postići jer nije unaprijed poznata, a teško ju je predvidjeti. Vrijednost standardnog potencijala elektrode može se dobiti ekstrapolacijom linearnog područja baždarne krivulje na koncentraciju primarnog iona od 1 M, ali čak i elektrode iste serije, napravljene i karakterizirane pod istim uvjetima, pokazuju varijabilnost vrijednosti E^0 . Neponovljivost vrijednosti E^0 elektrode znači da svaka elektroda mora biti individualno baždarena prije korištenja, što se smatra najvećom preprekom komercijalizaciji ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita za jednokratne ili nosive senzore.

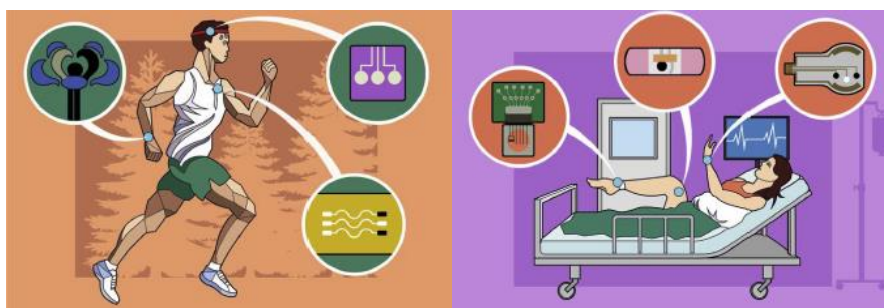
Uvođenjem čvrstog kontakta eliminira se tekuća komponenta trenutno uvriježenih ion-selektivnih elektroda s polimernom membranom, no može se dogoditi da između čvrstog kontakta i polimerne ion-selektivne membrane prodre vrlo mala količina vode koja formira tanki, nepoželjni vodeni sloj. Kada se to dogodi, elektroda opet ima tekuću komponentu koja se ponaša kao unutarnji elektrolit, ali nema nikakvih referentnih elemenata. Prisutnost vodenog sloja nepovratno narušava dugoročnu stabilnost potencijala i ponaša se kao spremnik iona i neutralnih vrsta koje prodru kroz membranu. Nakon određenog vremena dolazi i do mehaničkog oštećenja ion-selektivne elektrode jer se ion-selektivna membrana odvaja od čvrstog kontakta. Smatra se da je difuzija vode kroz polimernu membranu glavni uzrok formiranja vodenog sloja. Jedan od načina sprječavanja nastajanja vodenog sloja je korištenje hidrofobnog čvrstog kontakta koji je u dobrom kontaktu s ion-selektivnom membranom te svojom prirodom usporava nastajanje vodenog sloja.



Slika 5. Odziv ion-selektivne elektrode tijekom testa na vodeni sloj; crvena krivulja prikazuje slučaj kada je vodeni sloj prisutan, a plava krivulja kada je odsutan [6]

Vrijedi spomenuti da na potenciometrijske značajke i životni vijek ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita utječe i sama ion-selektivna membrana. Primjerice, promjene u sastavu membrane uzrokovane samom membranom (npr. istjecanje ili degradacija sastavnica membrane) ili čvrstim kontaktom (npr. prisutnošću interferirajućeg iona u čvrstom kontaktu) također mogu utjecati na stabilnost potencijala i analitička svojstva elektrode [6]. Poboljšanje membrana također je područje interesa u razvoju ion-selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom, no u ovom radu je naglasak na karakterizaciji grafenskog čvrstog kontakta.

Prevladavanjem izazova u izradi čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda, a posebice minijaturiziranih, planarnih elektroda, javlja se mogućnost primjene u sustavima koji zahtijevaju senzore male veličine, visoke osjetljivosti, pouzdanosti i robusnosti, koji zahtijevaju što rjeđe baždarenje (poželjno je da se u potpunosti izostavi) i koji su jednostavni za rukovanje i održavanje. U takve sustave ubrajamo i nosive potenciometrijske ionske senzore, koji omogućuju neinvazivno praćenje stanja organizma pojedinca detekcijom razine pojedinih iona (najčešće) u znoju. Izvedbu funkcionalnih senzora ove vrste omogućuje konfiguracija sastavljena isključivo od čvrstofaznih elektroda – osim radne indikatorske elektrode to uključuje i referentnu elektrodu [24].

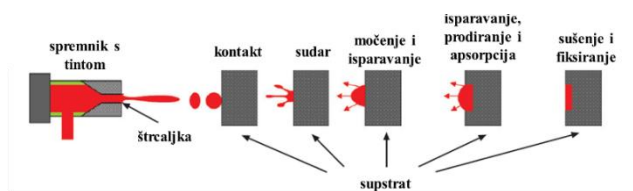


Slika 6. Potencijalna primjena nosivih potenciometrijskih senzora u sportu i dijagnostici [24]

Osim nosivih senzora, čvrstofazni potenciometrijski senzori pokazali su se kao odlična opcija za detekciju iona u okolišnim vodama zbog mogućnosti minijaturizacije senzora, izostavljanja obrade uzoraka i baždarenja senzora, povećane osjetljivosti na analit, bolje stabilnosti potencijala u realnim uvjetima (utjecaj svjetla, temperature, tlaka i otopljenog CO_2 i O_2) i izostanka unutarnjeg elektrolita zbog kojeg su klasične ion-selektivne elektrode osjetljive na njegovo istjecanje, promjenu tlaka i temperature te razliku u osmotskim tlakovima unutarnjeg elektrolita i vode u okolišu [25].

3.4. Inkjet ispis

Inkjet ispis je beskontaktna digitalna tehnika ispisa kod koje se kapljice tinte izbacuju iz spremnika direktno na određenu površinu zbog tlaka primijenjenog nakon pobude električnim signalom. *Inkjet* pisači mogu raditi na jedan od dva načina – kontinuiranim ispisom ili ispisom *drop-on-demand* (DOD), koji je danas dominantan način rada u *inkjet* pisačima. Kapljice se u DOD pisačima stvaraju kao posljedica termičkog, piezoelektričnog, elektrostatskog ili zvučnog podražaja spremnika s tintom. U uporabi su većinom pisači koji koriste piezoelektričnu ili termalnu pobudu. Glavne prednosti *inkjet* ispisa u odnosu na druge metode nanošenja materijala na podlogu su jednostavnost, kompaktna oprema, niske cijene, primjenjivost na različite supstrate, nanošenje raznih funkcionalnih materijala i ispis uzorka visoke rezolucije koja može biti i do 5 puta veća od rezolucije ispisa sitotiskom [26].



Slika 7. Shematski prikaz DOD *inkjet* ispisa [26]

Grafenske tinte privukle su značajnu pažnju u razvoju vodljivih tinti radi njegove visoke električne i toplinske provodnosti, mehaničke fleksibilnosti i kemijske stabilnosti [27]. Tinte za *inkjet* ispis na bazi grafena stoga su vrlo privlačne za primjenu u savitljivim i nosivim elektroničkim uređajima [28]. Kod izrade novih formulacija tinti s funkcionalnim materijalima javlja se nekoliko izazova jer tinta za ispis mora imati specifična fizikalna svojstva (npr. viskoznost, gustoća, površinska napetost, raspodjela veličina čestica). Voda kao otapalo bez dodataka nije pogodna za ispis zbog premale viskoznosti i prevelike površinske napetosti. Stoga se dodaju disperzanti koji smanjuju površinsku napetost i stabiliziraju grafenske nanoplahte [19]. Uporaba polimernih disperzanata obećavajuća je jer pruža visoku koloidnu stabilnost i prilagodbu svojstava tinte, te su stoga pripremljene raznolike grafenske tinte za širok spektar metoda ispisa. Međutim, uporaba polimernih disperzanata zahtijeva naknadnu obradu kako bi se uklonili, jer njihova prisutnost može narušavati primjenu zbog povećavanja otpora inače vrlo dobro vodljivog grafena. Tradicionalne termalne metode obrade ograničavaju brzinu obrade i kompatibilnost s temperaturno osjetljivim materijalima. Stoga se u novije vrijeme počela razvijati i primjenjivati metoda fotonske obrade pomoću svjetla visokog intenziteta (eng. *intense pulsed light* ili IPL), koji ciljano može fototermalno obraditi dio materijala bez oštećivanja toplinski osjetljivog supstrata [27].

3.5. Elektrokemijske metode

3.5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

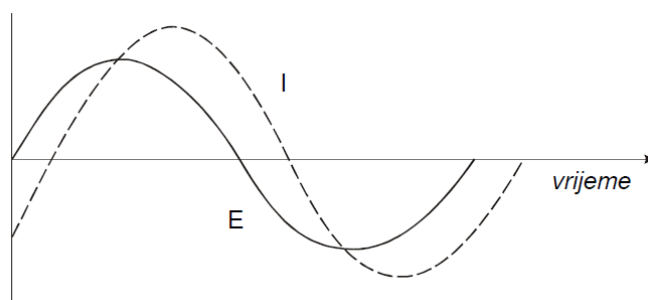
Elektrokemijska impedancijska teorija je dobro razvijena grana teorije izmjenične (*ac*) struje koja opisuje odziv električnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U teoriji istosmjerne (*dc*) struje, koja je poseban slučaj *ac* teorije kada je frekvencija jednaka nuli, otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R$$

gdje *E* označava potencijal, *I* označava struju a *R* otpor. U *dc* električnom krugu, otpornik je jedini element koji otežava protjecanje elektrona. U *ac* teoriji frekvencija je različita od nule, te se koristi analogna jednažba:

$$E = I \cdot Z$$

gdje *Z* označava impedanciju.



Slika 8. AC val za narinuti potencijal i rezultirajuću struju [29]

Na slici 8. prikazan je prikaz sinusoidalnog vala potencijala (*E*) primijenjenog kroz otpornik te rezultirajući sinusoidalni val izmjenične struje (*i*). Pripadajući sinusoidalni valovi mogu se opisati jednažbama:

$$E = A \sin(\omega t)$$

$$i = A \sin(\omega t + \varphi)$$

gdje *A* označava amplitudu vala, ω kružnu frekvenciju u radijanima ($\omega = 2\pi f$), *t* označava vrijeme a φ fazni pomak u radijanima. Prikazane krivulje razlikuju se po amplitudi, ali još važnije je i da su pomaknute u vremenu. Koliko su pomaknute opisano je faznim pomakom.

Vektorska analiza prikladna je za karakterizaciju *ac* krivulja jer opisuje val u smislu njegove amplitude i faznih karakteristika. Jedan od načina prikazivanja vektora struje i potencijala je pomoću kompleksnih brojeva, gdje se komponenta vektora s *x* osi predstavlja realnim brojem, dok se komponenta vektora s *y*-osi predstavlja imaginarnim brojem na način da se množi s

imaginarnom jedinicom $j = \sqrt{-1}$. Tako se, uzimajući u obzir kompleksno označavanje, vektor izmjenične struje može definirati kao zbroj njegove realne i imaginarne komponente:

$$I = I' + I''j$$

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog ili strujnog vala definira se s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta u fazi je s referentnim valom, dok je imaginarna komponenta 90° van faze. Referentni val dozvoljava da se strujni ili potencijalni val izrazi kao vektor s obzirom na iste koordinatne osi, što olakšava računanje.

Ukupna impedancija električnog kruga kroz koji prolazi izmjenična struja može se prikazati kao kvocijent potencijalnog i strujnog vektora, pa se može izračunati impedancijski vektor:

$$Z = \frac{E}{I}$$
$$Z = \frac{E' + E''j}{I' + I''j}$$
$$Z = Z' + Z''j$$

Apsolutna vrijednost impedancije jednaka je duljini vektora:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Fazni kut se tako može definirati i kao:

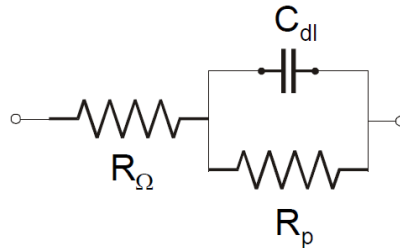
$$\tan\varphi = \frac{Z''}{Z'}$$

Osnovna teorijska prednost EIS-e jest da omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava (ćelije). Međufazna granica elektroda-elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije *ac* kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga.

Ekvivalentni električni krug može se izučavati izvođenjem njegove impedancijske jednadžbe. Ipak, jednostavnije je prvo napraviti mjerenje na ispitivanom krugu, a zatim analizirati rezultirajući prikaz. Kao rezultat mjerenja dobivaju se komponente realne i imaginarne impedancije, te faznog pomaka kao funkcije frekvencije.

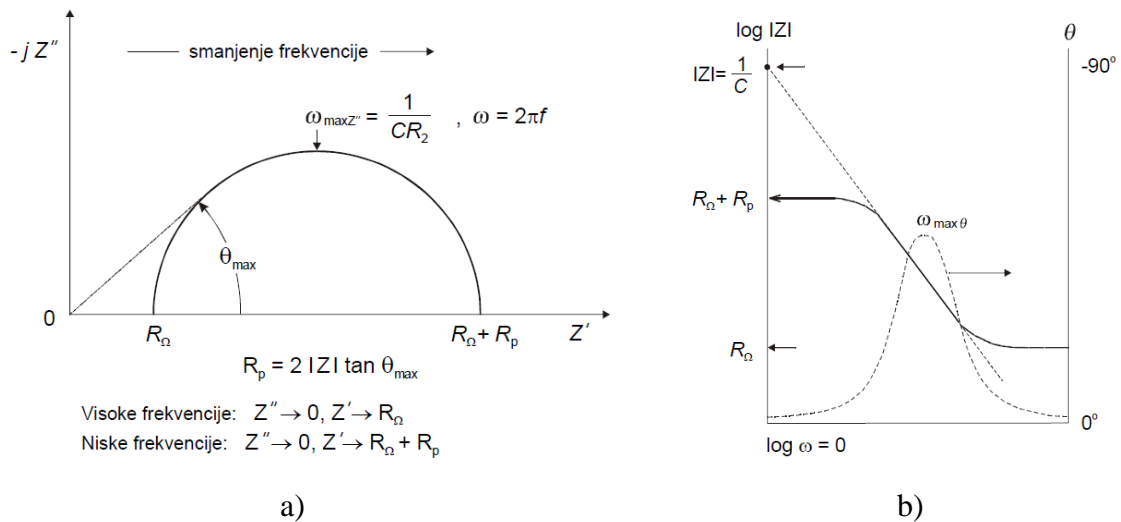
Randlesova ćelija jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. Komponente kruga u Randlesovoj ćeliji lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili formiranje filma. U

prikazanom modelu, R_{Ω} je omski ili nekompenzirani otpor otopine između radne i referentne elektrode, R_p je polarizacijski otpor ili otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda – elektrolit, a C_{dl} je kapacitet dvosloja na toj granici faza. Na slici 9. prikazana je najjednostavnija izvedba Randlesovog električnog ekvivalentnog kruga.



Slika 9. Randlesov ekvivalentni krug [29]

Za prikazivanje impedancijskih spektara najčešće se koriste Nyquistov ili Bodeov prikaz. Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente (Z'') o realnoj komponenti (Z') za svaku frekvenciju. Bodeov prikaz predstavlja ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije o logaritmu frekvencije ili o faznom kutu [29, 30].



Slika 10. a) Nyquistov prikaz i b) Bodeov prikaz [29]

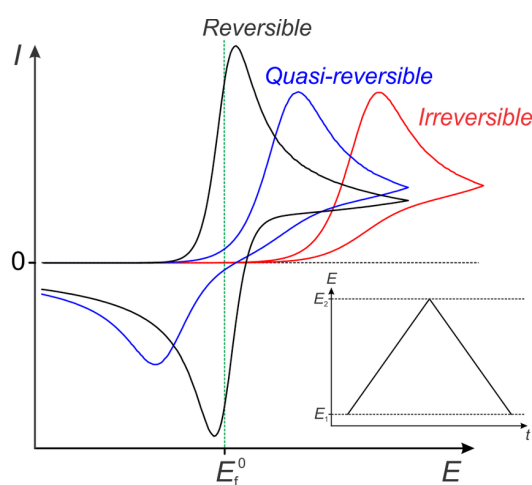
3.5.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika u kojoj se kao signal pobude koristi linearno promjenjivi potencijal, a kao signal odziva mjeri se struja kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni princip metode je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom od početnog do konačnog potencijala i natrag.

Rezultat mjerenja je struja-potencijal krivulja koju još nazivamo i ciklički voltamogram. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati i spore i vrlo brze elektrodne reakcije. Zbog širokog raspona potencijala čija se promjena odvija u nekoliko ciklusa, ciklička voltametrija je za razliku od elektrokemijske impedancijske spektroskopije najčešće destruktivna metoda.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

- reverzibilan proces - prijenos naboja puno je brži od difuzije, u svakom trenutku uspostavlja se ravnoteža dana Nernstovom jednačbom, struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode
- ireverzibilan proces - prijenos naboja jako spor u usporedbi s procesom difuzije, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku
- kvazireverzibilan proces - kod malih brzina promjena potencijala ponaša se reverzibilno, a porastom brzine pokazuje odstupanje od reverzibilnog ponašanja



Slika 11. Usporedba cikličkih voltamograma reverzibilnog, kvazireverzibilnog i ireverzibilnog procesa [32]

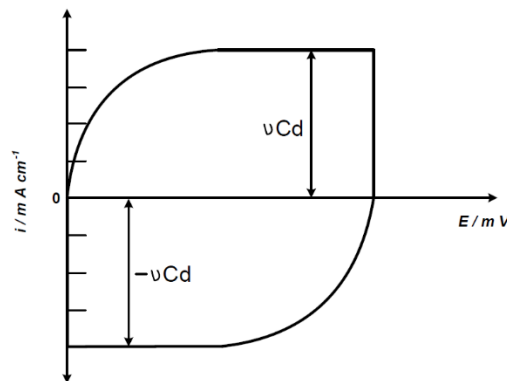
Kada u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda – elektrolit ponaša se kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja. Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode prikazan je sljedećom jednačinom:

$$Q_{dl} = C_{dl}E$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobije se struja:

$$\frac{dQ}{dt} = I = C_{dl} \frac{dE}{dt}$$

Kod linearne promjene potencijala dobivena struja bit će konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala [31, 33].

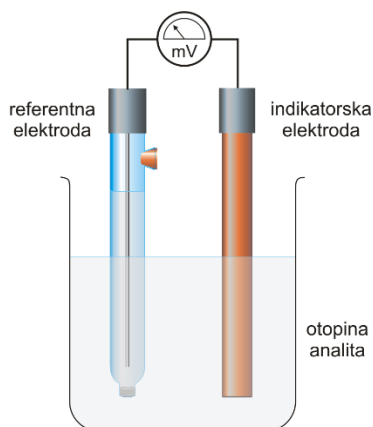


Slika 12. Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode [33]

3.5.3. Potencijometrija

Potencijometrija je elektroanalitička metoda u kojoj se mjeri razlika potencijala između elektroda elektrokemijske ćelije uz ravnotežne uvjete. Mjerenje napona ćelije provodi se tako da kroz ćeliju ne teče struja, odnosno teče tako malena električna struja da ne utječe mjerljivo na stanje ravnoteže na elektrodama. Uz uvjet da su reakcije na elektrodama elektrokemijski reverzibilne, potencijometrija omogućuje određivanje promjene slobodne entalpije i konstante ravnoteže kemijskih reakcija te aktiviteta odnosno koncentracija i koeficijenata aktiviteta velikoga broja molekulskih vrsta u otopinama.

Potencijometrijska mjerenja provodimo uz uporabu dviju elektroda. Najčešće je jedna od njih referentna elektroda. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih molekulskih vrsta u potencijometrijskoj ćeliji, pa se tijekom mjerenja ne mijenja. Druga je elektroda indikatorska elektroda. Njezin potencijal ovisi o aktivitetu jedne ili više molekulskih vrsta u ćeliji. Indikatorske elektrode koje koristimo u potencijometriji mogu biti raznolike. Razvrstavamo ih prema načinu nastajanja razlike potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina. Razlika potencijala na dodirnoj površini elektroda – otopina posljedica je elektrokemijske reakcije na površini elektrode, pri čemu nastaje razdvajanje naboja na dodirnoj površini, a time i razlika potencijala između elektrode i otopine s njom u kontaktu.



Slika 13. Aparatura za potencijometrijsko mjerenje [7]

Dvije su temeljne vrste indikatorskih elektroda: metalne (kovinske) elektrode i selektivne (membranske) elektrode. Kod metalnih elektroda razlika potencijala na dodirnoj granici elektroda – otopina posljedica je redoks-reakcije na elektrodi. Kod membranskih elektroda potencijal elektrode proizlazi iz promjene slobodne entalpije reakcije prijelaza iona, ionskom izmjenom, adsorpcijom, ekstrakcijom ili drugim načinom, kroz međusloj

membrana – ispitivana otopina. Na temelju te razlike u načinu nastajanja potencijala indikatorske elektrode, potenciometriju možemo podijeliti na redoks-potenciometriju, u koje potencijal indikatorske elektrode ovisi o aktivitetima oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava i pH-potenciometriju, pA-potenciometriju odnosno pM-potenciometriju u koje primjenjujemo selektivne elektrode za mjerenje aktiviteta vodikovih iona (pH), aniona (pA) ili metalnih iona (pM) [2].

Potenciometrijsko mjerenje ion-selektivnom elektrodom je nedestruktivna i pasivna metoda analize koja povezuje aktivitet primarnog iona i elektrodni potencijal bez potrebe za dodatnom pobudom. U idealnom slučaju izmjereni potencijal, koji ovisi o aktivitetu primarnog iona, potječe isključivo od procesa razdvajanja naboja na granici faza elektrolit – membrana stvaranjem elektrokemijskog dvosloja. Promjenom aktiviteta primarnog iona ravnoteža se brzo ponovno uspostavi i promijeni se potencijal u skladu s Nernstovom jednadžbom [6] .

4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Kemikalije

Tablica 1. Popis korištenih kemikalija za rad

Naziv	Proizvođač
amonijev klorid	Kemika d.d., Zagreb
etanol apsolutni	Gram-mol d.o.o., Zagreb
etilen-glikol	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
nonaktin	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
bis(2-etilheksil) sebacat (DOS)	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
polivinil-klorid (PVC)	Fluka Chemie AG, Švicarska
tetrahidrofuran (THF)	Sigma-Aldrich AG, Švicarska
kalijev klorid	Kemika d.d., Zagreb
grafen	pripremljen na Institutu Ruđer Bošković
Solsperse 20000	Lubrizol Corp., Ohio
Solsperse 12000S	Lubrizol Corp., Ohio
srebrna tinta JS-B25HV	NovaCentrix Corp., Texas

4.2. Aparatura

- ultrazvučna kupelj Elma Transsonic T460/H
- ultrazvučna sonda Bandelin Sonopuls Series 2000.2
- *inkjet* pisač Gateway s Epson XP600 glavom
- IPL sustav Xenon X1100
- Iskra pH METER MA 5740
- referentna elektroda Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃
- potencijostat EG&G Princeton Applied Research Model 263A
- analizator frekvencija EG&G Princeton Applied Research Model 1025

4.3. Priprema otopina i disperzija

4.3.1. Priprema standardnih otopina NH_4Cl

Pripremljena je otopina amonijeva klorida množinske koncentracije 10^{-1} M otapanjem 0,5352 g NH_4Cl u deioniziranoj vodi. Decimalnim su razrjeđenjem zatim pripremljene otopine u rasponu od 10^{-2} do 10^{-8} M. Pripremljene standardne otopine kasnije su korištene za kondicioniranje i provođenje potenciometrijskih mjerenja.

4.3.2. Priprema grafenske tinte

Pripremljena je smjesa otapala etanol:voda:etilen-glikol u volumnim udjelima 0,5:0,45;0,05. Za ukupni volumen od 25 mL pomiješano je 12,5 mL apsolutnog etanola, 11,25 mL deionizirane vode i 1,25 mL etilen-glikola. U pripremljenu smjesu otapala dodan je Solsperse 2000 (9,2 μ L) nakon čega je uslijedilo ultrazvučno miješanje pomoću sonde u trajanju od 45 s pri 25% amplitude. Nakon miješanja dodano je 1,4 mg sinergista Solsperse 12000S i ponovljeno je ultrazvučno miješanje pri istim uvjetima. Pripremljena smjesa napravljena je kao baza za izradu daljnjih tinti.

Za izradu grafenske tinte uzet je volumen od 5 mL bazne smjese. U nju je dodano 9,2 mg praškastog uzorka koji se sastoji od 20 % grafena i 80 % melamina (kojem je funkcija interkalacija tijekom eksfolijacije grafita i stabilizacija grafenskih nanoplahti). Na taj način pripremljena je tinta koncentracije grafena 0,4 mg/mL. Homogenizacija tinte provedena je ultrazvučnim miješanjem pomoću sonde u trajanju od 6 min.

4.3.3. Priprema otopine polimerne ion-selektivne membrane

Membranski koktel (otopina prekursora za ion-selektivnu membranu) pripremljen je po uzoru na [34]. Sastav koktela čini 1% nonaktina, 32,5% PVC i 66,5% DOS u tetrahidrofuranu (THF). Prema navedenom sastavu pripremljeno je 3 mL koktela otapanjem 3 mg nonaktina, 97,5 mg PVC i 199,5 mg DOS u THF. Prvo je u THF ultrazvučno otopljen samo PVC i otopina je preko noći stavljena u hladnjak. Idući dan dodani su DOS i nonaktin koji su također ultrazvučno dispergirani.

4.4. Karakterizacija grafenskog čvrstog kontakta

4.4.1. Priprema grafenskog čvrstog kontakta za karakterizaciju

Za karakterizaciju grafenskog čvrstog kontakta na grafitnu disk elektrodu ($P = 0,07 \text{ cm}^2$) nakapavanjem je nanošena grafenska tinta tako da je naneseći volumen tinte ekvivalentan određenom broju slojeva tijekom *inkjet* ispisa (1 sloj = $1,8 \mu\text{L}$ za navedenu elektrodu). Karakterizacija je provedena na čistoj elektrodi te elektrodi na koju je naneseño 10, 15, 20 i 25 slojeva grafenske tinte. Prije svakog mjerenja i nakapavanja elektroda je očišćena mehanički (brušenjem na filter papiru) i kemijski (5 min u smjesi $1,25 \text{ mL}$ 30% H_2O_2 i $3,75 \text{ mL}$ konc. H_2SO_4). Osim na grafitnoj disk elektrodi, karakterizacija čvrstog kontakta provedena je i na Ag printanim elektrodama ($P = 0,283 \text{ cm}^2$), za koju je ekvivalentni volumen 1 sloja jednak $7,2 \mu\text{L}$.

4.4.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je pomoću potenciostata EG&G Princeton Applied Research Model 263A, analizatora frekvencija EG&G Princeton Applied Research Model 1025 i programa PowerSuite tehnikom *single-sine*. Kao elektrolit upotrijebljeno je 10 mL otopine KCl koncentracije $0,1 \text{ M}$. Troelektrodni sustav sastavljen je spajanjem grafitne elektrode (radna), Ag/AgCl elektrode (referentna) i elektrode od platinskog lima (protuelektroda). Mjerenja su provedena u rasponu frekvencija od 100 kHz do 100 mHz , pri potencijalu od $0,2 \text{ V}$ prema referentnoj elektrodi uz vrijeme uravnoteženja prije mjerenja od 30 s .

Osim na grafitnoj disk elektrodi, impedancijska mjerenja provedena su i na Ag printanim elektrodama bez kontakta i membrane, samo s kontaktom, samo s membranom te na elektrodi koja je imala i čvrsti kontakt i ion-selektivnu membranu. Troelektrodni sustav sastavljen je spajanjem odgovarajuće Ag printane elektrode (radna), Ag/AgCl elektrode (referentna) i elektrode od platinskog lima (protuelektroda). Mjerenja su provedena u rasponu frekvencija od 100 kHz do 100 mHz , pri potencijalu od 0 V prema potencijalu otvorenog kruga uz vrijeme uravnoteženja prije mjerenja od 30 s .

4.4.3. Ciklička voltometrija

Ciklička voltometrija provedena je pomoću potenciostata EG&G Princeton Applied Research Model 263A i programa PowerSuite. Kao elektrolit upotrijebljeno je 10 mL otopine KCl koncentracije 0,1 M. Troelektrodni sustav sastavljen je spajanjem grafitne elektrode (radna), Ag/AgCl elektrode (referentna) i elektrode od platinskog lima (protuelektroda). Mjerenja su provedena snimanjem 10 ciklusa u rasponu potencijala od -0,3 V do +0,8 V uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s i vrijeme uravnoteženja prije snimanja prvog ciklusa od 30 s.

4.5. Priprema ion-selektivnih elektroda

4.5.1. Ion-selektivne elektrode bez čvrstog kontakta

Za optimiranje debljine membrane pripremljene su ion-selektivne elektrode nakapavanjem određenih volumena membranskog koktela na disk elektrode od staklastog ugljika (GC, $P = 0,283 \text{ cm}^2$) ili srebra (Ag, $P = 0,031 \text{ cm}^2$). Osušene elektrode kondicionirane su u otopini NH_4Cl koncentracije 10^{-2} M. U tablici 2. navedene su količine membrane te duljina kondicioniranja pojedinih elektroda. Za izračun pNH_4 vrijednosti korišteni su aktiviteti umjesto koncentracija pripremljenih otopina za $10^{-3} - 10^{-1}$ M NH_4Cl , a za korekciju su uvršteni koeficijenti aktiviteta preuzeti iz [35].

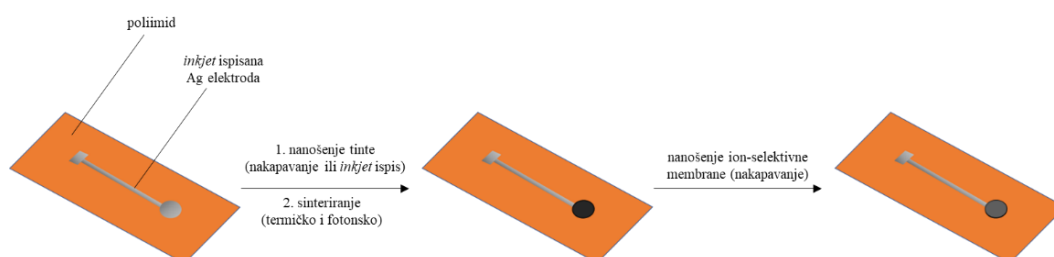
Tablica 2. Pripremljene ion-selektivne elektrode za optimizaciju debljine membrane

Elektroda	Količina ISM/ μL	Duljina kondicioniranja
GC	90	1 sat
GC	90	1 dan
GC	90	1 dan (ponovljeno)
GC	120	1 dan
GC	120	3 dana
Ag	10,5	bez kondicioniranja
Ag	10,5	2 dana
Ag	14	bez kondicioniranja
Ag	14	1 dan

4.5.2. Ion-selektivne elektrode s čvrstim kontaktom

Za ispitivanje rada ion-selektivnih elektroda s čvrstim kontaktom pripravljene su elektrode nakapavanjem volumena ekvivalentnom 20 *inkjet* ispisanih slojeva grafenskog čvrstog kontakta i volumena membranskog koktela za debljinu membrane koja je pokazala optimalne rezultate. Osušene elektrode kondicionirane su u otopini NH_4Cl koncentracije 10^{-2} M. Na GC elektrodi i Ag elektrodi čvrsti kontakt nije termički obrađen nakon nanošenja. Ispitan je i rad disk elektroda sa čvrstim kontaktom koje su pripravljene na isti opisan način, no pripravljene elektrode nisu dale zadovoljavajuće rezultate.

Inkjet ispisane srebrne planarne elektrode pripravljene su ispisivanjem komercijalne Ag tinte JS-B25HV proizvođača NovaCentrix na polimidnu podlogu *inkjet* pisačem, nakon čega su fotonski obrađene i izmjeren im je otpor metodom mjerenja u četiri točke. Kako bi se spriječilo otjecanje tinte sa srebrne podloge, izolacijskim sprejem ograničena je površina elektrode za nakapavanje. Elektrode na polimidnoj podlozi pričvršćene su na Petrijevu zdjelicu i grijane na električnoj grijalici pri temperaturi od $85\text{ }^\circ\text{C}$, kako bi se ubrzalo sušenje grafenske tinte nanosene nakapavanjem. Nakon nakapavanja i sušenja planarne elektrode s grafenskim kontaktom grijane su na $180\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 1,5 sata. Nakon toplinske obrade elektrode su fototermalno obrađene uređajem Xenon X1100 primjenom pulsirajuće svjetlosti visokog intenziteta (*Intense pulsed light, IPL*). Uvjeti IPL: 2500 V, 700 J, jedan puls. Nakon fotonske obrade na planarne elektrode nanosena je optimirana količina ion-selektivne membrane. Osušene elektrode kondicionirane su u otopini NH_4Cl koncentracije 10^{-2} M.



Slika 14. Shema izrade ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita

Pripremljene su i u potpunosti ispisane Ag elektrode kojima je osim elektrodnog supstrata ispisan i čvrsti kontakt nanošenjem 25 i 50 slojeva grafenske tinte. Za ovako pripremljene elektrode nije bio nužan izolacijski sloj, pa su nakon ispisa toplinski obrađene na 300 °C u trajanju od 1 sat. Fototermalna obrada provedena je pri istim uvjetima kao i kod elektroda s nakapanim kontaktom. Nakon fotonske obrade elektrode nanesa je optimirana količina ion-selektivne membrane. Osušene elektrode kondicionirane su u otopini NH₄Cl koncentracije 10⁻² M.

4.6. Karakterizacija ion-selektivnih elektroda

4.6.1. Potenciometrijska mjerenja

Potenciometrijska mjerenja provedena su pomoću uređaja Iskra pH METER MA 5740. Na uređaj se spoji referentna elektroda Ag|AgCl|3M KCl||2M NaNO₃ i pripremljena radna ion-selektivna elektroda za NH₄⁺ ione. Prije mjerenja elektroda se ispere u deioniziranoj vodi te se prati potencijal do stabilizacije u deioniziranoj vodi. Vrijeme potrebno za stabilizaciju potencijala ovisi o formulaciji ion-selektivne elektrode (u prosjeku 4-5 minuta).

Nakon stabilizacije, ion-selektivna elektroda baždari se mjerenjem potencijala prema referentnoj elektrodi u standardnim otopinama NH₄Cl u rasponu koncentracija od 10⁻⁸ M do 10⁻¹ M. *Inkjet* ispisane ion-selektivne elektrode kondicionirane su i potenciometrijski karakterizirane u protočnoj ćeliji prikazanoj na slici 15. Osim baždarnih krivulja snimljene su i dinamičke krivulje potencijala u vremenu tijekom mjerenja te reverzibilnost u linearnom području mjerenjem od koncentracije NH₄Cl 10⁻⁴ M do 10⁻¹ M i u obrnutom smjeru.



Slika 15. Protočna ćelija za kondicioniranje i baždarenje ispisanih elektroda

4.6.2. Test na vodeni sloj

Test na vodeni sloj proveden je pomoću uređaja Iskra pH METER MA 5740. Na uređaj se spoji referentna elektroda $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{M KCl}||2\text{M NaNO}_3$ i pripremljena radna ion-selektivna elektroda za NH_4^+ ione. Nakon kondicioniranja u trajanju od 3 sata, test je proveden praćenjem potencijala radne elektrode u vremenu u otopini NH_4Cl koncentracije 10^{-1} M, zatim u otopini NaCl koncentracije 10^{-1} M i ponovno u otopini NH_4Cl koncentracije 10^{-1} M. Test je proveden na *inkjet* ispisanoj srebrnoj elektrodi bez čvrstog kontakta na koju je nanescena ion-selektivna membrana, te na istoj elektrodi na koju je ispisan i čvrsti kontakt na koji je nanescena ion-selektivna membrana.

5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

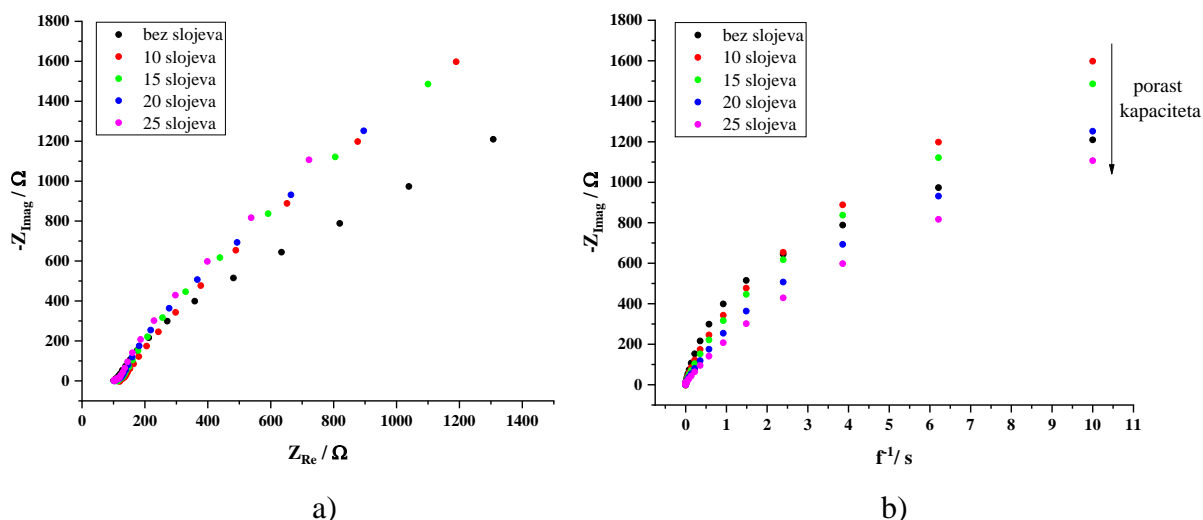
5.1.1. Impedancijski spektri neobrađenog čvrstog kontakta

Budući da se rad grafenskog čvrstog kontakta za čvrstofazne ion-selektivne elektrode temelji na kapacitivnim svojstvima materijala, provedene su elektrokemijske karakterizacije kao bi se dokazalo povećanje kapaciteta povećanjem količine čvrstog kontakta na elektrodi. U tu svrhu provedene su elektrokemijska impedancijska spektroskopija i ciklička voltometrija. Prvotna mjerenja provedena su na čvrstom kontaktu koji je nakapavanjem nanesen na grafitnu disk elektrodu bez ikakve termičke obrade.



Slika 16. Oslojena grafitna disk elektroda

Rezultati impedancijskih mjerenja prikazani su na slici 17. Može se primijetiti povećanje nagiba linearne komponente u Nyquistovom dijagramu. Idealni kapacitivni element u Nyquistovom dijagramu pokazao bi nagib od 90° , dok nagib manji od 90° upućuje na neidealnost kapacitivnog elementa koji se može opisati pomoću konstantnog faznog elementa (CPE) i parametra α koji predstavlja spomenuti nagib i poprima vrijednosti od 0 do 1. Što je vrijednost parametra α manja od 1, to je konstantno fazni element neidealnija kapacitivna komponenta. Budući da suspenzija tinte pored grafena sadrži melamin i polimerne stabilizatore, čvrsti kontakt bez termičke obrade sadrži nevodljivu komponentu koja je nakon nanošenja kontakta nepoželjna i suvišna te je uzrok neidealnosti kapacitivnog elementa.



Slika 17. a) Nyquistov prikaz impedancijskog spektra u 0,1 M KCl, b) ovisnost imaginarne komponente impedancije o inverznoj frekvenciji u 0,1 M KCl

Da bi se lakše vizualizirao efekt povećanja kapaciteta s povećanjem količine kontakta na elektrodi, na slici 17. b) priložena je ovisnost imaginarne komponente impedancije o inverznoj vrijednosti frekvencije, zahvaljujući svojstvu kapaciteta da vrijedi:

$$C = \frac{1}{j\omega Z''}$$

gdje je j imaginarna jedinica, ω kružna frekvencija ($\omega = 2\pi f$), a Z'' imaginarna komponenta impedancije. Postavljanjem Z'' u ulogu zavisne varijable dobije se:

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C}$$

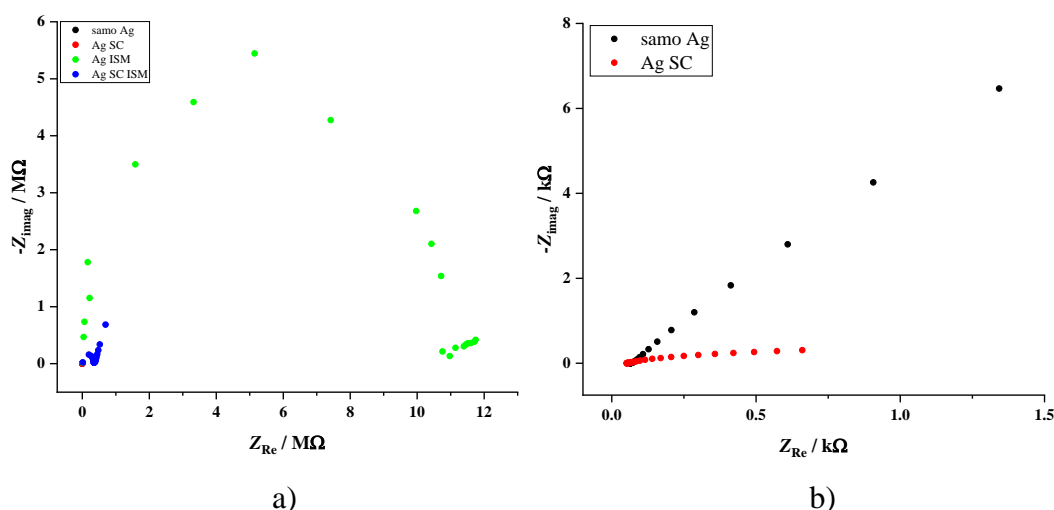
Kada je kapacitet konstantan i neovisan o frekvenciji, gornja ovisnost je linearna i kapacitet se može izračunati iz nagiba dobivenog pravca. Na slici 17. b) vidljivo je da je dobivena nelinearna ovisnost što upućuje na ovisnost kapaciteta o frekvenciji. Ipak, u odnosu na Nyquistov prikaz lakše je pratiti kako raste kapacitet s porastom količine čvrstog kontakta na elektrodi. Može se primijetiti i da su podaci za 10 i 15 slojeva te za 20 i 25 slojeva bližih vrijednosti nego za 15 i 20 slojeva, što upućuje na to da se vrijednost kapaciteta znatnije mijenja nakon svakih 10 slojeva. Vidljivo je i da već uvođenje male količine nanomaterijala značajno utječe na povećanje kapaciteta.

5.1.2. Impedancijski spektri Ag ispisanih elektroda

Impedancijska mjerenja provedena su i na četiri izvedbe ispisanih Ag elektroda:

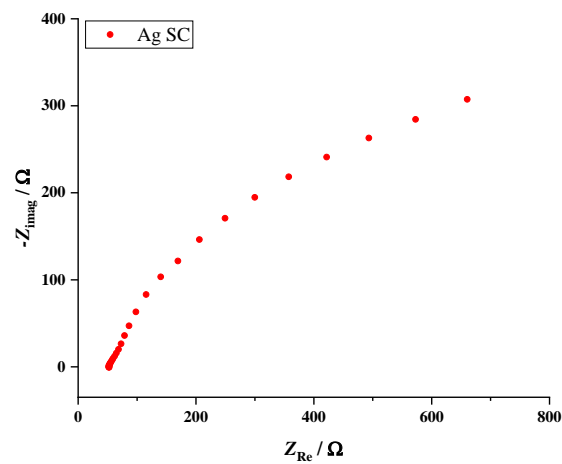
- čista Ag ispisana elektroda, bez nanesenog čvrstog kontakta ili membrane,
- Ag ispisana elektroda s čvrstim kontaktom,
- Ag ispisana elektroda s ion-selektivnom membranom,
- Ag ispisana elektroda s čvrstim kontaktom i ion-selektivnom membranom.

Mjerenja su izvedena isto kao i u prethodnom poglavlju, s dvije razlike. Mjerenja su provedena pri 0 V (prema potencijalu otvorenog kruga) kako ne bi došlo do oksidacije srebra tijekom mjerenja. Također, dok je u prošlom poglavlju ispitan neobrađeni čvrsti kontakt, sve Ag ispisane elektrode obrađene su termalno i fototermalno prije, i u slučaju izvedbi koje su ga imale, nakon nanošenja čvrstog kontakta *inkjet* ispisom. Ion-selektivna membrana nanosena je nakapavanjem nakon navedene obrade, a nanosena je količina prethodno optimirana putem potenciometrijskih mjerenja (poglavlje 5.3.1.). Budući da je nakon *inkjet* ispisa i sinteriranja potpuno ispisanih elektroda (s čvrstim kontaktom) primijećen izraženiji gubitak materijala nego pri ručnom nakapavanju, umjesto daljnjeg karakteriziranja 25 slojeva nanosena je dvostruko veća količina od 50 slojeva koja se pokazala adekvatnom za dobar rad elektrode. Gubitak materijala je rezultat parcijalnog začepljenja mlaznica printera tijekom dugotrajnog ispisa.



Slika 18. a) Nyquistov prikaz impedancijskog spektra ispisanih izvedbi elektroda u 0,1 M KCl, b) uvećani prikaz na Ag ispisanu elektrodu bez čvrstog kontakta i membrane te Ag ispisane elektrode s čvrstim kontaktom

Na slici 18. prikazani su rezultati dobiveni u čistom 0,1 M KCl kao elektrolitu. Na slici pod a) vidljivo je da prisutnost čvrstog kontakta znatno smanjuje otpor u odnosu na izvedbu koja ima samo ion-selektivnu membranu. Budući da se radi o polimernoj (PVC) membrani sastavljenoj isključivo od organskih komponenata, otpori reda veličine megaohma su očekivani u takvoj izvedbi. Takvo znatno smanjenje otpora elektrode potvrđuje funkcionalnost primijenjenog grafenskog čvrstog kontakta. Također, na slici b) vidljivo je znatno smanjenje otpora elektrode s čvrstim kontaktom u odnosu na čistu Ag ispisanu elektrodu. Zbog dodatne toplinske obrade elektrode na 300 °C nakon nanošenja čvrstog kontakta radi uklanjanja nevodljivih komponenata, došlo je i do dodatnog smanjenja otpora Ag elektrodnog materijala.

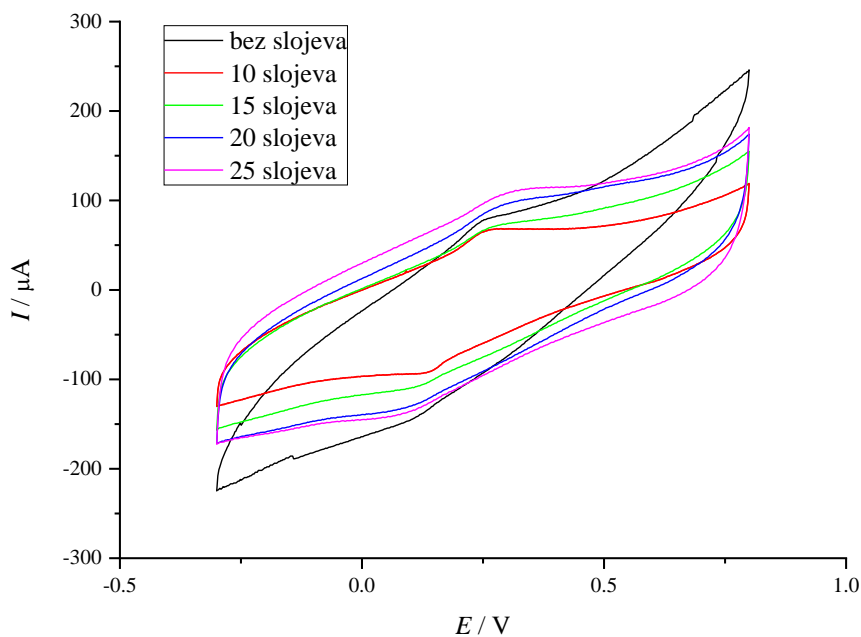


Slika 19. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra Ag ispisane elektrode s čvrstim kontaktom

5.2. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija provedena je odmah nakon elektrokemijske impedancijske spektroskopije na istoj grafitnoj disk elektrodi i u istom otapalu (0,1 M KCl).

Na cikličkom se voltamogramu može primijetiti odstupanje mjerenja na čistoj grafitnoj elektrodi koje se javilo i u impedancijskom spektru snimljenom u otopini KCl. Povećanjem količine čvrstog kontakta vidljivo je da se povećava površina cikličkog voltamograma, što potvrđuje povećanje kapaciteta površine elektrode. Oblik cikličkih voltamograma oslojene elektrode upućuje na kapacitivno ponašanje, ali se i tu vidi odstupanje od takvog idealnog ponašanja. Preklapanje krivulja za 10 i 15 slojeva te za 20 i 25 slojeva potvrđuje da se značajna promjena kapaciteta javlja za korak od 10 slojeva.

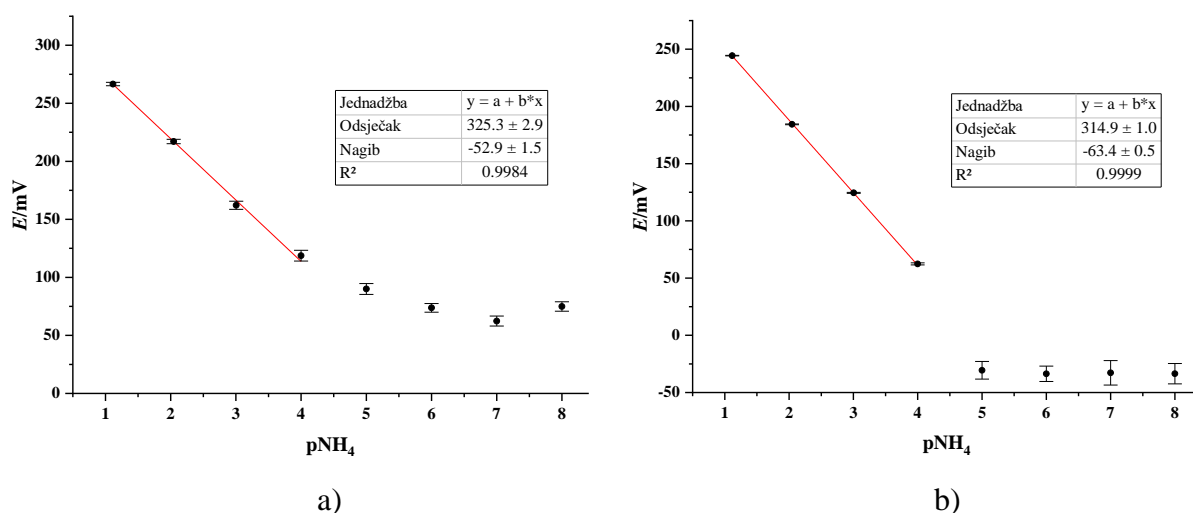


Slika 20. Ciklički voltamogrami na grafitnoj disk elektrodi u 0,1 M KCl

5.3. Potencimetrijska mjerenja

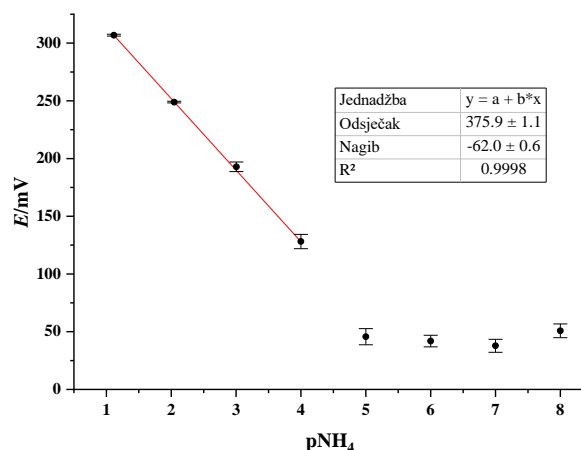
5.3.1. Optimiranje debljine membrane

Prije uporabe čvrstog kontakta u ion-selektivnim elektrodama ispitano je kolika je potrebna količina ion-selektivne membrane na disk elektrodi od staklastog ugljika (GC) i srebra (Ag) kako bi se dobila zadovoljavajuća osjetljivost i odredilo linearno područje i ponovljivost mjerenja. Korištene su količine od 90 i 120 μL za GC te 10,5 i 14 μL za Ag elektrodu. Nanošenjem navedenih količina membranskog koktela pripravljene su membrane ekvivalentnih debljina s obzirom na razliku u površini dviju elektroda (90 μL na GC ekvivalentno 10,5 μL na Ag, 120 μL na GC ekvivalentno 14 μL na Ag). Dobivene baždarne krivulje prikazane su kao prosjek triju mjerenja.



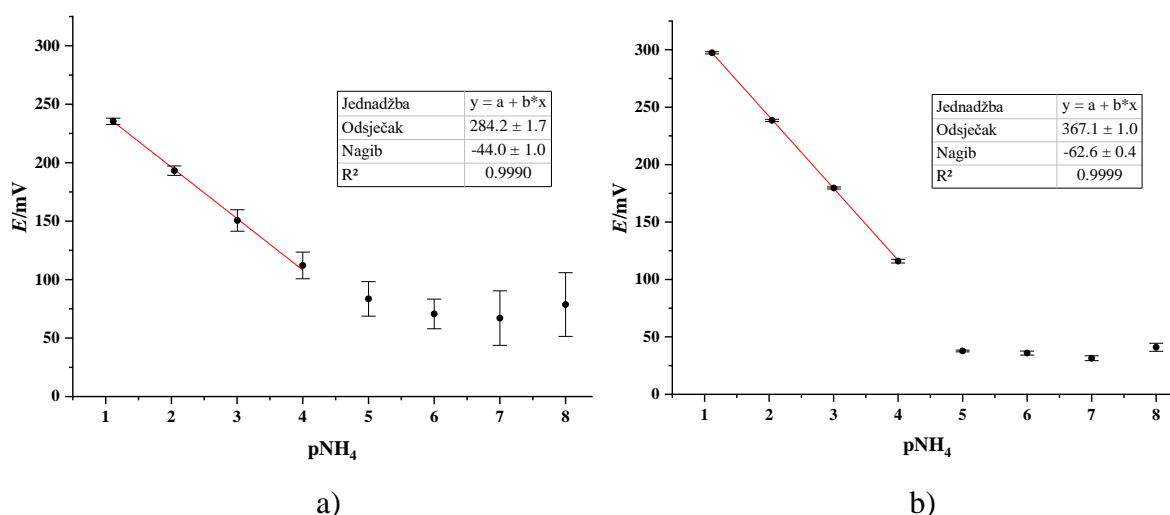
Slika 21. Baždarne krivulje GC elektroda sa 90 μL ISM kondicioniranih 1 dan (ponovljena priprema)

Na slici 21. prikazana je usporedba baždarnih krivulja ion-selektivnih elektroda pripremljenih nakapavanjem 90 μL ISM kondicioniranih 1 dan, dok je na slici 22. prikazana jednako pripravljena elektroda koja je bila kondicionirana 1 sat. Vidljivo je da već nakon 1 sata kondicioniranja elektroda postane zadovoljavajuće osjetljiva što se vidi po nagibu nešto većem od Nernstovskog, koji iznosi -62,0 mV. Međutim, budući da se osjetljivosti elektroda kondicioniranih 1 dan, unatoč jednakom načinu pripreme, razlikuju u čak 10 mV, nastavljeno je optimiranje mjerenjem baždarnih krivulja elektroda s 120 μL ISM.



Slika 22. Baždarna krivulja GC elektrode sa 90 µL ISM kondicionirane 1 sat

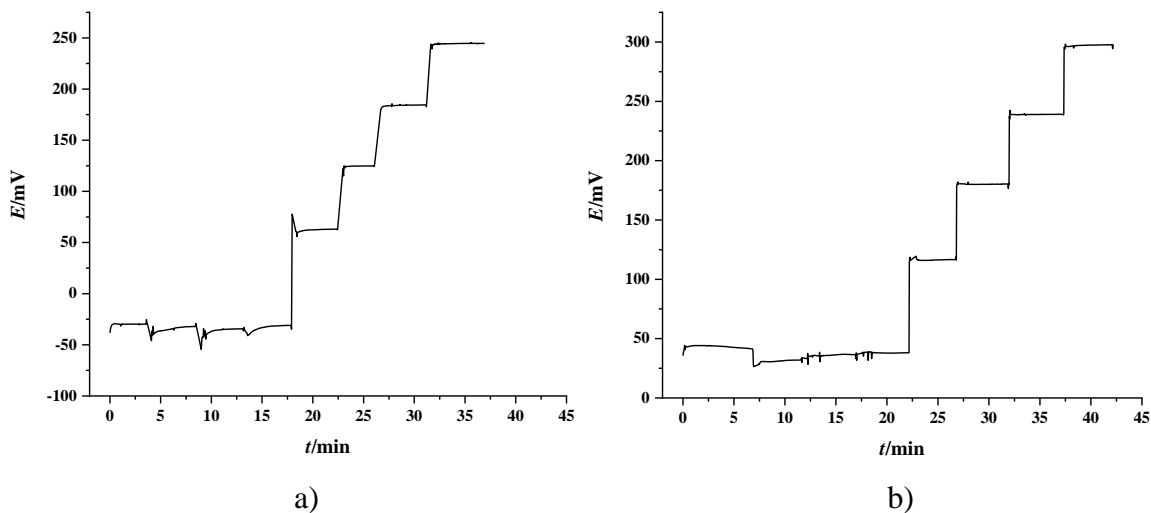
Elektrode s 120 µL kondicionirane su 4 dana (slika 23. a) i 1 dan (slika 23. b). Vidljivo je da vrijeme kondicioniranja dulje od 1 dan ima negativan utjecaj na ponovljivost mjerenja i osjetljivost elektrode, što se vidi po podnernstovskom nagibu od 44 mV. Pretpostavljeni uzrok narušavanju analitičkih karakteristika elektrode uslijed predugog kondicioniranja je formiranje vodenog sloja između elektrodnog supstrata i ISM. Elektroda kondicionirana 1 dan pokazala je zadovoljavajuću osjetljivost kao i elektroda s 90 µL ISM kondicionirana 1 dan. Međutim, zbog bolje ponovljivosti mjerenja elektrode sa 120 µL ISM i neponovljivosti analitičkih parametara kod elektroda s 90 µL ISM, najboljom se pokazala elektroda sa 120 µL ISM kondicionirana 1 dan.



Slika 23. Baždarne krivulje GC elektroda sa 120 µL ISM kondicionirane

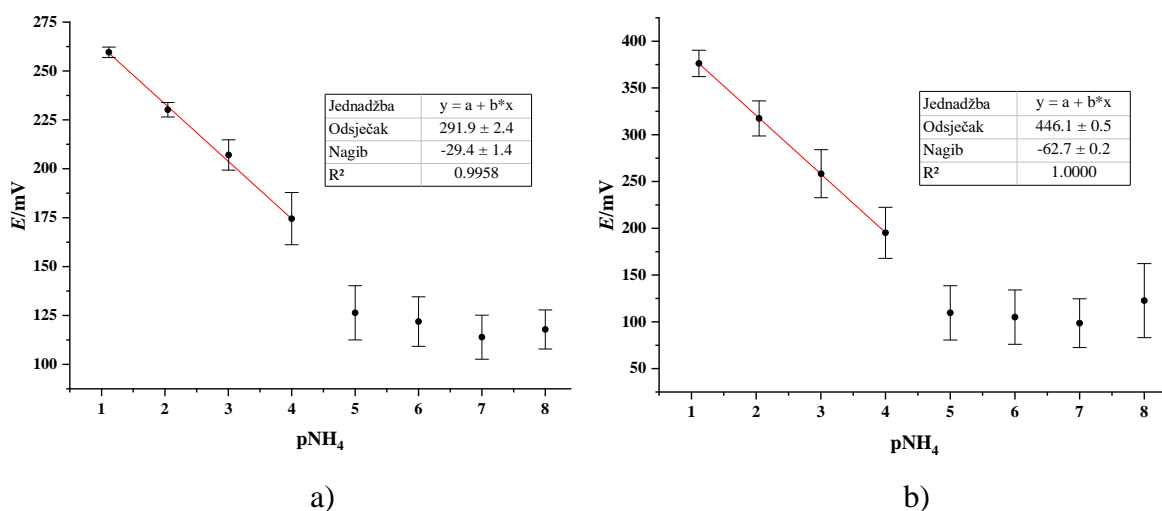
a) 4 dana, b) 1 dan

Tijekom snimanja baždarnih krivulja praćena je i ovisnost potencijala o vremenu ($E-t$) na kojima se vidi brz i stabilan odziv na svakoj koncentraciji tijekom mjerenja. Krivulje ovisnosti potencijala o vremenu za GC elektrode najboljih karakteristika prikazane su na slici 24.



Slika 24. Ovisnosti potencijala o vremenu za GC elektrode kondicionirane 1 dan s
a) 90 μL ISM i b) 120 μL ISM

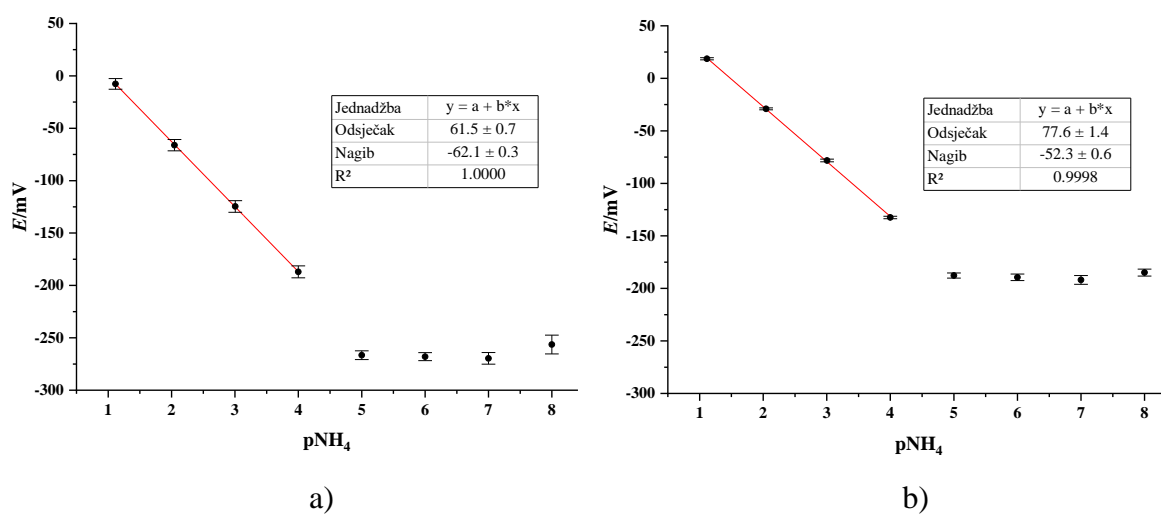
Optimiranje debljine membrane provedeno je i na Ag disk elektrodi, budući da je supstrat konačnih *inkjet* ispisanih elektroda srebro, koje je hidrofilnije od staklastog ugljika i time podložnije stvaranju vodenog sloja ispod membrane. Na slici 25. prikazane su baždarne krivulje Ag elektroda s 10,5 μL ISM kondicionirane 2 dana i elektrode koja nije kondicionirana.



Slika 25. Baždarne krivulje Ag elektroda sa 10,5 μL ISM kondicioniranih
a) 2 dana i b) bez kondicioniranja

Podložnost stvaranju vodenog sloja u odnosu na GC elektrodu vidljiva je po znatno većem padu osjetljivosti elektrode pri predugom kondicioniranju. Dok je GC elektroda sa 120 μL nakon 4 dana pokazala osjetljivost od 44 mV, Ag elektrodi već nakon 2 dana nagib pada na 29,4 mV. S obzirom na hidrofobnost, ispitane su analitičke karakteristike Ag elektrode s 10,5 μL ISM bez kondicioniranja. Iako je osjetljivost naizgled zadovoljavajuća radi nagiba 62,7 mV, elektroda ne pokazuje dobru ponovljivost tijekom mjerenja te je optimiranje nastavljeno s većom debljinom membrane kao i kod GC elektroda.

Na slici 26. prikazane su baždarne krivulje Ag elektroda s 14 μL ISM, od kojih lijeva nije kondicionirana, dok je desna kondicionirana 1 dan. Obje elektrode pokazale su dobru osjetljivost i ponovljivost mjerenja, ali je i dalje uočljiv značajan pad osjetljivosti uslijed dugog kondicioniranja. S obzirom na to zaključeno je da je za srebrnu elektrodu povoljno što kraće kondicioniranje, ali je i dalje primijenjeno kao predtretman elektroda jer utječe na brzinu odziva.



Slika 26. Baždarne krivulje Ag elektroda sa 14 μL ISM

a) bez kondicioniranja i b) kondicionirane 1 dan

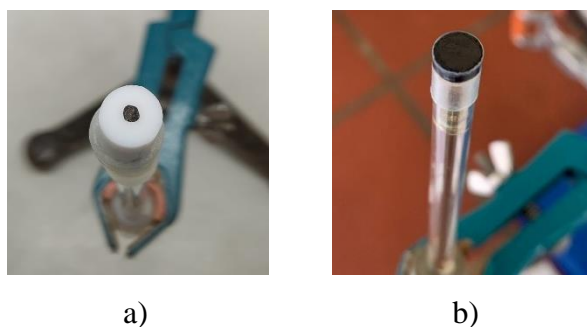
Analitički parametri dobiveni regresijskom analizom baždarnih krivulja prikazani su u tablici 3. Donja granica detekcije određena je prema preporuci IUPAC-a za potenciometrijsku metodu, odnosno određivanjem sjecišta linearnog dijela odziva s linearnim dijelom krivulje u kojem nema odziva (niske koncentracije).

Tablica 3. Analitički parametri dobiveni statističkom analizom rezultata mjerenja

Elektroda (supstrat)	Količina ISM/ μ L	Duljina kondicioniranja	Nagib/mV	Odsječak/mV	R ²	LOD/ μ M
GC	90	1 sat	-62,0 \pm 0,6	375,9 \pm 1,1	0,9998	3,9
GC	90	1 dan	-52,9 \pm 1,5	325,3 \pm 2,9	0,9984	27,2
GC	90	1 dan (ponovljeno)	-63,4 \pm 0,5	314,9 \pm 1,0	0,9999	3,2
GC	120	1 dan	-62,6 \pm 0,4	367,1 \pm 1,0	0,9999	5,2
GC	120	4 dana	-44,0 \pm 1,0	284,2 \pm 1,7	0,9990	17,8
Ag	10,5	bez kondicioniranja	-62,7 \pm 0,2	446,1 \pm 0,5	1,000	3,7
Ag	10,5	2 dana	-29,4 \pm 1,4	291,9 \pm 2,4	0,9958	1,4
Ag	14	bez kondicioniranja	-62,1 \pm 0,3	61,5 \pm 0,7	1,000	4,8
Ag	14	1 dan	-52,3 \pm 0,6	77,6 \pm 1,4	0,9998	7,8

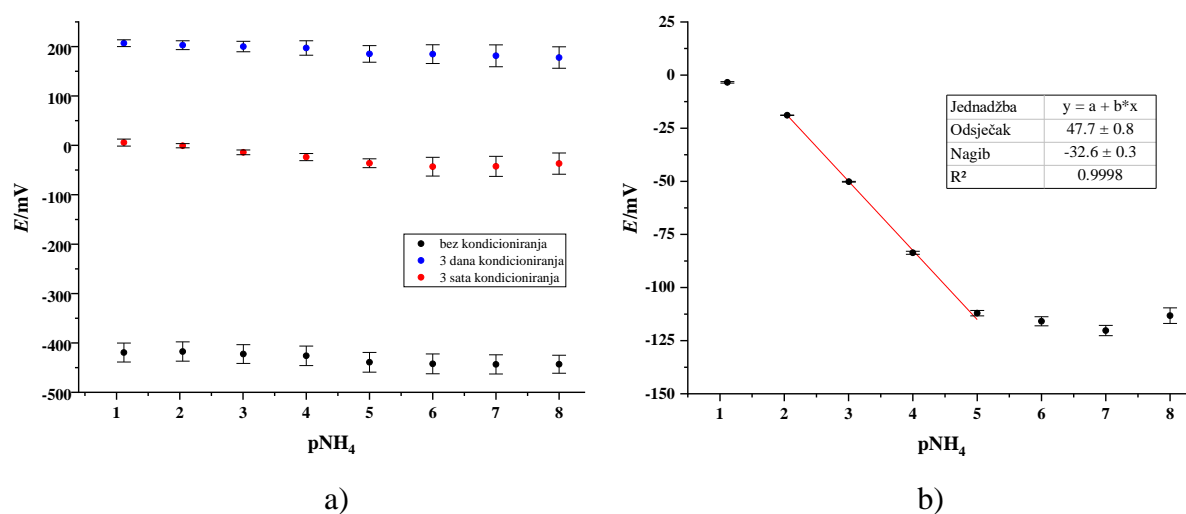
5.3.2. Elektrode s čvrstim kontaktom

Nakon optimiranja debljine ion-selektivne membrane na disk elektrode nakapavanjem je nanoseno 20 slojeva čvrstog kontakta i nakon njegovog sušenja nanosena je optimalna količina ion-selektivne membrane. Budući da je ispitivanje prvo isprobano na disk elektrodama koje u kućištu sadrže plastične komponente koje nisu stabilne na povišenoj temperaturi, ove elektrode nije bilo moguće obrađivati na visokoj temperaturi pa su mjerenja provedena s termički neobrađenim čvrstim kontaktom.



Slika 27. Nakapani čvrsti kontakt a) na Ag disk elektrodi i b) na GC disk elektrodi

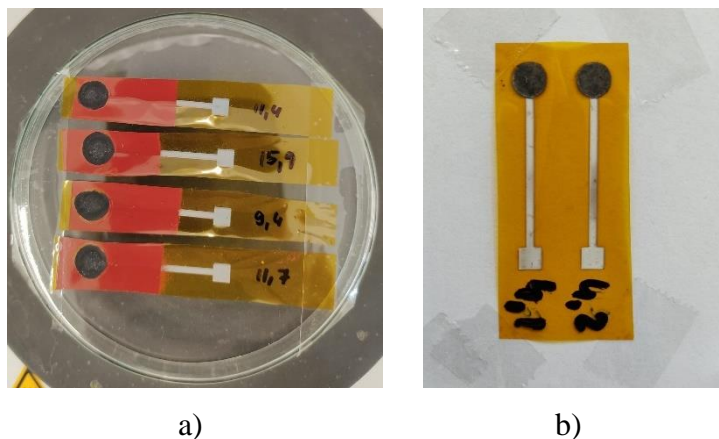
Zbog već spomenutih nevodljivih komponenata u neobrađenom čvrstom kontaktu, odziv ovako pripremljenih elektroda bio je vrlo loš. U slučaju GC elektrode s čvrstim kontaktom, elektroda nije pokazala osjetljivost na promjenu koncentracije amonijevih iona, iako su neznatno bolji rezultati dobiveni s kondicioniranim elektrodama u odnosu na elektrodu kod koje je izostavljeno kondicioniranje. Ag disk elektroda s čvrstim kontaktom pokazala je nešto bolju osjetljivost od 30 mV u linearnom području od 10^{-5} M do 10^{-2} M NH_4Cl , ali je to i dalje neadekvatno za primjenu. Ovi rezultati upućuju na nužnost obrade čvrstog kontakta kako bi se uklonile nevodljive komponente.



Slika 28. Baždarne krivulje a) GC elektrode i b) Ag elektrode s 20 slojeva čvrstog kontakta i optimalnom količinom ion-selektivne membrane

Idući korak u karakterizaciji čvrstofaznih elektroda s grafenskim kontaktom bila je priprema planarnih ion-selektivnih elektroda, koje je za razliku od disk elektroda moguće obraditi na visokoj temperaturi. Elektrodni supstrat pripremljen je *inkjet* ispisom komercijalne srebrne tinte na termički stabilnoj poliimidnoj podlozi. Kako bi se ograničilo radno područje elektrode i spriječilo razlijevanje grafenske tinte i membranskog koktela tijekom nakapavanja, ostatak ispisane elektrode prekriven je izolacijskim sprejem (crveni sloj na slici 29.). Korištenje izolacijskog spreja ograničilo je temperaturu na kojoj je moguće sinterirati pripremljenu elektrodu bez uništenja, te su nakon sušenja čvrstog kontakta elektrode sinterirane na 180°C . Nakon termičkog sinteriranja uslijedila je fototermalna obrada kako bi se ciljano smanjio otpor čvrstog kontakta.

Nakon obrade elektrodama je izmjeren otpor te su vrijednosti otpora prikazane u tablici 4., a odabranim elektrodama nakapavanjem je nanescena optimalna količina ion-selektivne membrane. Ispisane elektrode imaju radnu površinu koja je jednaka kao i kod GC elektrode ($P = 0,283 \text{ cm}^2$), pa je optimalna količina korištena za sve dalje izrađene elektrode $120 \mu\text{L}$.

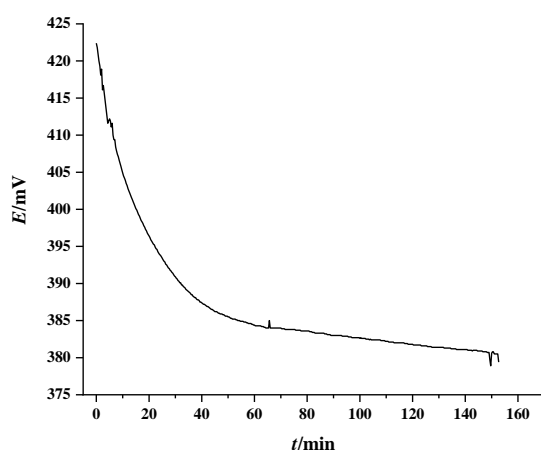


Slika 29. Ag ispisane elektrode s čvrstim kontaktom nanesenim
a) nakapavanjem, b) *inkjet* ispisom

Tablica 4. Vrijednosti otpora ispitanih Ag ispisanih elektroda prije nanošenja kontakta, nakon termalne i nakon fototermalne obrade

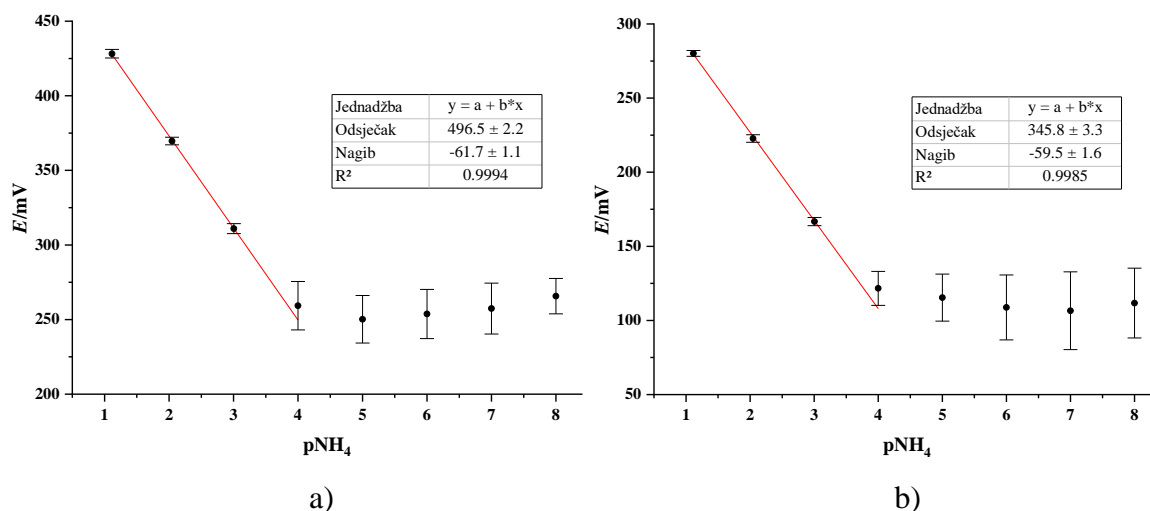
Elektroda	Otpor Ag supstrata	Otpor nakon termičke obrade	Otpor nakon IPL	Napomena
Ag 20 S 120 μL ISM	15,9 Ω	522 k Ω	8,16 k Ω	nakapan SC; kondicioniranje 3 sata
Ag 20 S 120 μL ISM	9,4 Ω	324 k Ω	21,00 k Ω	nakapan SC; kondicioniranje 1 dan
Ag 20 S 120 μL ISM	11,4 Ω	675 k Ω	46,11 k Ω (1. put)	nakapan SC; kondicioniranje 3 sata
Ag 25 S 120 μL ISM	-	-	3,9 Ω	<i>inkjet</i> ispisan SC; kondicioniranje 3 sata
Ag 50 S 120 μL ISM	-	10,5 Ω	4,1 Ω	<i>inkjet</i> ispisan SC; kondicioniranje 3 sata
Ag 50 S 120 μL ISM	-	10,3 Ω	4,2 Ω	<i>inkjet</i> ispisan SC; kondicioniranje 3 sata; histereza
Ag 120 μL ISM	6,4 Ω	-	-	kondicioniranje 3 sata; test na vodeni sloj
Ag 50 S 120 μL ISM	-	5,5 Ω	5,5 Ω	<i>inkjet</i> ispisan SC; kondicioniranje 3 sata; test na vodeni sloj

Prvo je ispitan rad Ag ispisanih elektroda s nakapanim kontaktom. Nakapavanjem je nanoseno 20 slojeva jer se elektrokemijskim mjerenjima pokazalo da je razlika u kapacitetu između 20 i 25 slojeva neznatna. S obzirom da se radi o srebrnom supstratu, odlučeno je da se elektrode kondicioniraju 3 sata u otopini 10^{-2} M NH_4Cl . Navedeno vrijeme dovoljno je dugo da se stabilizira potencijal i membrana senzibilizira na analit (slika 30.), a dovoljno kratko da se previše ne naruši odziv u slučaju prodiranja vode između membrane i čvrstog kontakta. Jedna elektroda s nakapanim čvrstim kontaktom ispitana je i nakon kondicioniranja u trajanju od 1 dan (slika 31. b).



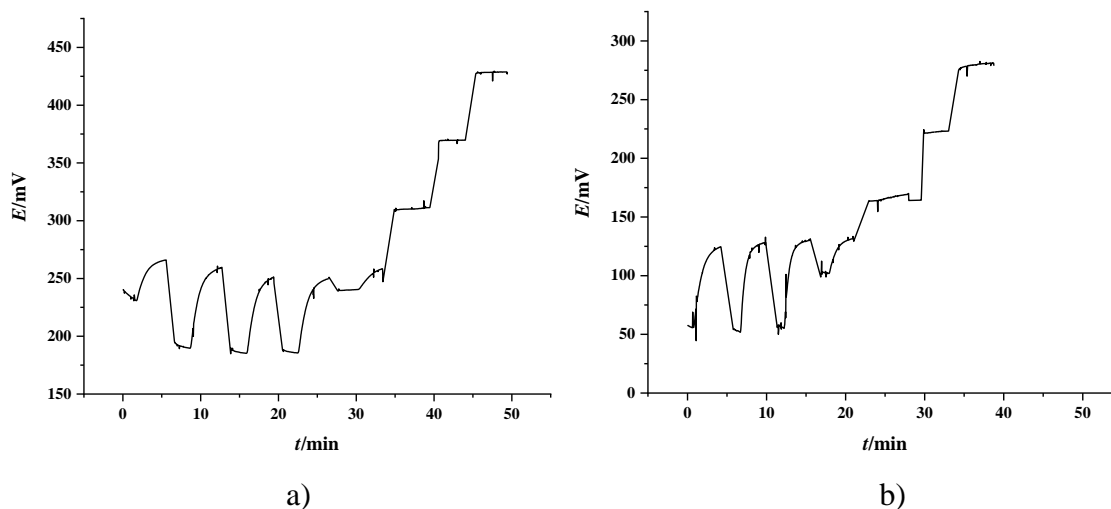
Slika 30. Ovisnost potencijala o vremenu snimljena tijekom kondicioniranja Ag ispisane elektrode s 20 slojeva nakapanog čvrstog kontakta i $120 \mu\text{L}$ ion-selektivne membrane.

Na slici 31. prikazane su baždarne krivulje Ag ispisanih elektroda s 20 slojeva nakapanog čvrstog kontakta i $120 \mu\text{L}$ ion-selektivne membrane. Pripremljena ion-selektivna elektroda pod a) kondicionirana je 3 sata, dok je elektroda pod b) kondicioniranja 1 dan. U oba slučaja postignuta je zadovoljavajuća osjetljivost (gotovo idealni Nernstovski odziv), ali je uočen blag pad osjetljivosti kod elektrode kondicionirane 1 dan. Iako je ponovljivost pri većim koncentracijama u linearnom području dobra, vrijednosti potencijala u koncentraciji 10^{-4} M NH_4Cl previše osciliraju. Ponovljivost mjerenja nije zadovoljavajuća ni pri nižim koncentracijama ($10^{-5} - 10^{-8}$ M).



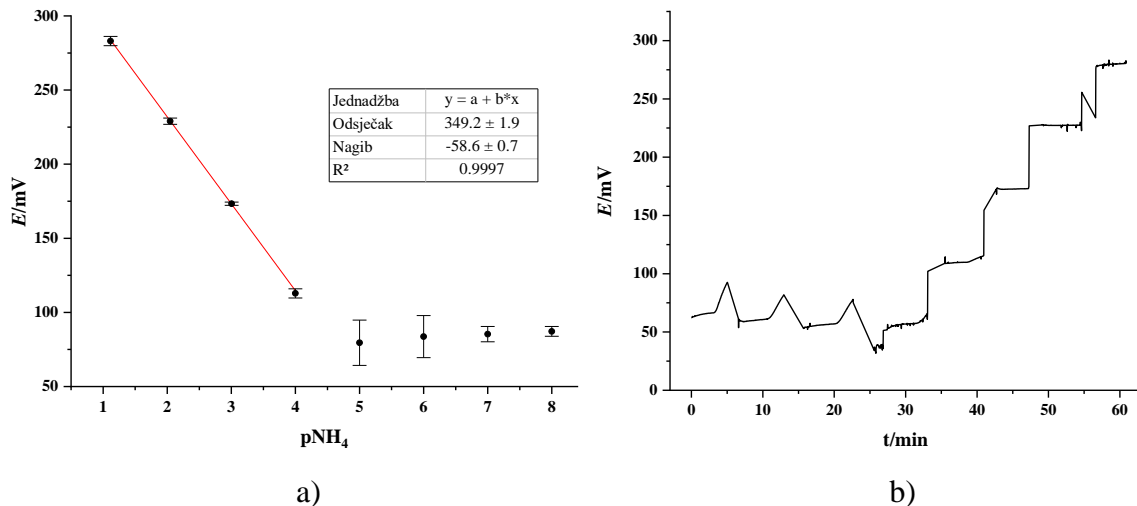
Slika 31. Baždarna krivulja Ag ispisane elektrode s 20 slojeva nakapanog čvrstog kontakta i 120 μ L ISM kondicionirana a) 3 sata, b) 1 dan

Osim upitne ponovljivosti pri nižim koncentracijama, primijećeno je sporije ustaljenje potencijala tijekom mjerenja u odnosu na elektrode bez čvrstog kontakta na kojima je optimirana debljina membrane. Na slici 32. prikazane su ovisnosti potencijala o vremenu tijekom baždarenja elektroda sa slike 31.



Slika 32. Ovisnost potencijala o vremenu za Ag ispisane elektrode s 20 slojeva nakapanog čvrstog kontakta i 120 μ L ISM kondicionirane a) 3 sata, b) 1 dan

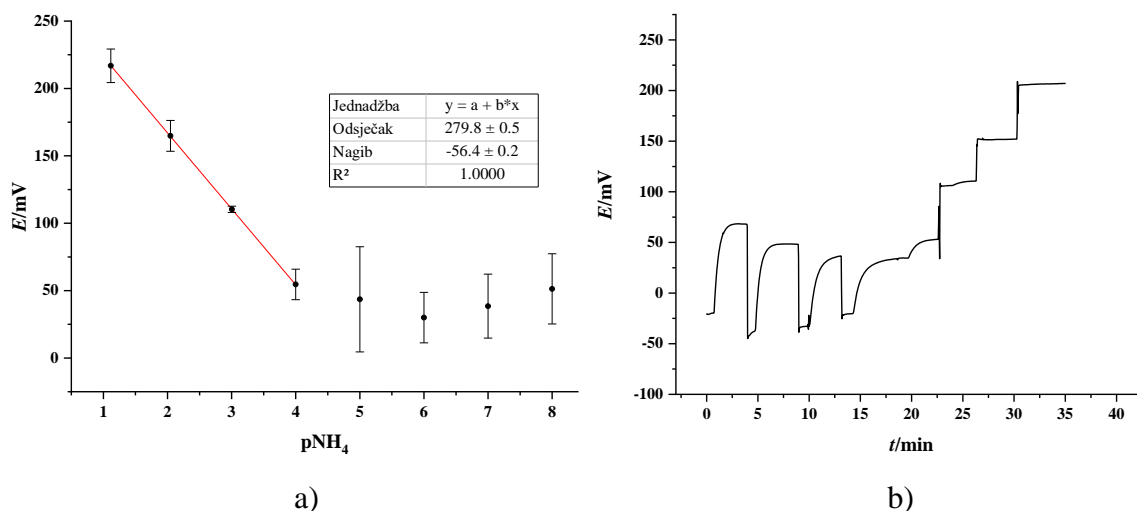
Ispitana je još jedna ovako pripremljena Ag ispisana elektroda, ali je fototermalno obrađena još jednim bljeskom pod istim uvjetima kao i pri prvoj obradi. Rezultat baždarenja tako pripremljene elektrode prikazan je na slici 33. a). Vidljivo je znatno poboljšanje u ponovljivosti potencijala u koncentraciji 10^{-4} M NH_4Cl te je postignuta izvrsna ponovljivost u linearnom području. Elektroda je također pokazala izvrsnu osjetljivost s gotovo Nernstovskim odzivom. Poboljšanje u stabilnosti odziva vidljivo je i u ovisnosti potencijala o vremenu prikazanom na slici 34. b).



Slika 33. Ovisnost potencijala o vremenu za Ag ispisanu elektrode s 20 slojeva nakapanog čvrstog kontakta i 120 μL ISM kondicioniranu 3 sata (dvaput fototermalno obrađena)

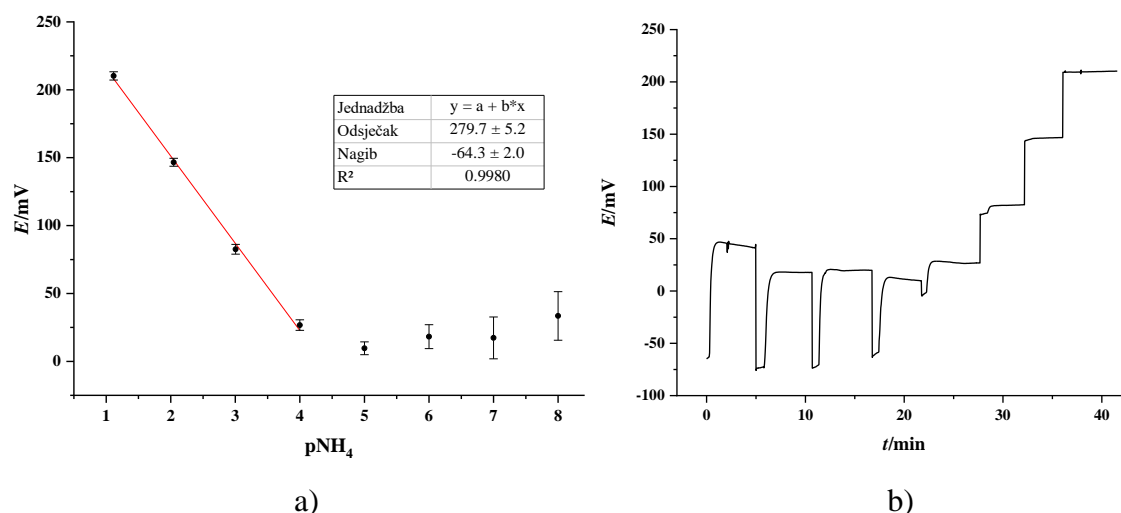
Na temelju poboljšanja rezultata nakon ponovne fototermalne obrade zaključeno je da čvrsti kontakt i dalje sadrži određeni udio nevodljivih komponenti, koje iako su uklonjene dovoljno da se pripreme čvrstofazne ion-selektivne elektrode zadovoljavajuće ponovljivosti, osjetljivosti i linearnosti, ne omogućuju potpuno iskorištenje mogućnosti koje pruža uporaba ovakvog čvrstog kontakta.

Posljednji korak u izradi čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda s primijenjenom grafenskom tintom bio je *inkjet* ispis ne samo Ag supstrata elektrode, nego i čvrstog kontakta. Budući da je nakon *inkjet* ispisa i sinteriranja potpuno ispisanih elektroda (s čvrstim kontaktom) primijećen izraženiji gubitak materijala nego pri ručnom nakapavanju, umjesto daljnjeg karakteriziranja 25 slojeva nanosena je dvostruko veća količina od 50 slojeva koja se pokazala adekvatnom za dobar rad elektrode. Ipak, potenciometrijski je karakterizirana i jedna potpuno ispisana elektroda s 24 sloja čvrstog kontakta i 120 μL nakapane ISM (slika 34.).



Slika 34. a) Baždarna krivulja potpuno ispisane elektrode s 24 sloja čvrstog kontakta i 120 μL ISM kondicionirane 3 sata, b) ovisnost potencijala o vremenu tijekom mjerenja

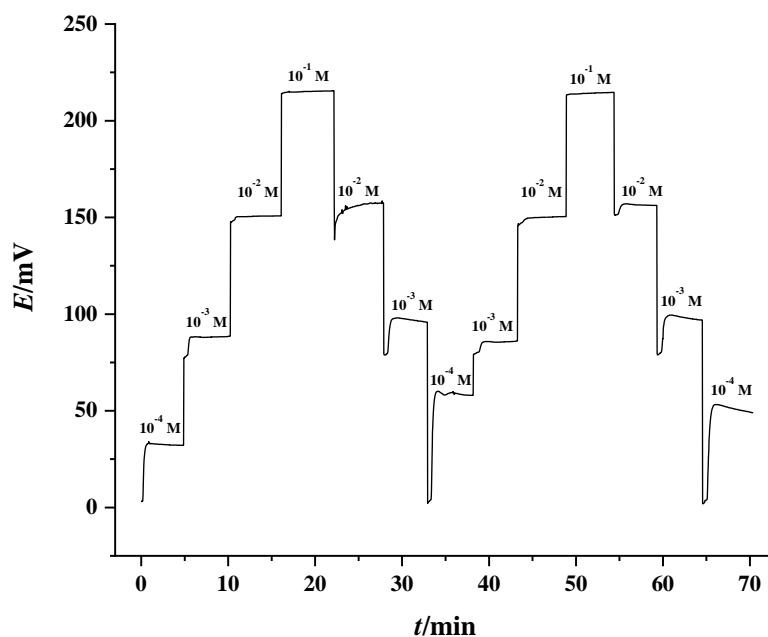
Pripremljena je nova potpuno ispisana ion-selektivna elektroda s 50 slojeva čvrstog kontakta i 120 μL ISM koja je kondicionirana 3 sata. Baždarna krivulja i ovisnost potencijala o vremenu navedene elektrode prikazane su na slici 35. Ovako pripremljena elektroda pokazala je izvrsnu stabilnost potencijala tijekom mjerenja nakon ustaljenja, odličnu osjetljivost i linearnost te ponovljivost mjerenja. S obzirom na dobivene rezultate, preostale karakterizacije (reverzibilnost, test na vodeni sloj i elektrokemijska impedancijska) provedene su na elektrodama istih karakteristika (50 slojeva, 120 μL ISM, kondicioniranje 3 sata).



Slika 35. a) Baždarna krivulja potpuno ispisane elektrode s 50 slojeva čvrstog kontakta i 120 μL ISM kondicionirane 3 sata, b) ovisnost potencijala o vremenu tijekom mjerenja

5.3.3. Reverzibilnost

Reverzibilnost potpuno *inkjet* ispisane ion-selektivne elektrode s optimiranom količinom čvrstog kontakta (50 slojeva) i ion-selektivne membrane (120 μL) ispitana je snimanjem histereze, odnosno potenciometrijskim snimanjem odziva elektrode u vremenu u linearnom području od najniže koncentracije do najviše i obrnuto dva puta. Rezultat mjerenja prikazan je na slici 36.



Slika 36. Reverzibilnost potpuno *inkjet* ispisane elektrode s 50 slojeva čvrstog kontakta i 120 μL ISM kondicionirane 3 sata

Odziv elektrode u pojedinoj koncentraciji razlikuje se ovisno o smjeru mjerenja, te je niži kada se krene od niže koncentracije prema višoj u odnosu na suprotni smjer, kada je odziv na istoj koncentraciji (u području $10^{-3} - 10^{-1} M \text{ NH}_4\text{Cl}$) približno 10 mV viši.

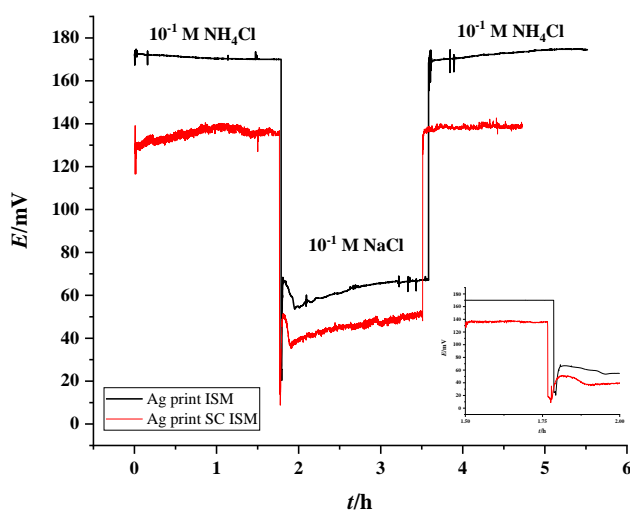
Iznimka je koncentracija $10^{-4} \text{ NH}_4\text{Cl}$, kod koje je mjerenje provedeno sveukupno tri puta kao početna, krajnja i točno središnja koncentracija. Odziv elektrode u drugom mjerenju pri $10^{-4} M$ za približno 20 mV je viši od prvog mjerenja, dok je treće mjerenje po vrijednosti približno 15 mV više od prvog i 10 mV niže od drugog. Također, za ustaljenje potencijala pri toj koncentraciji potrebno je nešto više vremena u odnosu na više koncentracije, kod kojih se potencijal ustali gotovo momentalno.

No odstupanje u pojedinoj koncentraciji nakon ustaljenja odziva iznosi maksimalno 3 mV za koncentracije 10^{-3} – 10^{-1} M što ukazuje na vrlo dobru ponovljivost mjerenja u tom koncentracijskom rasponu. S obzirom na dobivene rezultate, može se zaključiti da je reverzibilnost elektrode zadovoljavajuća za područje koncentracija 10^{-3} – 10^{-1} M NH_4Cl , ali ne i za 10^{-4} M NH_4Cl .

Uočeno je i da su vrijednosti potencijala u linearnom području elektrode čiji je baždarni pravac prikazan na slici 35. i elektrode na kojoj je snimljena histereza na slici 36. vrlo bliskih vrijednosti. S obzirom da su elektrode pripremljene na jednak način te su slične vizualno i po otporu (prikazane su na slici 29. b), optimiranjem izrade ovakvih ion-selektivnih elektroda može se postići i ponovljivost mjerenja između elektroda, što bi omogućilo izostavljanje koraka baždarenja svake elektrode iste serije, jer bi za istu koncentraciju analita unutar linearnog područja davale istu vrijednost potencijala.

5.3.4. Test na vodeni sloj

Test na vodeni sloj proveden je potenciometrijskim snimanjem odziva elektrode u vremenu u koncentriranoj otopini primarnog analita odnosno NH_4^+ iona (10^{-1} M otopina NH_4Cl), zatim u otopini interferentnog iona (10^{-1} M otopina NaCl) i ponovno u otopini primarnog analita (10^{-1} M otopina NH_4Cl). Test je proveden na Ag *inkjet* ispisanomj ion-selektivnoj elektrodi sa 120 μL ISM te na potpuno *inkjet* ispisanomj ion-selektivnoj elektrodi s optimiranom količinom čvrstog kontakta (50 slojeva) i ion-selektivne membrane (120 μL). Obje elektrode prije mjerenja su kondicionirane 3 sata. Rezultat mjerenja prikazan je na slici 37.



Slika 37. Test na vodeni sloj

Obje elektrode prikazuju sličan odziv te je vidljiv polagani uspon potencijala u otopini interferentnog iona, nakon naglog porasta koji se javlja pri početku mjerenja u otopini NaCl. Ion-selektivna elektroda s čvrstim kontaktom pokazuje nešto veći šum, ali se po obliku krivulje može zaključiti da u oba slučaja između ion-selektivne membrane i materijala elektrode, odnosno čvrstog kontakta na elektrodi koja ga ima ulazi voda koja stvara tanki vodeni sloj. U odsutstvu vodenog sloja odziv elektrode bi i u otopini interferenta bio stabilan i relativno konstantan.

Ulaženje vodenog sloja unatoč čvrstom kontaktu hidrofobne prirode upućuje na njegovu narušenu hidrofobnost. S obzirom da je grafenska tinta pripremljena s velikom količinom melamina koji ga stabilizira, a koji je po prirodi izrazito hidrofilan, moguće je da sinteriranjem nije uklonjen sav melamin te da preostala količina, uz samu hidrofilnost srebra, narušava hidrofobnost čvrstog kontakta koji ne može dugotrajno spriječiti ulazak vode. Daljnji rad bi stoga trebao biti usmjeren na dodatnu obradu ispisanog sloja čvrstog kontakta, kako bi se višak melamina uklonio.

6. ZAKLJUČAK

Karakterizacijom pomoću elektrokemijskih metoda te primjenom metoda nakapavanja i *inkjet* ispisa, koje su prikladne za jednostavnu, brzu i masovnu proizvodnju, optimirana je izrada čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda za NH_4^+ ione s grafenom kao čvrstim kontaktom.

Optimiranjem količine grafenskog čvrstog kontakta i ion-selektivne membrane uspješno su *inkjet* ispisom pripremljene planarne ion-selektivne elektrode zadovoljavajuće osjetljivosti, ponovljivosti, linearnosti i reverzibilnosti u linearnom području. Najboljom se pokazala izvedba elektrode s 50 slojeva grafenskog čvrstog kontakta i 120 μL ion-selektivne membrane kondicionirane 3 sata, koja je pokazala dobru linearnost ($R^2 = 0,9980$) i gotovo Nernstovsku osjetljivost od 64,3 mV/dec u linearnom području od 10^{-4} do 10^{-1} M NH_4Cl , dobru ponovljivost mjerenja ($n = 3$) i stabilnost potencijala tijekom mjerenja nakon ustaljenja odziva.

Primijećen je nastanak vodenog sloja i kod prisutnog čvrstog kontakta, vjerojatno zbog zaostalog melamina. Daljnji rad bi stoga trebao obuhvatiti dodatnu obradu ispisanog čvrstog kontakta prije nanošenja ion-selektivne membrane. Primijećena je i mogućnost ponovljivosti odziva između elektroda pripremljenih u istoj seriji, što bi optimiranjem izrade dovelo do smanjenja potrebe za baždarenjem svake elektrode prije uporabe.

Primjena ovakvih elektroda u integriranim sustavima poput minijaturiziranih, fleksibilnih nosivih senzora omogućit će, uz izmjenu ionofora, određivanje različitih ionskih vrsta od značaja, poput iona koji služe kao biomarkeri u neinvazivnoj analizi znoja za potrebe dijagnostike ili sportskog monitoringa.

7. ZAHVALE

Veliko hvala doc. dr.sc Petru Kassalu na mentorstvu, zanimljivoj temi i kontinuiranoj podršci, motivaciji i poticaju da se bavim ovim predivnim i zanimljivim područjem znanosti.

Zahvaljujem se asistentu Marku Zubaku, dr.sc. Ireni Ivanišević i posebice asistentici Sari Krivačić na podršci, savjetima i pomoći tijekom izrade ovog znanstvenog rada.

Zahvaljujem se asistentici Magdaleni Kralj i dr.sc. Ivanu Halaszu s Instituta Ruđer Bošković na ustupljenom grafenskom prahu.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na svim riječima podrške i ohrabrenja koje su mi pružili.

8. LITERATURA

- [1] Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., Chemical sensors: definitions and classification, *Pure and Applied Chemistry*, **63** (1991) 1247-1250.
- [2] Piljac, I., *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, MediaPrint Tiskara Hrastić, Zagreb, 2010.
- [3] Hu, J., Stein, A., Buhlmann, P., Rational design of all-solid-state ion-selective electrodes and reference electrodes, *Trends Anal. Chem.*, **76** (2016) 102-114.
- [4] Buhlmann, P., Chen, L.D., Ion-Selective Electrodes With Ionophore-Doped Sensing Membranes, u: Steed, J.W., Gale, P.A., *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, New York, John Wiley & Sons, 5 (2012) 2539-2579.
- [5] Cheong, Y. H., Ge, L., Lisak, G, Highly reproducible solid contact ion selective electrodes: Emerging opportunities for potentiometry – A review, *Anal. Chim. Acta*, **1162** (2021), 338304.
- [6] Shao, Y., Ying, Y., Ping, J., Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: functional materials, transduction mechanisms, and development trend, *Chem. Soc. Rev.*, **49** (2020) 4405-4465.
- [7] https://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html (pristup 19. svibnja 2022.)
- [8] https://www.periodni.com/gallery/preuzimanje_slike.php?name=graphite.png (pristup 22. svibnja 2022.)
- [9] Hernández, R., Riu, J., Bobacka, J., Vallés, C., Jiménez, P., Benito, A.M., Maser, W.K., Xavier Rius, F., Reduced Graphene Oxide Films as Solid Transducers in Potentiometric All-Solid-State Ion-Selective Electrodes, *Phys. Chem. C*, **116** (2012) 22570-22578.
- [10] Tang, W., Ping, J., Fan, K., Wang, Y., Luo, X., Ying, Y., Wu, J., Zhou, Q., All-solid-state nitrate-selective electrode and its application in drinking water, *Electrochim. Acta*, **81** (2012) 186-190.
- [11] Abraham, A.A., Rezayi, M., Manan, N.S.A., Narimani, L., Bin Rosli, A.N., A Novel Potentiometric Sensor Based on 1,2-Bis(N'-benzoylthioureido)benzene and Reduced Graphene Oxide for Determination of Lead (II) Cation in Raw Milk, *Electrochim. Acta*, **165** (2015) 221-231.
- [12] Ping, J., Wang, Y., Ying, Y., Wu, J., Application of Electrochemically Reduced Graphene Oxide on Screen-Printed Ion-Selective Electrode, *Anal. Chem.*, **84** (2012) 3473-3479.

- [13] Garland, N.T., McLamore, E.S., Cavallaro, N.D., Mendivelso-Perez, D., Smith, E.A., Jing, D.P., Claussen, J.C., Flexible Laser-Induced Graphene for Nitrogen Sensing in Soil, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** (2018) 39124-39133.
- [14] Ping, J.F., Wang, Y.X., Fan, K., Tang, W.Z., Wu, J., Ying, Y.B., High-performance Flexible Potentiometric Sensing Devices Using Free-Standing Graphene Paper, *J. Mater. Chem., B*, **1** (2013) 4781-4791.
- [15] Yao, Y., Ying, Y.B., Ping, J.F., Development of a Graphene Paper-Based Flexible Solid-Contact Ion-Selective Electrode and its Application in Water, *Trans. ASABE*, **62** (2019) 245-252.
- [16] Liu, Y.L., Liu, Y.Z., Meng, Z., Qin, Y., Jiang, D.C., Xi, K., Wang, P., Thiol-functionalized reduced graphene oxide as self-assembled ion-to-electron transducer for durable solid-contact ion-selective electrodes, *Talanta*, **208** (2020) 120374.
- [17] Sun, Q., Li, W., Su, B., Highly hydrophobic solid contact based on graphene-hybrid nanocomposites for all solid state potentiometric sensors with well-formulated phase boundary potentials, *J. Electroanal. Chem*, **740** (2015) 21-27.
- [18] Boeva, Z.A., Lindfors, T., Few-layer graphene and polyaniline composite as ion-to-electron transducer in silicone rubber solid-contact ion-selective electrodes, *Sens. Actuators B*, **224** (2016) 624-631.
- [19] McManus, D., Vranic, S., Withers, F. i suradnici, Water-based and biocompatible 2D crystal inks for all-inkjet-printed heterostructures, *Nature Nanotech*, **12** (2017) 343-350.
- [20] He, Q., Das, S.R., Garland, N.T., Jing, D., Hondred, J.A., Cargill, A.A., Ding, S., Karunakaran, C., Claussen, J.C., Enabling Inkjet Printed Graphene for Ion Selective Electrodes with Post-Print Thermal Annealing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 12719-12727.
- [21] An, Q.B., Gan, S.Y., Xu, J.N., Bao, Y., Wu, T.S., Kong, H.J., Zhong, L.J., Ma, Y.M., Song, Z.Q., Niu, L., A multichannel electrochemical all-solid-state wearable potentiometric sensor for real-time sweat ion monitoring, *Electrochem. Commun.*, **107** (2019) 106553.
- [22] Ruecha, N., Chailapakul, O., Suzuki, K., Citterio, D., Fully inkjet-printed paper-based potentiometric ion-sensing devices, *Anal. Chem.*, **89** (2017) 10608-10616
- [23] Jiang, C.M., Li, X.J., Yao, Y., Ying, Y.B., Ping, J.F., Fully Written Flexible Potentiometric Sensor Using Two-Dimensional Nanomaterial-Based Conductive Ink, *Anal. Chem.*, **90** (2018) 13088-13095.

- [24] Parrilla, M., Cuartero, M., Crespo, G.A., Wearable potentiometric ion sensors, Trends Anal. Chem., **110** (2019) 303-320 .
- [25] Cuartero, M., Crespo, G.A., All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for *in situ* aquatic research, Curr. Opin. Electrochem., **10** (2018) 98-106.
- [26] Kamyshny, A., Steinke, J., Magdassi, S., Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics, The Open Applied Physics Journal, **4** (2011) 19-36.
- [27] Secor, E.B., Gao, T.Z., Dos Santos, M.H., Wallace, S.G., Putz, K.W, Hersam, M.C., Combustion-Assisted Photonic Annealing of Printable Graphene Inks via Exothermic Binders, ACS Appl. Mater. Interfaces, **9** (2017) 29418-29423.
- [28] Parvez, K., Worsley, R., Alieva, A., Felten, A., Casiraghi, C., Water-based and inkjet printable inks made by electrochemically exfoliated graphene, Carbon, **149** (2019) 213-221.
- [29] Jukić, A., Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije, interna skripta, Zagreb, 2001.
- [30] Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2001.
- [31] Kraljić Roković, M., Ciklička voltometrija, interna skripta, Zagreb, 2011.
- [32] Lee, J., Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes, doktorska disertacija, Curtin University, 2014.
- [33] Ivić, K., Utjecaj strukture površinski aktivne tvari na elektrokemijsko raslojavanje grafita, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [34] Novell, M., Parrilla, M., Crespo, G.A., Xavier Rius, F., Andrade, F.J., Paper-Based Ion-Selective Potentiometric Sensors, Anal. Chem., **84** (2012) 4695-4702.
- [35] Verrall, R.E., Determination of Activity Coefficients for Ammonium Chloride at 25 °C, J. Solution Chem., **4** (1975) 319-329.

9. SAŽETAK

Željka Boček

Razvoj i karakterizacija grafenskog čvrstog kontakta za *inkjet* ispisane ion-selektivne elektrode bez unutarnjeg elektrolita

Ključna komponenta razvoja čvrstofaznih ion-selektivnih elektroda koju treba optimirati da bi se omogućila njihova komercijalna uporaba je čvrsti kontakt, koji zamjenjuje unutarnji elektrolit trenutno korišten u komercijalnim ion-selektivnim elektrodama i ima ulogu pretvorbe kemijskog signala u analitički tako da na temelju svojih svojstava omogući pretvorbu ionske vodljivosti ion-selektivne membrane u elektronsku vodljivost elektrodnog materijala. Zbog svoje dobre električne vodljivosti, velike specifične površine, povoljnih mehaničkih svojstava, hidrofobnosti te kemijske i temperaturne stabilnosti grafen je odličan kandidat za primjenu u ulozi čvrstog kontakta za ion-selektivne elektrode nove generacije.

Proveden je razvoj, karakterizacija i optimizacija grafenskog čvrstog kontakta za primjenu u izradi planarnih ion-selektivnih elektroda pripremljenih *inkjet* ispisom. Količine grafenskog čvrstog kontakta i ion-selektivne membrane optimirane su elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, cikličkom voltametrijom i potenciometrijom. Uspješno su *inkjet* ispisom na fleksibilnim podlogama pripremljene planarne ion-selektivne elektrode te je na njih nanosena ion-selektivna membrana za NH_4^+ ione. Dobivene amonij-selektivne membrane pokazale su zadovoljavajuću osjetljivost, ponovljivost, linearnost i reverzibilnost u linearnom području. Najboljom se pokazala izvedba elektrode s 50 ispisanih slojeva grafenskog čvrstog kontakta i 120 μL ion-selektivne membrane kondicionirana 3 sata u 10^{-2} M vodenoj otopini NH_4Cl , koja je pokazala dobru linearnost ($R^2 = 0,9980$) i gotovo Nernstovsku osjetljivost od 64,3 mV/dec u linearnom području od 10^{-4} do 10^{-1} M NH_4Cl , dobru ponovljivost mjerenja ($n = 3$) i stabilnost potencijala tijekom mjerenja nakon ustaljenja odziva.

Ključne riječi: grafen, čvrstofazne ion-selektivne elektrode, *inkjet* ispis, potenciometrijski senzori

10. SUMMARY

Željka Boček

Development and characterisation of graphene solid contact for inkjet printed all-solid-state ion-selective electrodes

The key component in the development of all-solid-state ion-selective electrodes that requires optimization to enable their commercial use is the solid contact, which replaces the internal electrolyte currently used in commercial ion-selective electrodes. The role of the solid contact is transducing a chemical signal into an analytical one via ion-electron transduction. Due to its good electrical conductivity, large specific surface area, excellent mechanical properties, hydrophobicity and chemical and temperature stability, graphene is an excellent candidate for application as a solid contact for the new generation of ion-selective electrodes.

Development, characterisation and optimisation of the graphene solid contact for application in planar ion-selective electrodes prepared by inkjet printing was carried out. The amount of graphene solid contact and ion selective membrane was optimized with the aid of electrochemical impedance analysis, cyclic voltammetry and potentiometry. Planar all-solid-state electrodes were inkjet printed on flexible substrates and an ammonium-selective membrane was deposited on top. The fabricated ammonium-selective electrodes demonstrated good sensitivity, reproducibility, linearity and reversibility in the linear range. The configuration with the best properties was prepared by inkjet printing 50 layers of the graphene solid contact, drop-casting 120 μL of the ammonium-selective membrane and conditioning for 3 hours in 10^{-2} M NH_4Cl aqueous solution, and has shown good linearity ($R^2 = 0.9980$) and an almost Nernstian response of 64.3 mV/dec in the linear range from 10^{-4} M to 10^{-1} M NH_4Cl , good reproducibility of measurements ($n = 3$), and potential stability during measurements.

Keywords: graphene, all-solid-state ion-selective electrodes, inkjet printing, potentiometric sensors

11. ŽIVOTOPIS

Željka Boček rođena je 20.08.1999. godine u Sisku. Osnovnu školu završila je 2014. godine u OŠ 22. lipnja Sisak, nakon čega upisuje program opće gimnazije u Gimnaziji Sisak. Tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja redovito je sudjelovala na natjecanjima iz kemije. Maturirala je 2018. godine i upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija. Stručnu praksu odradila je tijekom srpnja 2021. godine na Institutu Ruđer Bošković. U rujnu 2021. završava preddiplomski studij obranom završnog rada na temu "Primjena ugljikovih nanocjevčica u izradi ion-selektivnih elektroda bez unutarnjeg elektrolita" i upisuje diplomski studij Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije na istom fakultetu. Sudjelovala je na XIV. susretu mladih kemijskih inženjera 2022. godine.