

Razvoj i karakterizacija elektrohemijskog senzora na bazi ugljenika modifikovanog nanočesticama TiO₂

Saša Mićin¹, Borislav N. Malinović² i Tijana Đuričić²

¹Fakultet bezbjednosnih nauka, Univerzitet u Banjoj Luci, Banja Luka, Bosna i Hercegovina

²Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, Banja Luka, Bosna i Hercegovina

Izvod

Cilj ove studije je razvoj i karakterizacija elektrohemijskog senzora na bazi ugljenika, modifikovanog nanočesticama TiO₂ za potencijalnu primjenu u elektroanalitičkim tehnikama. Vršena su ispitivanja uticaja udjela vezivnog sredstva i modifikatora na morfološke, fizičko-hemijske i elektrohemijske karakteristike elektrodnog materijala radi određivanja optimalnog odnosa ugljenični materijal/vezivo/modifikator. Ugljenične paste su pripravljene od grafitnog praha modifikovanog nanočesticama TiO₂ i tečnih ugljovodonika. Skenirajuća elektronska mikroskopija pokazala je da elektrodni materijal postaje kompaktniji sa dodatkom vezivnog materijala i povećanjem njegovog udjela, te da nema značajnih morfoloških razlika s porastom udjela nanočestica TiO₂ koje su prilično homogeno raspodjeljene u grafitnom elektrodnom materijalu. Rezultati ispitivanja ukazuju da modifikovanu ugljeničnu pastu sa sadržajem 40 vol.% parafinskog ulja (PU) i 6-8 mas.% nanočestica TiO₂ karakteriše najmanja vrijednost specifičnog otpora. Primjenom ciklične voltametrije dobijen je najizraženiji stepen reverzibilnosti u odnosu na standardni reverzibilni redoks sistem ([Fe(CN)]^{3-/4-}) kod elektrodnog materijala sa sadržajem 30–40 vol.% PU i 8-10 mas.% nanočestica TiO₂. Karakterizacijom elektrodnog materijala na bazi ugljenika modifikovanih nanočesticama TiO₂ utvrđeno je da optimalan sastav sadrži 40 vol.% PU i 6-8 mas.% nanočestica TiO₂, što je od važnosti za primjenu u elektroanalitičkim tehnikama.

Ključne reči: elektroanalitičke tehnike, modifikovane ugljenične elektrode; parafinsko ulje; trikrezol fosfat; elektrodni materijal.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK: 544.6.076.32-039.61:

(546.26-162+549.514.6)

Hem. Ind. 76(3) 147-158 (2022)

1. UVOD

Elektrohemijske metode koje primenjuju nemodifikovane i modifikovane elektrode od ugljenične paste su široko korišćene u elektroanalitičkim tehnikama koje su našle primjenu u različitim oblastima kao što su karakterizacija biosenzora na bazi ugljenične paste, neorganske elektroanalize, elektroanalize organskih sintetičkih jedinjenja i prirodnih polutanata, kao i analize važnih bioloških molekula i jedinjenja nastalih interakcijom organskih i bioloških makromolekula [1,2]. Elektrohemijske senzore izrađene od ugljenične paste u odnosu na druge vrste elektrodnih materijala karakteriše mogućnost korišćenja u širokom rasponu potencijala, niska vrijednost rezidualne struje, specifične površinske karakteristike, ekonomičnost, jednostavnost pripreme, minimalna toksičnost i široke mogućnosti hemijskih i bioloških modifikacija [3]. Sa ciljem poboljšanja prenosa mase ili smanjenja ograničenja prenosa elektrona na površini elektrode [3,4] vršene su modifikacije ugljenične paste različitim dodacima čija uloga može biti specifična (modifikator, stabilizator, katalizator, posrednik, itd.). Pokazana je prednost modifikovanih elektroda u odnosu na makroelektrode koja se ogleda u značajno većoj specifičnoj površini, izraženoj adsorpcionoj sposobnosti, hemijskoj inertnosti, termičkoj stabilnosti, uticaju na povećanje transporta mase, uticaju na mehanizam prenosa elektrona te elektrokatalizi [5-9]. U dosadašnjim istraživanjima korišćene su različite forme ugljeničnog materijala, različita vezivna sredstva i veći broj različitih modifikatora sa različitim postupcima modifikacije [10-12]. Najčešće korišćeno vezivno

Korespondencija: Borislav N. Malinović, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, Banja Luka, Bosna i Hercegovina

E-mail: borislav.malinovic@tf.unibl.org

Rad primljen: 5. januara 2022; Rad prihvaćen: 16. juna 2022; Rad objavljen 18. jula 2022

<https://doi.org/10.2298/HEMIND220105013M>



sredstvo u elektrohemijским sensorima na bazi ugljeničnih materijala je smješa tečnih alifatskih ugljovodonika (parafinsko ulje, PU) [1]. Karakteriše ga velika hemijska stabilnost, elektroneaktivnost, a interakcija sa elektroaktivnim materijama prisutnim u elektrolitu na elektrohemijски aktivnoj površini elektrode i u masi elektrode je pretežno fizičke prirode. S obzirom na električnu neprovodljivost vezivnog sredstva kinetika prenosa elektrona je usporena, a pozadinske struje se javljaju usljed prisustva adsorbovanog kiseonika u ugljeničnoj pasti ili rastvorenog u elektrolitu [12]. Reakciona smjesa 3-metilfenil bis(4-metilfenil) fosfata, bis(3-metilfenil) 4-metilfenil fosfata i tris(3-metilfenil) fosfata (trikrezol-fosfat, TCP) je tipični predstavnik elektroaktivnih vezivnih sredstava [3]. Pokazuje sposobnost protoniranja molekula organofosfata u kiselim sredinama pri čemu nastaju katjoni izraženih lipofilnih karakteristika. U takvom obliku učestvuje u procesima izmjene jona odnosno uparivanja jona i formira relativno stabilne elektroaktivne jonske parove [12]. Vršena su ispitivanja elektrohemijских senzora modifikovanih različitim nanomaterijalima poput nanočestica različitih metala, metalnih oksida i nanomaterijala baziranih na ugljeniku. Nanočestice TiO₂ predstavljaju veoma atraktivan modifikator s obzirom na specifična svojstva. Posjeduju hemijsku, fotohemijsku i netoksičnu stabilnost, veliku inertnost, biokompatibilnost, nisku cijenu, veliku provodljivost, veliku specifičnu površinu i optičku transparentnost. Sa stanovišta električnih osobina, TiO₂ predstavlja poluprovodnik *n*-tipa koji pokazuje dobru optičku transmitancu u području infracrvenog zračenja. Posjeduje jednostavnu elektronsku strukturu sa popunjenom valentnom zonom i praznom provodnom zonom [13-16]. Ugljenične elektrode modifikovane nanočesticama TiO₂ su našle veoma široku primjenu u elektroanalitičkim metodama određivanja različitih neorganskih, organskih i bioloških supstanci [17-23]. Mogućnost praktične primjene modifikovanih ugljeničnih elektroda u elektroanalitičke svrhe u značajnoj mjeri zavisi od fizičko-hemijских i elektrohemijских karakteristika elektrodne paste. S obzirom na heterogen sastav ugljenične paste, karakteristike elektrodnog materijala zavise od vrste i veličine čestica ugljeničnog materijala [24-30], vrste veziva [31], modifikatora, načina pripreme [32,33], kao i od odnosa udjela ugljenični materijal/vezivo/modifikator/ [34]. Pokazano je da vezivno sredstvo osim vezivne uloge ima i uticaj na elektrohemijske procese koji se odigravaju na površini elektrode [10]. Takođe je uočeno da odnos udjela grafit/PU/nanočestice TiO₂ u elektrodnom materijalu utiče na karakteristične parametre voltametrijskog signala odziva ispitivanog sistema [35]. Još uvijek nisu definisane opšteprihvaćene metode karakterizacije nemodifikovanih i modifikovanih ugljeničnih elektroda sa ciljem određivanja optimalnog sastava modifikovanog elektrodnog materijala. U literaturi je predložena opšta procedura karakterizacije nemodifikovanih elektroda od ugljeničnog materijala [36]. Noviji pristup optimizaciji postupka pripreme i karakterizaciji ugljične paste se zasniva na mjerenju omske otpornosti i kvalitativnog indeksa ugljenične paste [37].

Cilj ovog rada je razvoj i karakterizacija modifikovane ugljenične elektrode izvedene sa različitim vezivnim materijama i različitim odnosima udjela vezivo/nanočestica TiO₂. Izvršeno je ispitivanje uticaja kvalitativnog i kvantitativnog sastava elektrodnog materijala na morfološke, fizičko-hemijske i elektrohemijske karakteristike modifikovane elektrode primjenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energetske disperzivne analize (EDS), određivanjem specifične provodljivosti i ciklične voltametrije (CV). Ispitivane su modifikovane ugljenične paste načinjene od grafitnog praha i tečnog veziva: i) parafinsko ulje (PU), ii) reakciona smjesa 3-metilfenil bis(4-metilfenil) fosfata, bis(3-metilfenil) 4-metilfenil fosfata i tris(3-metilfenil) fosfata (trikrezol fosfat, TCP) i iii) smjesa parafinskog ulja i trikrezol fosfata (PUTCP) u omjeru 1:1 (v/v), modifikovane nanočesticama TiO₂. Elektrodne paste su sadržavale vezivnu materiju u rasponu od 10 do 60 vol.% i nanočestice TiO₂ u rasponu od 4-12 mas.%. Dobijeni rezultati će doprinijeti razvoju senzora za široku primjenu u elektroanalitičkim metodama.

2. MATERIJALI I METODE

2. 1. Hemikalije

Korišćene hemikalije su kalijum heksacijanoferrat(II) K₄[Fe(CN)]₆×3H₂O *p.a.*, Kemika, Hrvatska, kalijum hlorid, KCl *p.a.*, Kemika, Hrvatska, grafitni prah ekstra čistoće, veličine čestica <50 μm, CAS broj 7782-42-5, Merck, Njemačka, dietil eter *p.a.*, Lachner, Češka, parafinsko ulje, CAS broj 8042-47-5, Merck, Njemačka, reakciona smjesa 3-metilfenil bis(4-metilfenil) fosfata, bis(3-metilfenil) 4-metilfenil fosfata i tris(3-metilfenil) fosfata (trikrezolfosfat), CAS broj 1330-78-5, Merck, Njemačka i nanočestice TiO₂, komercijalnog naziva AEROXIDE®TiO₂P, Evonik Industries AG, Njemačka. Veličina

nanočestica iznosi 10-50 nm pretežno distribuisanih u rasponu od 15 do 25 nm [38]. Za pripremu rastvora korišćena je destilovana voda, provodljivosti 4 $\mu\text{S m}^{-1}$.

2. 2. Priprema modifikovane ugljenične paste

Serije modifikovanih ugljeničnih pasti su pripremljene na način da se smjesa grafitnog praha i nanočestica TiO₂ (5 g, pojedinačnog sadržaja nanočestica TiO₂ 4, 6, 8, 10, 12 mas.%) disperguje u 50 cm³ dietil etera uz neprekidno mješanje i zagrijavanje na temperaturi od 40°C. Nakon isparavanja dietil etera, (za svaki uzorak različitog sadržaja nanočestica TiO₂) vršeno je dodavanje 10, 20, 30, 40, 50, 60 vol.% (u odnosu na zapreminu modifikovanog ugljenikog praha) tečne vezivne materije i) PU, ii) TCP i iii) PUTCP (zapreminski omjer 1:1). Vrijednosti gustine komponenti modifikovanih ugljeničnih elektroda, korišćenih za izračunavanje zapremine su prikazane u Dodatnom materijalu (Tabela D-1). Homogenizacija modifikovanih ugljeničnih pasti je izvedena ručnim mješanjem grafitnog praha i tečne vezivne materije u keramičkom tarioniku prema opisanoj proceduri [4]. Pripremljene modifikovane ugljenične paste su čuvane u zatvorenoj plastičnoj kutiji na sobnoj temperaturi i korišćene 24 sata nakon pripreme [32].

2. 3. Priprema elektrode

Pripremljena modifikovana pasta je utiskivana u tijelo elektrode (teflonska tuba, dužine 200 mm, prečnika 20 mm) sa šupljinom na kraju tijela elektrode (dužine 10 mm i prečnika 2,4 mm). Električni kontakt je ostvaren pomoću Cu žice (prečnika 1 mm) fiksirane u tijelu elektrode. Aktivna površina elektrode je polirana u cilju dobijanja glatke elektrodne površine. Postupak utiskivanja nove količine paste i poliranja elektrodne površine je vršeno neposredno prije svakog eksperimentalnog mjerenja [39].

2. 4. Morfološka karakterizacija

Za morfološku karakterizaciju površina ispitivanih elektrodnih pasti korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (Quanta 250 FEG, FEI, SAD) sa nisko vakuumskim detektorom sekundarnih elektrona (LFD) i detektorom povratno raspršenih elektrona (BSED). Hemijska analiza i mapiranje elemenata prisutnih na površini ispitivanih materijala provedene su skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetsom disperzivnom analizom (SEM i EDS, detektor Pentafet, Oksford, UK).

2. 5. Specifična otpornost

Mjerenje omske otpornosti je provedeno pomoću digitalnog multimetra (DÜWI 07976, Njemačka). Ispitivane ugljenične paste su utisnute u horizontalno učvršćenu plastičnu tubu (prečnika 5 mm, dužine 10 mm) postavljenom između fiksiranih testnih kablova. Vrijednost specifične otpornosti (R_{CP}) je izračunata pomoću izraza (1):

$$R_{CP} = R_{CP,exp} A_{CPE} / l_{CP} \quad (1)$$

pri čemu je $R_{CP,exp}$ - eksperimentalno izmjerena vrijednost otpora; A_{CPE} - površina poprečnog presjeka elektrodnog materijala; l_{CP} - dužina nosača elektrodnog materijala. Sva eksperimentalna mjerenja su ponavljana tri puta.

2. 6. Elektrohemijaska karakterizacija

Elektrohemijaska karakterizacija ispitivanog modifikovanog ugljeničnog elektrodnog materijala vršena je cikličnom voltametrijom. Mjerenja su provedena korišćenjem potencioštata/galvanostata (PAR 273A, Princenton Applied Research, SAD), elektrohemijske ćelije zapremine 50 cm³, sastavljene od radne elektrode (elektroda od modifikovane ugljenične paste), referentne elektrode (Ag/AgCl 3,5 M), kontra elektrode (platinska pločica, površine 2,4 cm²) i radnog elektrolita 0,01 M K₄[Fe(CN)]₆·3H₂O (standardni elektrolit koji ima reverzibilnu jednoelektronsku reakciju). Kao pomoćni elektrolit korišćen je 0,1 M KCl. Mjerenja su vršena u području potencijala od 0,0 V do 1,0 V i pri brzini promjene potencijala od 50 mV s⁻¹. Eksperimenti su provedeni bez mješanja na sobnoj temperaturi 23±1 °C sa tri uzastopna mjerenja. Analiza cikličnih voltagrama je vršena pomoću softvera Powersuite 2.40 (Informer Technologies, Inc.). Svi potencijali su navedeni u odnosu na referentnu elektrodu. Analizirana je razlika potencijala (χ faktor) i odnos anodnog i

katodnog strujnog vrha voltametrijskog talasa [40]. Vrijednosti kvalitativnog indeksa modificovane ugljenične paste (χ) su izračunate prema izrazu (2):

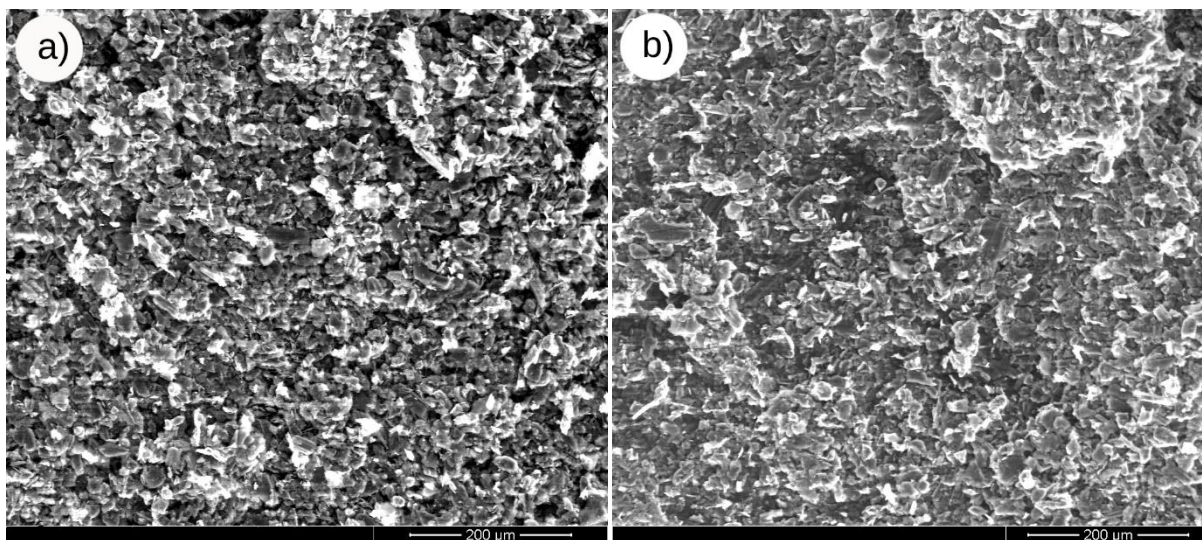
$$\chi = \frac{\Delta E_p \left(\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]^{3-/4-} \right)}{\Delta E_{p,\text{theor}}} \quad (2)$$

što odgovara stepenu reverzibilnosti ispitivanog elektrohemijjskog sistema. Teoretska vrijednost razlike potencijala za redoks sistem ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) iznosi 59 mV [37]. Za reverzibilne elektrohemijjske sisteme anodni i katodni strujni vrh voltametrijskog talasa pokazuju iste vrijednosti jačine struje ($I_{p,a} / I_{p,k} = 1$) [40].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3. 1. Morfološke karakteristike modificovane ugljenične elektrode

Slika 1 prikazuje morfološke karakteristike površina modificovane ugljenične paste zavisno o udjelu PU dobijene pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa u LFD modu rada. Rezultati pokazuju da sa povećanjem udjela veziva, površina modificovane ugljenične paste poprima homogeniji izgled sa slabije izraženom geometrijskom formom čestica grafita (slika 1). Homogeniji izgled površine nastaje usljed većeg stepena popunjenosti međuprostora između grafitnih struktura. Modificovane paste izrađene sa TCP i PUTCP pokazuju slične morfološke karakteristike (slika D-1 prikazana u Dodatnom materijalu). Ispitivanja morfoloških karakteristika nedomodifikovanog elektrodnog materijala sačinjenog od 0,17 g grafitnog praha i 35 mas.% PU pokazuju da površinsku strukturu karakteriše slojevita specifična forma karakteristična za kristalnu strukturu čestica grafita koje su međusobno izolovane. Dodane nanočestice TiO₂ popunjavaju slobodan prostor između čestica grafitnog praha [41].



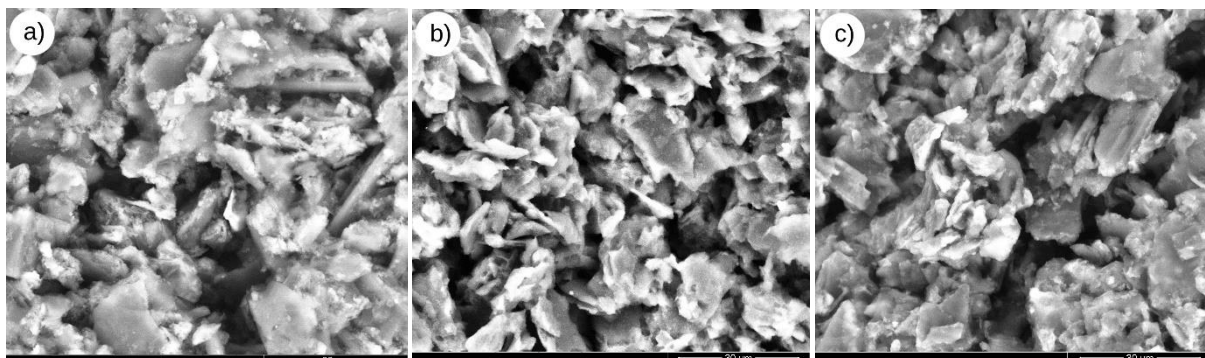
Slika 1. SEM mikrografije površine modificovane ugljenične paste sa sadržajem 8 mas.% (m/m) nanočestica TiO₂ i a) 20 vol.% PU, b) 60 vol.% PU. Slike su snimljene u LFD modu

Figure 1. SEM images of the surfaces of modified carbon pastes with 8 wt.% TiO₂ nanoparticles and a) 20 vol.% paraffin oil (PO), b) 60 vol.% PO. The images were taken in LFD mode

U prethodnim istraživanjima uočeno je da površinu nedomodifikovane ugljenične elektrode karakteriše manje izražena kristalna struktura dok je površina modificovane ugljenične elektrode pokazala veći stepen uniformnosti. Ti rezultati su dobijeni za modificovanu ugljeničnu elektrodu sastava 500 mg grafitnog praha, 80 mg PU i 20 mg nanočestica TiO₂ [42].

Slika 2 prikazuje morfološke karakteristike površina modificovane ugljenične paste dobijene pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa u BSED modu rada. Analiza SEM slika površine elektrodnog materijala upućuje na zaključak da povećanje udjela nanočestica TiO₂ u pastama, od 4 do 12 mas.%, ne uzrokuje značajnije promjene morfoloških karakteristika ispitivanih površina. S obzirom na veličinu korištenih nanočestica, za izradu elektrodnog materijala, kao i

preciznije definisanje veličine nastalih aglomerata potrebno je izvršiti dodatna istraživanja pomoću odgovarajućih tehnika (npr. transmisiona elektronska mikroskopija). SEM slike površine elektrodnog materijala sa 4, 8, 12 mas.% nanočestica TiO₂ i veziva PU, TCP i PUTCP, su prikazane u Dodatnom materijalu (slike D-2, D-3 i D-4).

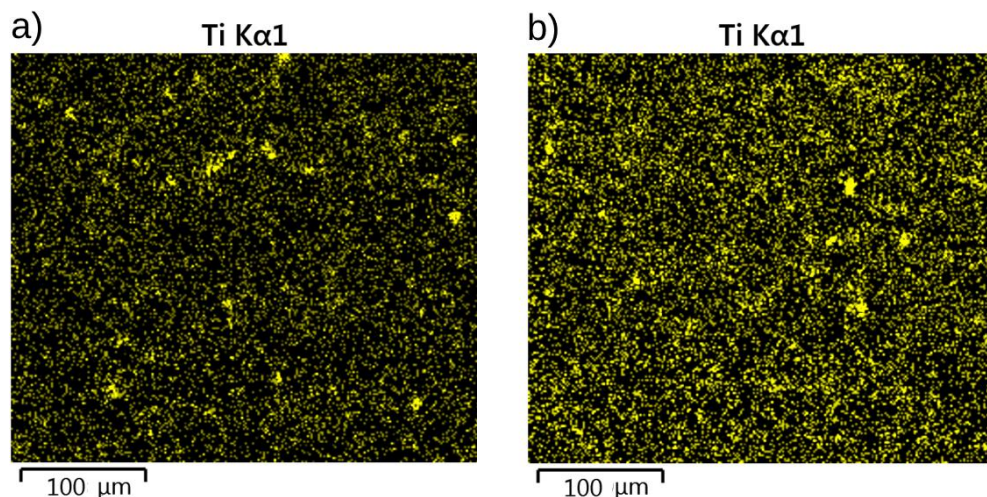


Slika 2. SEM mikrografije površine modifikovane ugljenične paste sa sadržajem 12 mas.% nanočestica TiO₂ i a) 40 vol.% PU, b) 40 vol.% TCP, c) 40 vol.% PUTCP (1:1). Slike su snimljene u BSED modu

Figure 2. SEM images of the surfaces of modified carbon pastes with 12 wt.% TiO₂ nanoparticles and a) 40 vol.% PU, b) 40 vol.% TCP, c) 40 vol.% POTCP (1: 1). The images were taken in BSED mode

U literaturi je uočena tendencija homogene adsorpcije nanočestica TiO₂ na ugljeničnim površinama, za razliku od nanočestica PdO koje su imale veći udio u pasti u odnosu na nanočestice TiO₂ i manji stepen homogenosti, a što je prouzrokovalo narušavanje nanostrukturne modifikacije elektrodne površine [43].

Energetska disperzivna analiza (EDS), vršena na četiri različita mjesta na površini ispitivanih pasta, pokazuje neujednačenost udjela nanočestica TiO₂, a koja je prouzrokovana načinom pripreme elektrodnog materijala (tabela D-2, D-3 i D-4 u Dodatnom materijalu). Ovi rezultati ukazuju da dobijeni elektrodni materijali nisu homogeni odnosno da primjenjena tehnika disperzije nanočestica TiO₂ u matrici nije odgovarajuća. Mapiranjem prisutnih elemenata na površini elektrodnog materijala je uočeno da povećanjem udjela nanočestica TiO₂ dolazi do povećane ravnomjerne prostorne raspodjele nanočestica po površini ispitivanih pasta te prisustvo nekoliko aglomeracija nanočestica TiO₂ različitih veličina (slika 3).

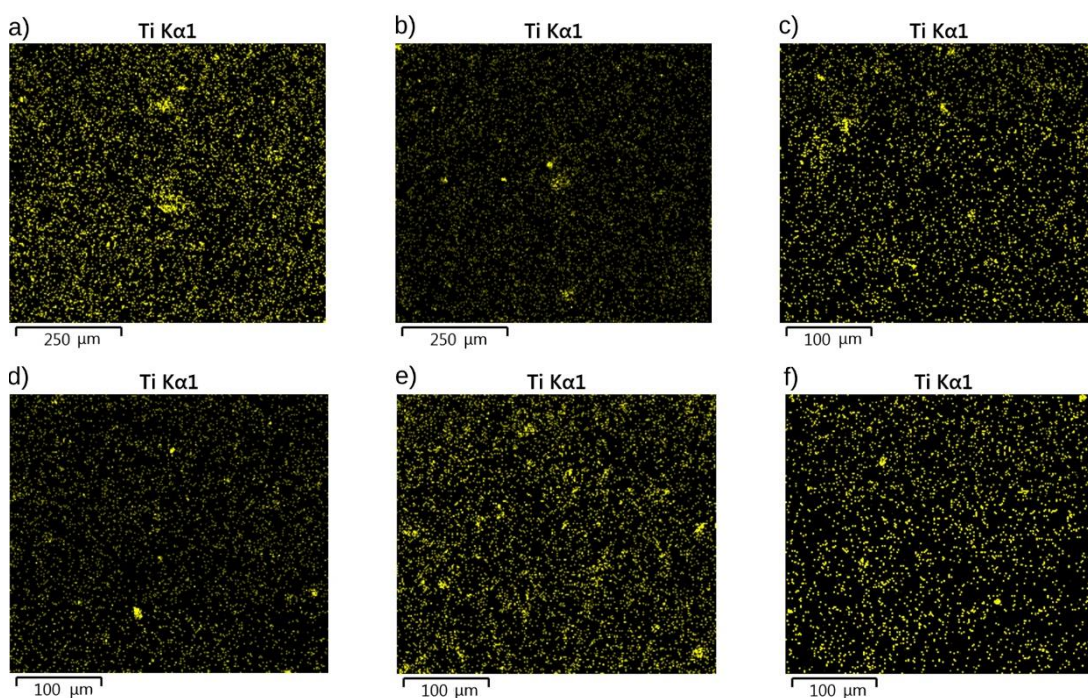


Slika 3. Prostorne mape raspodjele Ti na površini modifikovane ugljenične paste sa sadržajem 40 vol.% PU i a) 4 mas.% nanočestica TiO₂, b) 12 mas.% nanočestica TiO₂

Figure 3. Spatial maps of Ti on the surfaces of modified carbon pastes containing 40 vol.% PU and a) 4 wt.% TiO₂ nanoparticles, b) 12 wt.% TiO₂ nanoparticles

Sa povećanjem udjela veziva dolazi do smanjenja uniformnosti nanočestica modifikatora (slika 4). Izražen stepen neuniformnosti prostorne distribucije je uočen ispitivanjem modifikovane ugljenične paste urađene sa PU (slika 4b).

Najveći uticaj na uniformnost nanočestica na ugljeničnoj pasti uočeno je kod veziva TCP (slika 4d), dok je najmanji uticaj veziva na uniformnost prostornog rasporeda nanočestica uočen kod veziva PUTCP (slika 4f). Može se pretpostaviti da povećanje udjela veziva u elektrodnim pastama dovodi do povećanja stepena aglomeracije nanočestica TiO_2 odnosno do smanjenja uniformnosti prostornog rasporeda na površini elektrodnog materijala. Broj i veličina aglomerata zavise od intenziteta interakcija čestica TiO_2 i grafita sa vezivom te fizičko-hemijskih karakteristika vezivnog sredstva. Radoman i saradnici su pokazali da povećanjem udjela nanočestica TiO_2 dispergovanih u alkidnoj smoli dolazi do aglomeracije nanočestica TiO_2 usljed povećanja specifične površine modifikatora, a samim tim i intenziteta reakcija između čestica [44].



Slika 4. Prostorne mape raspodjele Ti na površini modifikovane ugljenične paste sa: 8 mas. % nanočestica TiO_2 i a) 20 vol.% PU, b) 60 vol.% PU, c) 20 vol.% TCP, d) 60 vol.% TCP, e) 20 vol.% PUTCP (1:1), f) 60 vol. % PUTCP

Figure 4. Spatial maps of Ti distribution on the surfaces of modified carbon pastes containing 8 wt. % TiO_2 nanoparticles and a) 20 vol.% PU, b) 60 vol.% PU, c) 20 vol.% TCP, d) 60 vol.% TCP, e) 20 vol.% POTCP (1: 1), f) 60 vol.% POTCP

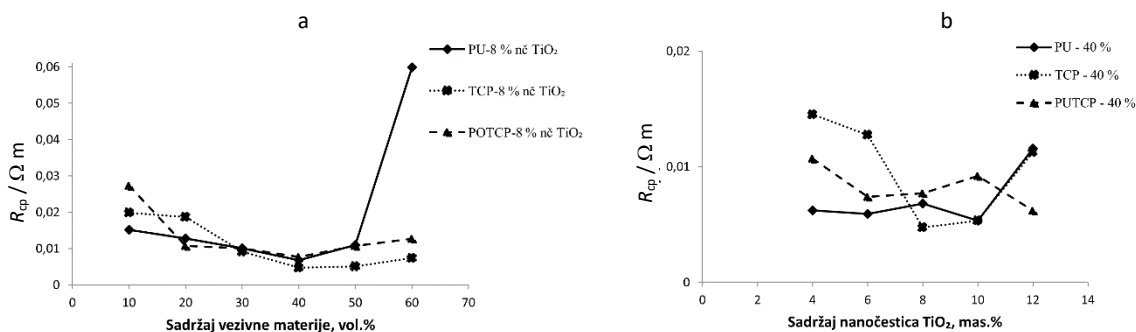
3. 2. Specifična otpornost modifikovane ugljenične elektrode

Analiziran je uticaj udjela veziva i nanočestica TiO_2 na specifičnu otpornost ispitivanih materijala. Ispitivani elektrodni materijali pokazuju tendenciju smanjenja specifične otpornosti sa povećanjem količine vezivne materije do 40 vol.%. Daljim povećanjem udjela vezivne materije do 50 vol.% zadržavaju se približno konstantne vrijednosti. Za vrijednosti udjela vezivne materije veće od 50 vol.% dolazi do povećanja specifične otpornosti, naročito izraženo za elektrodni materijal sa PU (slika 5a). Elektrodne paste sa TCP i PUTCP čiji je udio veći od 50 vol.% ne pokazuju značajno povećanje vrijednosti specifične otpornosti.

Na osnovu predloženog modela „bliskog pakovanja sfernih čestica“ povećanjem udjela veziva povećava se stepen popunjenosti međuprostora između aglomerata grafita i nanočestica TiO_2 . Manji udjeli veziva uzrokuju nedovoljan kontakt između čestica grafita i nanočestica TiO_2 što uzrokuje veći električni otpor. Elektrodne paste sa 40 vol.% vezivne materije pokazuju najmanji otpor što ukazuje na optimalan odnos udjela vezivnog sredstva koje se raspodjeljuje po površini čestica grafita i nanočestica TiO_2 . Dalje povećanje udjela veziva dovodi do povećanja otpornosti, a što je prouzrokovano dielektričnim karakteristikama korišćenih vezivnih materija. Slično ponašanje zavisnosti specifične otpornosti od udjela vezivne materije su pokazana ispitivanjem nemodifikovanih ugljeničnih pasti izvedenih od različitih ugljeničnih materijala i veziva (parafinsko, silikonsko ulje) [37].

Zavisnost specifične otpornosti elektrodnog materijala od udjela nanočestica TiO_2 (slika 5b) pokazuje slično ponašanje kao i zavisnost specifične otpornosti od udjela vezivne materije (slika 5a). Udio nanočestica TiO_2 do 6 mas.%

karakteriše nedovoljna kontaktna površina u odnosu na udio vezivne materije odnosno prisutno se vezivo nalazi u „višku“. Povećanje udjela nanočestica TiO₂ uzrokuje povećanje kontaktne površine, odnosno daje optimalni odnos vezivo/kontaktne površine, a koji odgovara udjelu 6-8% (m/m) nanočestica TiO₂ i 40 % (v/v) vezivnog sredstva. Dalje povećanje udjela nanočestica TiO₂ dovodi do povećanja kontaktne površine, odnosno nedovoljnog udjela vezivne materije što uzrokuje nedovoljan kontakt između čestica grafita i nanočestica TiO₂.



Slika 5. Zavisnost specifične otpornosti (R_{CP}) modificiranog elektrodnog materijala od a) sadržaja vezivne materije sa 8 mas.% nanočestica (nč) TiO₂, b) sadržaja nanočestica TiO₂ sa 40 vol.% vezivne materije

Figure 5. Specific resistance (R_{CP}) of modified electrode materials as a function of a) amount of binder with 8 wt.% nanoparticles, b) amount of TiO₂ nanoparticles with 40 vol.% binder

Numeričke vrijednosti omskog otpora i specifične otpornosti ispitivanih elektrodnih pasti prikazane su u Dodatnom materijalu (Tabela D-5).

3. 3. Elektrohemijaska karakterizacija modificovane ugljenične elektrode

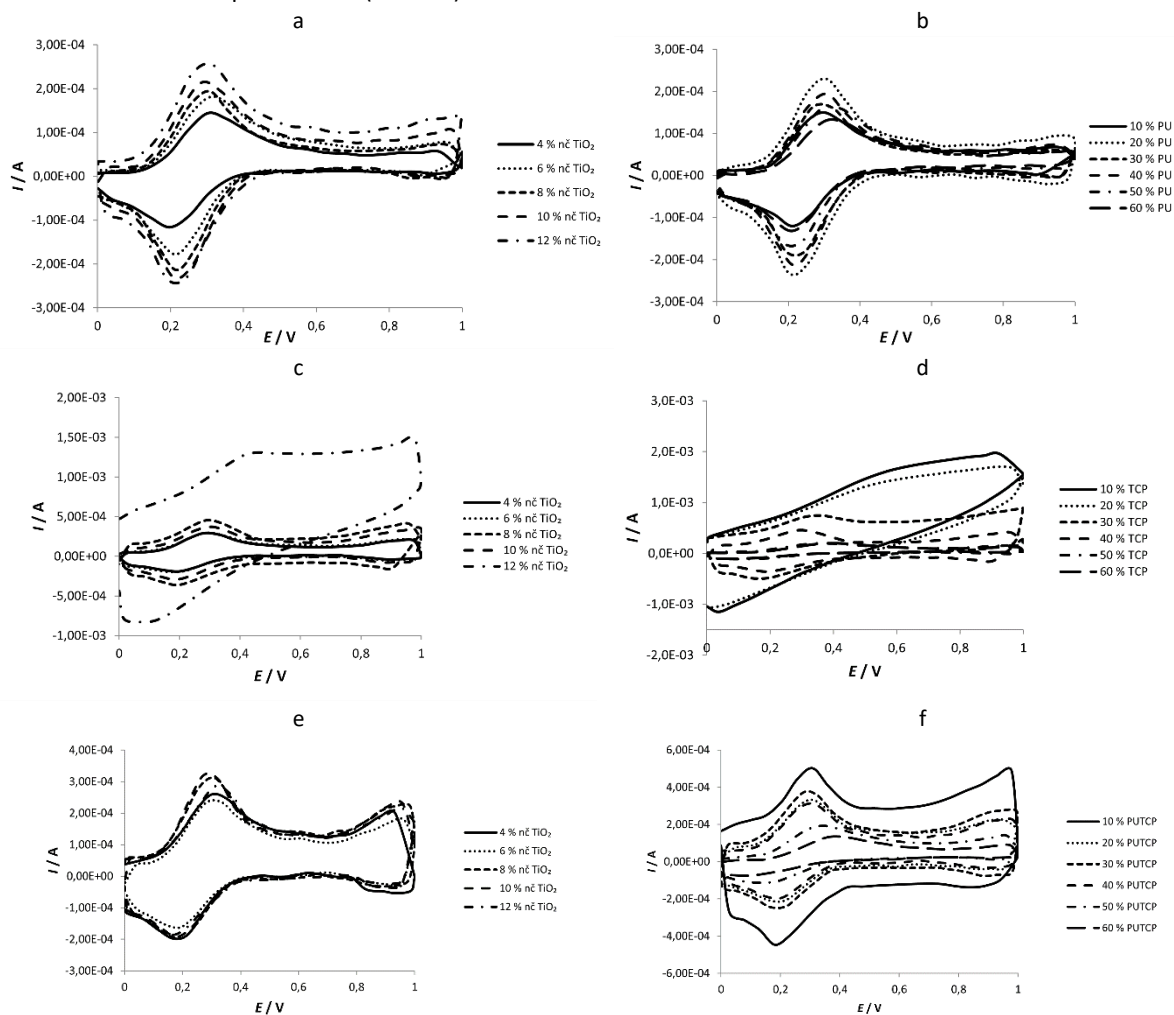
Slika 6 pokazuje ciklične voltamograme snimljene u 0,01 M rastvoru K₄[Fe(CN)]₆·3H₂O i 0,1 M KCl primjenom modificovane ugljenične elektrode sastava 10–60 vol.% veziva i 4–12 mas.% nanočestica TiO₂. Na osnovu prikazanih cikličnih voltamograma definisani su karakteristični elektrohemijaski parametri (potencijal anodnog, $E_{p,a}$, i katodnog vrha strujnog talasa, $E_{p,k}$, visina strujnog talasa na potencijalu anodnog, $I_{p,a}$, i katodnog vrha strujnog talasa, $I_{p,k}$). Numeričke vrijednosti eksperimentalnih rezultata kao i izračunate vrijednosti (χ faktor, odnos $I_{p,a}/I_{p,k}$) prikazane su u Dodatnom materijalu (tabele D-6 i D-7).

Na cikličkim voltamogramima snimljenim pomoću modificovanih ugljeničnih elektroda sa PU i PUTCP uočavaju se jasno definisani anodni i katodni strujni pikovi za razliku od voltamograma snimljenih pomoću modificovanih ugljeničnih elektroda sa TCP na kojima se uočava izraženo prisustvo kapacitivne strujne komponente (slika 6c, 6d). Izraženo prisustvo kapacitivne struje u elektrodnom materijalu sa TCP značajno ograničava mogućnost definisanja karakterističnih elektrohemijaskih parametara.

Vrijednosti χ faktora pokazuju povećanje stepena reverzibilnosti elektrohemijaskog sistema sa povećanjem udjela PU do 40 vol.% nakon čega vrijednosti χ faktora za dalje povećanje udjela veziva upućuju na smanjenje stepena reverzibilnosti (slika 7a). Pasta sa PU pokazuje najveći stepen reverzibilnosti sa sadržajem nanočestica TiO₂ 8-10 mas.% (slika 7b). Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja specifične otpornosti istog elektrodnog materijala.

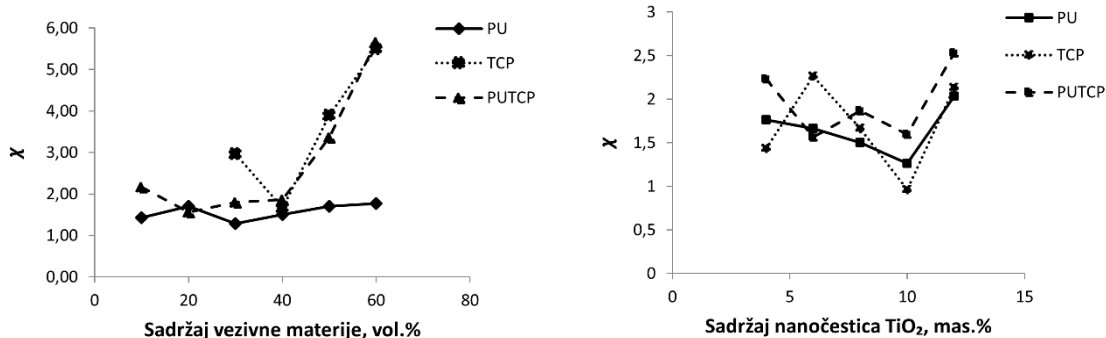
Modificovane ugljenične paste sa trikrezol fosfatom (TCP) i smjesom parafinskog ulja i trikrezol fosfata (PUTCP) pokazuju porast stepena reverzibilnosti sa porastom udjela veziva do 40 vol.% i 10 mas.% nanočestica TiO₂ i modifikatora. Elektrode sa većim udjelom veziva (>40 vol.%) i modifikatora (>10 mas.% nanočestica TiO₂) karakteriše izraženo smanjenje stepena reverzibilnosti. Ovakvo ponašanje elektrodnog materijala sa TCP i PUTCP može se objasniti pomoću elektrohemijaskе aktivnosti TCP [9]. Drugi kriterijum reverzibilnosti elektrodnog procesa predstavlja vrijednost odnosa anodnog ($I_{p,a}$) i katodnog ($I_{p,k}$) strujnog vrha voltametrijskog talasa (za reverzibilni elektrodni proces $I_{p,a}/I_{p,k} = 1$). Procjena reverzibilnosti modificovanih elektroda, na osnovu odnosa anodnog i katodnog strujnog vrha pokazuje slične rezultate stepena reverzibilnosti procjenjene pomoću χ faktora (slika 8). Udjeli PU od 30 do 40 vol.% i 8 do 10 mas.% nanočestica TiO₂ (slika 8a) pokazuju najveći stepen reverzibilnosti pri čemu rezultati odnosa anodnog i katodnog

strujnog vrha voltamograma za elektrodne paste sa TCP i PUTCP pokazuju manje izraženiji stepen reverzibilnosti u odnosu na elektrodnu pastu sa PU (slika 8b).



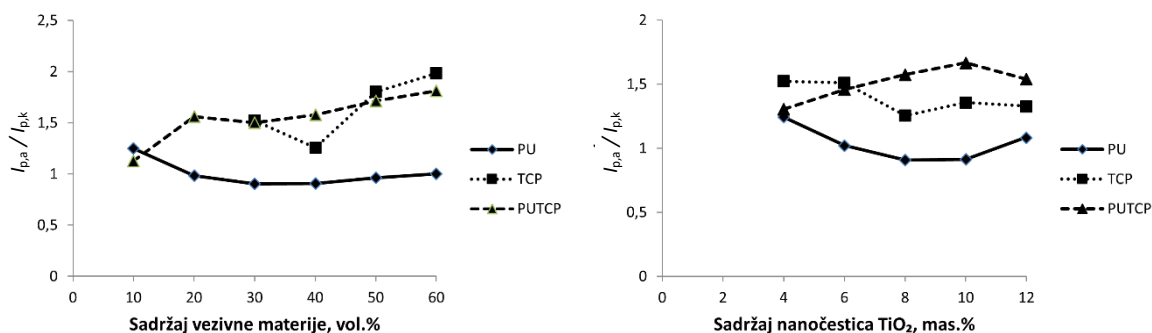
Slika 6. Ciklični voltamogrami snimljeni radnom elektrodom sa sadržajem a) 40 vol.% PU, c) 40 vol.% TCP, e) 40 vol.% PUTCP i 4, 6, 8, 10, 12 mas.% nanočestica TiO_2 ; sa sadržajem 10, 20, 30, 40, 50, 60 vol.% b) PU, d) TCP, f) PUTCP i 8 mas.% nanočestica TiO_2 .

Figure 6. Cyclic voltammograms recorded with a working electrode with a) 40 vol.% PU, c) 40 vol.% TCP, e) 40 vol.% POTCP and 4, 6, 8, 10, 12 wt.% TiO_2 nanoparticles; with 10, 20, 30, 40, 50, 60 vol.% b) PU, d) TCP, f) POTCP and 8 wt.% TiO_2 nanoparticles



Slika 7. Zavisnost vrijednosti χ faktora od a) količine veziva sa 8 mas.% nanočestica TiO_2 , b) količine nanočestica TiO_2 sa 40 vol.% vezivne materije

Figure 7. Dependence of χ factor values on a) the amount of binder with 8 wt.% TiO_2 nanoparticles; b) the amount of TiO_2 nanoparticles with 40 vol.% binder



Slika 8. Zavisnost vrijednosti $I_{p,a}/I_{p,k}$ od a) količine veziva sa 8 mas. % nanočestica TiO₂, b) količine nanočestica TiO₂ sa 40 vol.% vezivne materije

Figure 8. Dependence of the value $I_{p,a}/I_{p,k}$ on a) the amount of binder with 8 wt.% (w/w) TiO₂ nanoparticles b) the amount of TiO₂ nanoparticles with 40 vol.% binder

Rezultati ispitivanja uticaja udjela veziva i nanočestica TiO₂ na elektrohemijske karakteristike modificirane ugljenične elektrode su u skladu sa objavljenim rezultatima prethodnih istraživanja drugih autora [34,35,45-48]. Određivanje optimalne količine modifikatora (nanočestice TiO₂) u elektrodnom materijalu izrađenom od grafitnog praha i silikonskog ulja (70:30 mas.%) vršeno je pomoću ciklične voltametrije. Posmatrane su vrijednosti katodnog strujnog pika u zavisnosti od količine modifikatora. Povećanje količine nanočestica TiO₂ do 6 mas.% pratilo je i povećanje katodnog strujnog pika. Za vrijednosti veće od 8 mas.% nanočestica TiO₂ vrijednost katodnog strujnog pika je stagnirala, a zatim i blago opadala [45]. Na osnovu istog kriterijuma slični rezultati (optimalna količina nanočestica TiO₂ 6-8 mas.% su dobijeni ispitivanjem modificiranih ugljikovih pasti sa sadržajem 60-65 mas.% grafitnog praha i 33-35 mas.% parafinskog ulja. Povećanje strujnog odgovora sa povećanjem sadržaja nanočestica TiO₂ u elektrodnom materijalu je bilo uzrokovano povećanjem broja mjesta za adsorpciju na elektroaktivnoj površini modificirane ugljenične elektrode [34,35,46]. Analiza elektrokatalitičkog odgovora ugljenične paste modificirane nanočesticama TiO₂-Fe je korišćena za određivanje optimalne količine modifikatora u elektrodnom materijalu. Maksimalni anodni strujni odgovor je uočen korišćenjem elektrode sa 10 mas.% nanočestica TiO₂-Fe. Dalje povećanje sadržaja modifikatora je uzrokovalo značajno povećanje pozadinske struje koje je pripisano povećanju kapacitivnosti elektrohemijskog dvosloja na granici elektroda/elektrolit [47]. Slično ponašanje je uočeno karakterizacijom modificirane ugljenične elektrode nanočesticama TiO₂-Mo [48].

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu priređene su modificirane ugljenične elektrode različitog sastava veziva (PU, TCP, PUTCP) i modifikatora, TiO₂ nanočestica. Karakterizacijom modificiranih ugljeničnih elektroda različitog sastava u pogledu morfoloških, fizičko-hemijskih i elektrohemijskih karakteristika ispitivanih elektrodnih materijala određen je optimalan sastav sa. Rezultati pokazuju da povećanje količine nanočestica TiO₂ od 4 mas.% do 12 mas.% ne utiče značajno na morfološke karakteristike ispitivanih elektrodnih pasti. S druge strane, povećanje količine veziva dovodi do većeg stepena popunjenosti prostora između čestica grafita, a površina elektrodne paste poprima homogeniji izgled. Uočena je tendencija pogoršanja prostorne distribucije nanočestica TiO₂ sa povećanjem količine vezivne materije koja je naročito izražena kod elektrodnih pasti pripremljenih sa PU. Modificirane ugljenične elektrode pripremljene sa 8 mas.% nanočestica TiO₂ i 40 vol.% PU imaju najmanje vrijednosti specifične otpornosti što bi se moglo objasniti modelom bliskog pakovanja sfernih čestica i promjene kontaktne površine između vezivne materije i čestica grafita odnosno nanočestica TiO₂. Ciklični voltamogrami snimljeni primjenom modificirane grafitne elektrode sa 10-20 vol.% TCP upućuju na izraženo prisustvo kapacitivne struje u odnosu na elektrode sa PU i PUTCP. Elektrohemijska karakterizacija modificiranih ugljikovih elektroda pokazuje da modificirane elektrode sa 40 vol.% PU i 8 mas.% TiO₂ pokazuju najveći stepen reverzibilnosti korišćenog elektrohemijskog sistema. Rezultati ovih istraživanja predstavljaju polaznu osnovu za razvoj jednostavnog i ekonomičnog elektrohemijskog senzora na bazi modificirane ugljenične elektrode s mogućnošću

šire industrijske primjene. Zbog nehomogenosti dobijenih uzoraka, rezultati predstavljaju i smjernice za buduća istraživanja koja će uključiti primjenu na konkretnom primjeru radi potvrde navedenih tvrdnji.

LITERATURA

- [1] Švancara I, Walcarius A, Kalcher K, Vytřas K. Carbon paste electrodes in the new Millennium. *Cent Eur J Chem*. 2009; 7(4): 598-656 <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0097-9>
- [2] Švancara I, Metelka R, Mikysek T, Vytřas K. 30 years with carbon paste electrodes at the University of Pardubice. *SciPap*. 2017; Series A 23: 5-50. <https://hdl.handle.net/10195/75317>
- [3] Guzsvány V, Papp Z, Švancara I, Vytras K. Insecticides - Advances in Integrated pest management. In: *Insecticides – Advances in Integrated Pest Management*. Rijeka, Hrvatska, 2012, pp. 541-578 <https://doi.org/10.5772/2447>
- [4] Švancara I, Kalcher K, Walcarius A, Vytřas K. *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. Boca Raton, CRC Press, Taylor&FrancisGroup; 2012 <https://doi.org/10.1201/b11478>
- [5] Luo X, Morrin A, Killard AJ, Smyth MR. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors. *Electroanalysis*. 2006; 18(4): 319–326 <https://doi.org/10.1002/elan.200503415>
- [6] Wongkaew N, Simsek M, Griesche Ch, Baeumner AJ. Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective. *Chem Rev*. 2019; 119(1): 120–194 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00172>
- [7] Brainina Kh, Stozhko N, Bukharinova M, Vikulova E. Nanomaterials: Electrochemical Properties and Application in Sensor *Phys Sci Rev*. 2018; 3(9): 201880050 <https://doi.org/10.1515/psr-2018-8050>
- [8] Katz E, Willner I, Wang J. Electroanalytical and Bioelectroanalytical Systems Based on Metal and Semiconductor Nanoparticles. *Electroanalysis*. 2004; 16(1-2): 19-44 <https://doi.org/10.1002/elan.200302930>
- [9] Welch CM, Compton RG. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Anal Bioanal Chem*. 2006; 384(3): 601–619 <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0230-3>
- [10] Zima J, Švancara I, Berek J, Vytras K. Recent advances in electroanalysis of organic and biological compounds at carbon paste electrodes. *Crit Rev Anal Chem*. 2009; 39: 204-227 <https://doi.org/10.1080/10408340903011853>
- [11] Kalcher K, Švancara I, Buzuk M, Vytras K, Walcarius A. Electrochemical sensors and biosensors based on heterogeneous carbon materials. *MonatshChem*. 2009; 140: 861-889 <https://doi.org/10.1007/s00706-009-0131-9>
- [12] Švancara I, Konvalina J, Schachl K, Kalcher K, Vytras K. Stripping voltammetric determination of iodide with synergistic accumulation at a carbon paste electrode. *Electroanalysis*. 1998; 10: 435-441 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4109\(199805\)10:6%3C435::AID-ELAN435%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199805)10:6%3C435::AID-ELAN435%3E3.0.CO;2-J)
- [13] Bai J, Zhou B. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chem Rev*. 2014; 114(19): 10131-10176 <https://doi.org/10.1021/cr400625j>
- [14] Xiaobo Chen, Samuel S Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem Rev*. 2007; 107: 2891-2959 <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [15] Ziental D, Czarzynska-Goslinska B, Mlynarczyk DT, Glowacka-Sobotta A, Stanisiz B, Goslinski T, Sobotta L. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. *Nanomaterials*. 2020; 10(2): 387 <https://doi.org/10.3390/nano10020387>
- [16] Mo SD, Ching WY. Electrical and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite. *Phys Rev B*. 1995; 51(19): 13023-13032 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- [17] Ansari SA, Khan MM, Ansari MO, Cho MH. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. *New J Chem*. 2016; 40(4): 3000-3009 <https://doi.org/10.1039/C5NJ03478G>
- [18] Babaei A, Moradi M, Sohrabi M, Feshki S, Marandi M. Fabrication of TiO₂ Hollow Spheres and its Application in Modification of Carbon Paste Electrode For Simultaneous Determination of Dopamine and Piroxicam in the Presence of Ascorbic acid. *J Nanostruct*. 2018; 8(1):119-130. <https://dx.doi.org/10.22052/JNS.2018.02.002>
- [19] Ha TJ, Hong MH, Park CS, Park HH. Gas sensing properties of ordered mesoporous TiO₂ film enhanced by thermal shock induced cracking. *Sens Actuator B Chem*. 2013; 181: 874-879 <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.02.093>
- [20] Fadillah G, Ariani F. A novel electrochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles and its application as bisphenol-B sensor. AIP Conference Proceedings 2021; 2370, 050001 <https://doi.org/10.1063/5.0062211>
- [21] Zarei E, Jamali MR, Bagheri J. Application of TiO₂ Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode for the Determination of Vitamin B2. *J Anal Chem*. 2019; 74: 1213–1222 <https://doi.org/10.1134/S1061934819120049>
- [22] Narouei FH, Kirk KA, Andreescu S. Electrochemical Quantification of Lead Adsorption on TiO₂ Nanoparticles. *Electroanalysis*. 2020; 33(1): 188-196 <https://doi.org/10.1002/elan.202060152>
- [23] Sarma M, Valle M. Improved Sensing of Capsaicin with TiO₂ Nanoparticle Modified Epoxy Graphite Electrode. *Electroanalysis*. 2020; 32(2): 230-237 <https://doi.org/10.1002/elan.201900400>
- [24] OliveiraLuciana S, Alba Juan FG, SilvaValdinete L, RibeiroRogério T, FalcãoEduardo HL, Navarro M. The effect of surface functional groups on the performance of Graphite powders used as electrodes. *J Electroanalytical Chem*. 2018; 818: 106-113 <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.022>

- [25] Mikysek T, Stočes M, Švancara I, Ludvík J. Relation between the composition and properties of carbon nanotubes paste electrodes (CNTPEs). In: Vytřas K, Kalcher K, Švancara I. *Sensing in Electroanalysis*, Pardubice, Czech: University of Pardubice; 2010: 69-75 <http://hdl.handle.net/10195/38243>
- [26] Mikysek T, Stočes M, Švancara I, Ludvík J. The ohmic resistance effect for characterisation of carbon nanotube paste electrodes (CNTPEs). *RSC Adv.* 2012; 2: 3684-3690 <https://doi.org/10.1039/C2RA20202F>
- [27] Rabie Malha SI, Lahcen AA, Arduini F, Ourari A, Amine A. Electrochemical Characterization of Carbon Solid-like Paste Electrode Assembled Using Different Carbon Nanoparticles. *Electroanalysis.* 2015; 27: 1-9 <https://doi.org/10.1002/elan.201500637>
- [28] Ashrafi AM, Richtera L. Preparation and Characterization of Carbon Paste Electrode Bulk-Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Application in a Sensitive Assay of Antihyperlipidemic Simvastatin in Biological Samples. *Molecules.* 2019; 24: 2215 <https://doi.org/10.3390/molecules24122215>
- [29] Čović JS, Zarubica AR, Bojić AL, Troter TM, Ranđelović MS. Electrochemical study of novel composite electrodes based on glassy carbon bulk-modified with Pt and MoO₂ nanoparticles supported onto multi-walled carbon nanotubes. *J Serb Chem Soc.* 2020; 85(9): 1185-1196 <https://doi.org/10.2298/JSC200221043C>
- [30] Andi Wang D, Chung DL. Dielectric and electrical conduction behavior of carbon paste electrochemical electrodes, with decoupling of carbon, electrolyte and interface contributions. *Carbons.* 2014; 72: 135-151 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.066>
- [31] Khodari M, Mersal GAM, Rabie EM, Assaf HF. Electrochemical Sensor based on Carbon Paste Electrode Modified by TiO₂ nano-particles for the Voltammetric Determination of Resorcinol. *Int J Electrochem Sci.* 2018; 13: 3460-3474 <http://dx.doi.org/10.20964/2018.04.04>
- [32] Lobón GS, Yopez A, Garcia LF, Morais RL, Vaz BG, Carvalho VV, Rodrigues de Oliveira GA, Luque R, Gil E. Efficient electrochemical remediation of microcystin-LR in tap water using designer TiO₂@carbon electrodes. *Sci Rep.* 2017; 7: 41326 <https://dx.doi.org/10.1038%2Fsrep41326>
- [33] Khursheed A, Akbar M, Richa R, Shaikh MM. Construction of TiO₂ nanosheets modified glassy carbon electrode (GCE/TiO₂) for the detection of hydrazine. *Mater Res Express.* 2016; 3: 074005 <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/3/7/074005>
- [34] Mashhadizadeh MH, Rasouli F. Design of a New Carbon Paste Electrode Modified with TiO₂ Nanoparticles to Use in an Electrochemical Study of Codeine and Simultaneous Determination of Codeine and Acetaminophen in Human Plasma Serum Samples. *Electroanalysis.* 2014; 26: 2033-2042 <https://doi.org/10.1002/elan.201400141>
- [35] Mashhadizadeh MH, Afshar E. Electrochemical investigation of clozapine at TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode and simultaneous adsorptive voltammetric determination of two antipsychotic drugs. *Electrochimica Acta.* 2013; 87: 816-823 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.004>
- [36] Švancara I, Schachl. Testing of unmodified carbon paste electrodes. *Chem Listy.* 1999; 93: 490-499 http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_08_490-499.pdf
- [37] Mikysek T, Švancara I, Kalcher K, Bartoš M, Vytras K, Ludvík J. New approaches to the characterization of carbon paste electrodes using the ohmic resistance effect and qualitative carbon paste indexes. *Anal Chem.* 2009; 81(15): 6327-6333 <http://dx.doi.org/10.1021/ac9004937>
- [38] Jiang X, Manawan M, Feng T, Qian R, Zhao T, Zhou G, Kong F, Wang Q, Dai S, Pan JH. Anatase and rutil in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles. *Catalysis Today.* 2017; 300: 12-17 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>
- [39] d Kiran Kumar RS, Mamatha GP, Muralidhara HB, Kumar KY, Prashanth MK. Electrochemical Studies of Dopamine Using Titanium Dioxide Nanoparticle Modified Carbon Paste Electrode, *Anal Bioanal Electrochem.* 2015; 7(2): 175-185 [http://abechem.ir/No.%202-2015/2015,7\(2\)175-185.pdf](http://abechem.ir/No.%202-2015/2015,7(2)175-185.pdf)
- [40] Piljac I. *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode.* Zagreb, Hrvatska: Mediaprint-Tiskara Hrastić d.o.o.; 2010 ISBN 978-953-95404-1-6
- [41] Hassaninejad-Darzi SK, Shajie F. A Sensitive Voltammetric Determination of Anti-Parkinson Drug Pramipexole Using Titanium Dioxide Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. *J Braz Chem Soc.* 2016; 28(4): 529-539 <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160192>
- [42] Tashkhourian J, Nami Ana SF, Hashemnia S, Hormozi-Nezhad MR. Construction of modified carbon paste electrode based on TiO₂ nanoparticles for the determination of gallic acid. *J Solid State Electrochem.* 2013; 17: 157-165 <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1860-y>
- [43] Garcia LF, Cunha CEPd, Moreno EKG, Thomaz DV, Sanz Lobón G, Luque R, Somerset V, De Souza Gil E. Nanostructured TiO₂ Carbon Paste Based Sensor for Determination of Methyl dopa. *Pharmaceuticals.* 2018; 11(4):99. <http://dx.doi.org/10.3390/ph11040099>
- [44] Radoman T, Džunuzović J, Jeremić K, Marinković A, Spasojević P, Popović I, Džunuzović E. Uticaj veličine nanočestica TiO₂ i njihove površinske modifikacije na reološka svojstva alkidne smole. *Hem Ind.* 2013; 67(6): 923-932 <https://doi.org/10.2298/HEMIND131106081R>
- [45] Manjunatha KG, Kumara Swamy BE, Madhuchandra HD, Vishnumurthy KA. Synthesis, characterization and electrochemical studies of titanium oxide nanoparticle modified carbon paste electrode for the determination of paracetamol in presence of adrenaline. *Chem Data Collec.* 2021; 31: 100604 <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100604>



- [46] Tashkhourian J, Nami Ana SF, Hashemnia S, Hormozi-Nezhad MR. Construction of modified carbon paste electrode based on TiO₂ nanoparticles for the determination of gallic acid. *J Solid State Electrochem.* 2013; 17: 157–165
<https://doi.org/10.1007/s10008-012-1860-y>
- [47] Akhond M, Absalan G, Tafakori A, Ershadifar H. Simultaneous Determination of Thiocyanate and Oxalate in Urine using a Carbon Ionic Liquid Electrode Modified with TiO₂-Fe Nanoparticles. *Anal Bioanal Chem.* 2016; 3(1): 73-86
<https://dx.doi.org/10.22036/abcr.2016.14554>
- [48] Ardakani MM, Beitollahi H, Taleat Z, Niasari MS. Fabrication and characterization of molybdenum(VI) complex–TiO₂ nanoparticles modified electrode for the electrocatalytic determination of L-cysteine. *J Serb Chem Soc.* 2011; 76(4): 575–589
<http://dx.doi.org/10.2298/JSC100504042M>
- [49] Merck KGaA, Darmstadt, Germany https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Graphite,MDA_CHEM-104206 pristupljeno 11. 05. 2021.
- [50] Merck KGaA, Darmstadt, Germany https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Paraffin,MDA_CHEM-107160 pristupljeno 11. 05. 2021.
- [51] Merck KGaA, Darmstadt, Germany https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Tritolyl-phosphate,MDA_CHEM-814811 Pristupljeno 11. 05. 2021.
- [52] Xiongzen Jiang, Maykel Manawan, Ting Feng, Ruifeng Qian, Ting Zhao, Guanda Zhou, Fantai Kong, Qing Wang, Songyuan Dai, Jia HongPan. Anatase and rutil in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles. *Catalysis Today.* 2017; 300: 12-17 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>

SUMMARY

Development and characterization of electrochemical sensors based on carbon modified with TiO₂ nanoparticles

Saša Mićin¹, Borislav N. Malinović² and Tijana Đuričić²

¹Faculty of Security Sciences, University of Banja Luka, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina

²Faculty of Technology, University of Banja Luka, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina

(Original scientific paper)

The aim of this study is the development and characterization of a carbon-based electrochemical sensor, modified with TiO₂ nanoparticles for potential application in electroanalytical techniques. The influence of binder and modifier contents on morphological, physicochemical and electrochemical characteristics of the electrode material was investigated in order to determine the optimal ratio of the carbon material/binder/modifier. Carbon pastes were prepared from mixtures containing graphite powder, TiO₂ nanoparticles and liquid hydrocarbons. Scanning electron microscopy showed that the electrode material becomes more compact with the addition and the increase in the binder material content, while increasing the proportion of TiO₂ nanoparticles did not have any significant effect on the material morphology showing fairly homogeneous nanoparticle distribution in the graphite electrode material. The test results indicate that the modified carbon paste with 40 vol.% paraffin oil (PO) and 6-8 wt.% TiO₂ nanoparticles is characterized by the lowest value of specific resistance. By applying cyclic voltammetry, the most pronounced degree of reversibility was obtained in relation to the standard reversible redox system ([Fe(CN)]^{-3/-4}) for the electrode material with 30–40 vol.% PO and 8-10 wt.% TiO₂ nanoparticles. Characterization of the electrode material based on carbon modified with TiO₂ nanoparticles indicated that the optimal composition contains 40 vol.% PO and 6-8 wt.% TiO₂ nanoparticles, which is important for application in electroanalytical techniques.

Keywords: electroanalytical techniques, modified carbon electrodes, paraffin oil; tricresol phosphate; electrode material