

# Sol-gel materijali u razvoju elektrokemijskih senzora

---

**Grgić, Marko**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:759724>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-16**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**SOL-GEL MATERIJALI U RAZVOJU ELEKTROKEMIJSKIH**  
**SENZORA**  
**ZAVRŠNI RAD**

**MARKO GRGIĆ**

**Matični broj: 0011161791**

**Split, rujan 2019.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE**

**SOL-GEL MATERIJALI U RAZVOJU ELEKTROKEMIJSKIH**  
**SENZORA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARKO GRGIĆ**

**Matični broj: 0011161791**

**Split, rujan 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY**

**SOL-GEL MATERIALS IN DEVELOPMENT OF**  
**ELECTROCHEMICAL SENSORS**

**BACHELOR THESIS**

**MARKO GRGIĆ**

**Parent number: 0011161791**

**Split, September 2019**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: doc. dr. sc. Marijo Buzuk

Pomoć pri izradi: /

### SOL-GEL MATERIJALI U RAZVOJU ELEKTROKEMIJSKIH SENZORA

Marko Grgić, 887

#### Sažetak:

U ovom završnom radu ispitivane su različite metode pripreme silikatnih materijala i kompozita na temelju silikatnih materijala, a u elektroanalitičke svrhe. S obzirom na mogućnost redukcije  $\text{MnO}_2$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$  pripremljen je kserogel sa osjetilnim elementom ( $\text{MnO}_2$ ) i ugljikovim nanocijevčicama. Ovako pripremljeni kserogel je upotrijebljen u modifikaciji površine elektroda od staklastog ugljika. Kao optimalna metoda pripreme silikatnog materijala pokazala se metoda u kojoj je kao katalizator upotrijebljena HF uz održavanje molnog omjera silicij:voda=1:5.

**Ključne riječi:** sol -gel postupak, elektrokemijski senzor, nanočestice, kompoziti

**Rad sadrži:** 31 stranicu, 19 slika, 4 tablice, 24 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Nives Vladislavić – član
2. Doc. dr. sc. Maša Buljac – član
3. Doc. dr. sc. Marijo Buzuk – član-mentor

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.**

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of chemistry and technology**

**Undergraduate Study in Chemistry**

**Scientific area:** Natural Sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.19

**Mentor:** Marijo Buzuk – PhD, assistant prof.

**Technical assistance:** /

### SOL-GEL MATERIALS IN DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSORS

**Marko Grgić, 887**

**Abstract:**

This bachelor thesis presents different methods for preparation of silicate materials and composites based on silicate materials for electroanalytical purposes.  $\text{MnO}_2$  can be reduced by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , based on that reaction xerogel with sensing element ( $\text{MnO}_2$ ) and carbon nanotubes is produced. Xerogel prepared this way is used for surface modification of glassy carbon electrode. Method in which HF catalyst is used, with maintaining of molar ratio silicon:water=1:5, is proven to be optimal method for producing silicate materials.

**Keywords:** sol-gel process, electrochemical sensor, nanoparticles, composites

**Thesis contains:** 31 pages, 19 figures, 4 tables, 24 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Nives Vladislavić – PhD, assistant prof.-member
2. Maša Buljac – PhD, assistant prof.-member
3. Marijo Buzuk – PhD, assistant prof.-supervisor

**Defence date:**

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marija Buzuka, u razdoblju od srpnja do rujna 2019. godine*



*Zahvaljujem se mentoru, doc. dr. sc. Mariju Buzuku, koji me svojim strpljenjem i mudrim savjetima vodio kroz izazove završnoga rada.*

## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

1. Koristeći različite metode sol-gel postupka ispitati najprikladniju metodu za pripremljanje kompozitnih materijala.
2. Inkorporirati ugljikove nanocijevi koristeći odabranu metodu iz zadatka 1 čime bi se pripremio kompozit.
3. Inkorporirati ugljikove nanocijevi i osjetilni materijal ( $\text{MnO}_2$ ) koristeći odabranu metodu iz zadatka 1 čime bi se pripremio kompozit.
4. Inkorporirati kompozit u osjetilni sloj.

## SAŽETAK

U ovom završnom radu ispitivane su različite metode pripreme silikatnih materijala i kompozita na temelju silikatnih materijala, a u elektroanalitičke svrhe. S obzirom na mogućnost redukcije  $\text{MnO}_2$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$  pripremljen je kserogel sa osjetilnim elementom ( $\text{MnO}_2$ ) i ugljikovim nanocijevčicama. Ovako pripremljeni kserogel je upotrijebljen u modifikaciji površine elektroda od staklastog ugljika. Kao optimalna metoda pripreme silikatnog materijala pokazala se metoda u kojoj je kao katalizator upotrijebljena HF uz održavanje molnog omjera silicij:voda=1:5.

**Ključne riječi:** sol-gel postupak, elektrokemijski senzor, nanočestice, kompoziti

## SUMMARY

This bachelor thesis presents different methods for preparation of silicate materials and composites based on silicate materials, for electroanalytical purposes.  $\text{MnO}_2$  can be reduced by  $\text{H}_2\text{O}_2$ , based on that reaction xerogel with sensing element ( $\text{MnO}_2$ ) and carbon nanotubes is produced. Xerogel prepared this way was used for surface modification of glassy carbon electrode. Method in which HF catalyst was used, with maintaining of molar ratio silicon:water=1:5, is proven to be optimal method for producing silicate materials.

**Key words:** sol-gel process, electrochemical sensor, nanoparticles, composites

# Sadržaj

UVOD .....	1
1 OPĆI DIO .....	2
1.1 Elektrokemijski senzori.....	2
1.1.1 Definicija .....	2
1.1.2 Građa elektrokemijskog senzora .....	2
1.1.3 Metode inkorporacije osjetilnog elementa u osjetilni sloj.....	3
1.2 Sol-gel materijali.....	5
1.3 Sol-gel postupak .....	6
1.3.1 Svojstva sol-gel postupka .....	11
1.3.2 Aerogel .....	11
1.3.3 Kserogel .....	12
1.3.4 Sinteza metalnih oksida sol-gel postupkom .....	13
1.4 Sol-gel postupak u pripravi nanočestica za uporabu u elektrokemijskim sensorima .....	15
1.4.1 Što su nanočestice? .....	15
1.4.2 Postupci i metode pripreve nanočestica .....	17
1.4.3 Sol-gel postupak u pripravi nanočestica.....	19
1.5 Sol-gel materijali u senzoricima.....	20
1.5.1 Priprava sol-gel kompozita .....	20
1.5.2 Inkorporacija osjetilnih materijala.....	23
2 EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
2.1 Kemikalije .....	25
2.2 Sol-gel metode pripreve materijala.....	25
2.3 Inkorporacija ugljikovih nanocijevi-sinteza kompozitnih materijala.....	26
2.4 Inkorporacija ugljikovih nanocijevi i osjetilnog materijala (MnO <sub>2</sub> )-sinteza kompozitnih materijala .....	26
2.5 Priprava osjetilnog sloja .....	26
3 RASPRAVA.....	28
ZAKLJUČAK.....	30
LITERATURA.....	31

## UVOD

Sol-gel postupak je proces nastanka anorganske amorfne trodimenzionalne strukture (mreže). Krajnji rezultat sol-gel postupka su ultra-čisti, homogeni anorganski oksidni materijali sa poželjnim svojstvima poput tvrdoće, optičke transparentnosti, kemijske postojanosti, ciljane poroznosti, otpornosti na visoke temperature itd. Elektrokemijski senzor pretvara djelovanje elektrokemijske interakcije analit-elektroda u koristan električni signal, a sastoji se od pretvornika i osjetilnog elementa. Kroz sol gel postupak moguće je inkorporirati osjetilni element, tako da se konačni produkt sol-gel postupka može koristiti kao osjetilni element u sensorima. Kao jedni od obećavajućih materijala, koji se mogu pripremiti ovim postupkom su i kompoziti ugljikovih nanocijevčica, anorganskih soli (kao osjetilni element) i silikatnih materijala.

U ovom radu je ispitivana mogućnost pripreme ovakvih materijala različitim metodama, te je odabrana jedna od metoda kojom je moguće pripremiti ovakav kompozit, te uporaba tako pripremljenog kompozita kao osjetilnog elementa u izvedbi elektrokemijskih senzora.

# 1 OPĆI DIO

## 1.1 Elektrokemijski senzori

### 1.1.1 Definicija

Senzori koji pretvaraju djelovanje elektrokemijske interakcije analit-elektroda u koristan električni signal nazivaju se elektrokemijski senzori.<sup>1</sup>

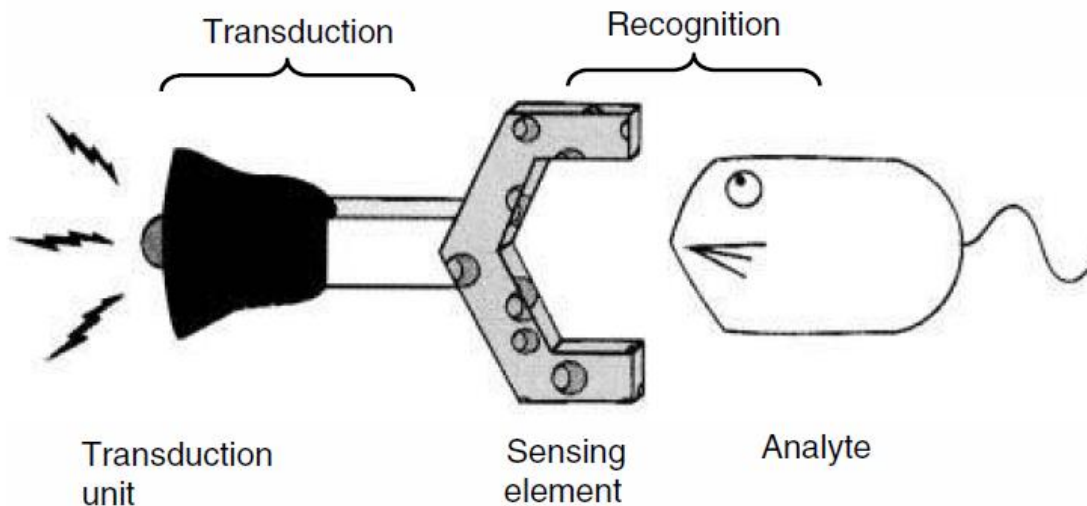
U usporedbi s optičkim, masenim i termičkim sensorima, elektrokemijski senzori su vrlo privlačni zahvaljujući osjetljivosti, jednostavnosti i relativno maloj cijeni. U većini elektrokemijskih senzora analit međudjeluje s aktivnom tvari senzora, pri čemu dolazi do promjene fizikalnih svojstava, koje pretvornik pretvara u korisnu analitičku informaciju. Ovaj tip senzora ima vodeću ulogu u komercijalno dostupnim sensorima, koji su našli primjenu u kliničkoj, industrijskoj, poljoprivrednoj analizi i analizi okoliša.<sup>2</sup>

### 1.1.2 Građa elektrokemijskog senzora

Elektrokemijski senzor se sastoji od 2 dijela (Slika 1):

- Pretvornika (*eng. Transduction unit*)
- Osjetilnog elementa (*eng. Sensing element*)

Na početku analit više ili manje selektivno međudjeluje sa osjetilnim elementom koji pokazuje afinitet za analit. Kao rezultat interakcije između analita i osjetilnog elementa, određena fizikalna i kemijska svojstva osjetilnog elementa se mijenjaju kao funkcija koncentracije analita. Kemijski senzor pretvara navedenu promjenu u mjerljivu fizičku veličinu. Ovaj proces se zove pretvorba (*eng. transduction*) ili stvaranje signala (*eng. signaling*). Uređaj koji pretvara informaciju iz jednog sustava u drugi zove se pretvornik (*eng. transducer*).<sup>3</sup>



**Slika 1** Elektrokemijski senzor<sup>3</sup>

### 1.1.3 Metode inkorporacije osjetilnog elementa u osjetilni sloj

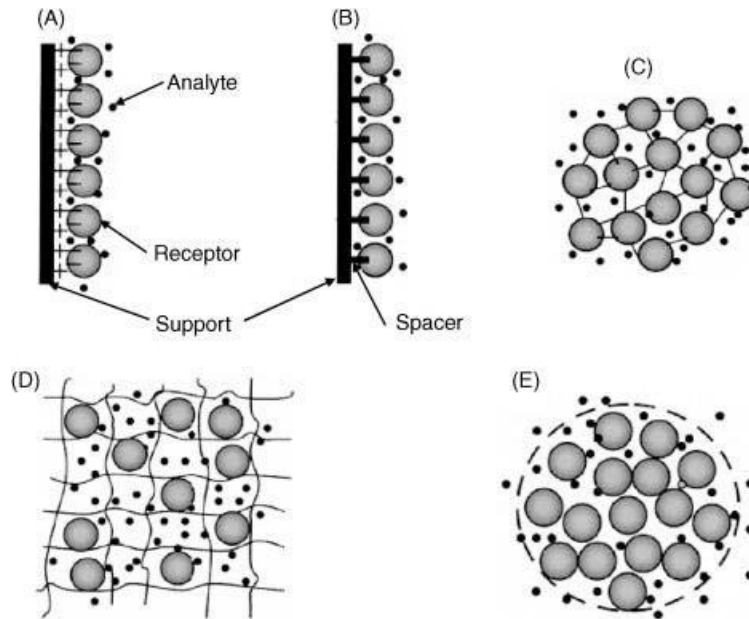
Pri konstruiranju senzora važan je problem kako u njega inkorporirati pretvornik koji sadrži osjetilni element s receptorskim mjestima. Osjetilni element treba biti dizajniran tako da omogući dolazak analita na receptor. Idealni senzor mora biti što jednostavniji i pogodan za masovnu proizvodnju. Razvijene su brojne metode za izgradnju osjetilnog elementa (Slika 2):

- Fizikalna adsorpcija na čvrsti nosač (**A**)
- Kovalentno vezivanje na površinu nosača (**B**)
- Umrežavanje bez nosača (*Support-free crosslinking*) (**C**)
- Zarobljavanje u polimernu mrežu (matricu) (**D**)
- Enkapsulacija (**E**)
- Zarobljavanje u gel kroz sol-gel postupak

Najčešće upotrebljavane metode su fizikalna adsorpcija i kovalentno vezivanje.

Kao jedni od obećavajućih materijala za inkorporaciju osjetilnog elementa u posljednje vrijeme se upotrebljavaju oni pripremljeni sol-gel postupkom.<sup>3</sup>





**Slika 2** Metode za izgradnju osjetilnog elementa<sup>3</sup>

### Fizikalna adsorpcija na čvrsti nosač

Vežanje adsorpcijom uključuje nekovalentne reakcije kao što su hidrofobne interakcije, elektrostatski privlačenje i vodikove veze.<sup>3</sup> Vrste fizikalne adsorpcije na čvrste nosače:

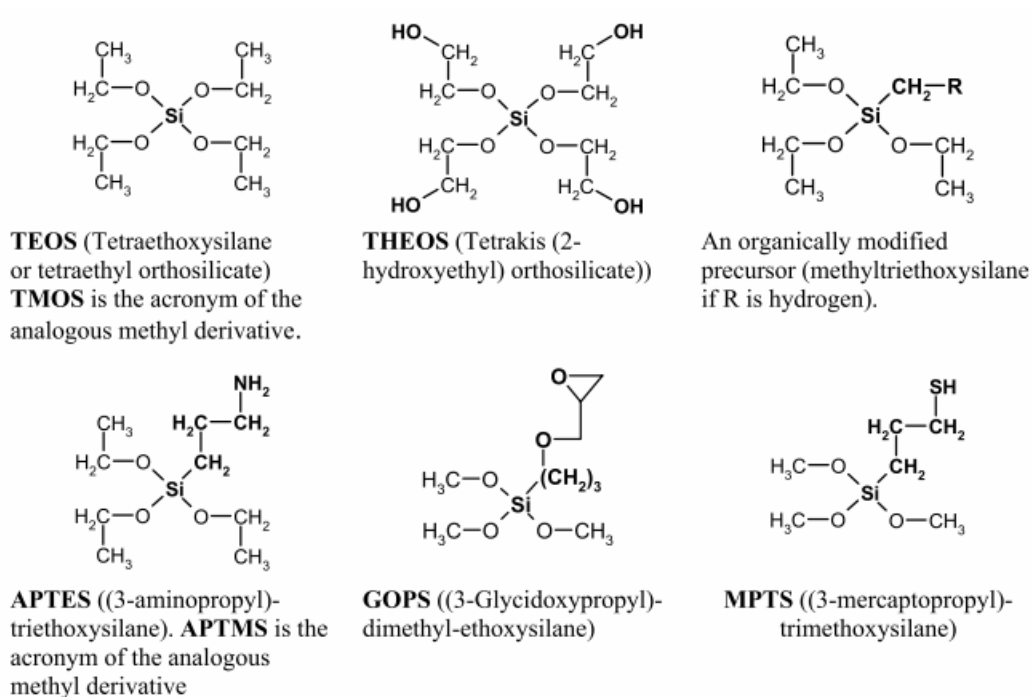
- Nespecifična adsorpcija
- Stvaranje ionskih veza
- Hidrofobna adsorpcija
- Afinitetna adsorpcija

### Kovalentno vezanje na površinu nosača

Postoje dva načina da se potakne stvaranje kovalentnih veza između nosača i osjetilnog elementa. Prvi način uključuje modifikaciju površine nosača kako bi se uvele funkcionalne grupe koje mogu graditi kovalentnu vezu sa osjetilnim elementom. Proces modifikacije površine nosača sastoji se najčešće od uvođenja elektrofilnih grupa na površinu nosača koje onda mogu reagirati sa jakim nukleofilnim grupama osjetilnog elementa. Drugi način je da se modificira površina osjetilnog elementa kako bi se odgovarajuće grupe aktivirale pri čemu bi bilo omogućeno stvaranje kovalentnih veza sa nosačem.<sup>4</sup> Nedostatak ove metode je velik utrošak vremena i reagensa.<sup>4</sup>

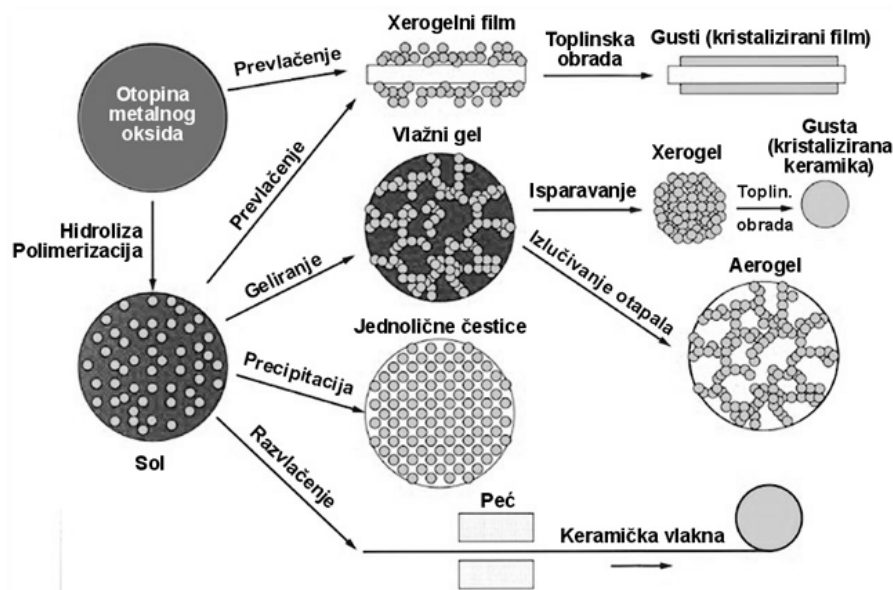
## 1.2 Sol-gel materijali

Sol-gel materijali su metastabilne krutine nastale kinetički kontroliranom reakcijom iz molekularnih prekursora, a služe kao gradivni blokovi za daljnje (*eng. later*) materijale.<sup>5</sup> U sol-gel sintezi najčešće se koriste komercijalno dostupni alkoksidi silicija, aluminija, cirkonija i titanija, čija kemijska reaktivnost ovisi o metalu i veličini alkoksidne skupine. Kao polazne tvari najčešće se upotrebljavaju silicijevi alkoksidi ili alkoksisilani –  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , zbog svoje postojanosti, razmjerno jednostavnog rukovanja i dostupnosti. Dva najčešća alkoksisilana su tetrametoksisilan, TMOS (R je  $-\text{CH}_3$ ), i tetraetoksisilan, TEOS (R je  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ).<sup>6</sup>



**Slika 3** Uobičajni prekursori za sintezu silika materijala sol-gel postupkom

Krajnji rezultat sol-gel postupka su ultra-čisti, homogeni anorganski oksidni materijali sa poželjnim svojstvima poput tvrdoće, optičke transparentnosti, kemijske postojanosti, ciljane poroznosti, otpornosti na visoke temperature itd. Također, moguće je proizvesti materijale u različitim formama: ultra-fine sferične praške, tanke filmove i prevlake, keramička vlakna, mikroporozne anorganske membrane, monolitnu keramiku i staklo te ekstremno porozne aerogelove (Slika 4).<sup>7</sup>



**Slika 4** Shema dobivanja različitih materijala sol-gel postupkom<sup>8</sup>

### 1.3 Sol-gel postupak

Sol-gel postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža.<sup>6</sup> To je jedan od najjednostavnijih načina za dobivanje modificiranih materijala sa željenim svojstvima.<sup>9</sup> Sol je stabilna suspenzija koloidnih čestica (nanočestica) u tekućini.<sup>5</sup> Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini – kruti želatinasti materijal.<sup>7</sup> Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza SiO-R veze, nakon čega slijedi kondenzacija uz izdvajanje vode ili alkohola (Slika 5).

Step 1: hydrolysis

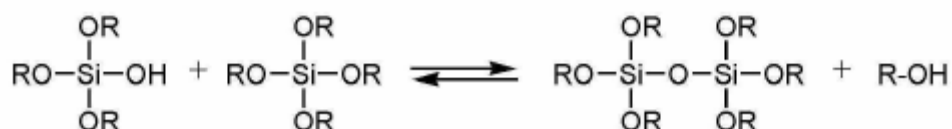


Step 2: condensation

a) water condensation

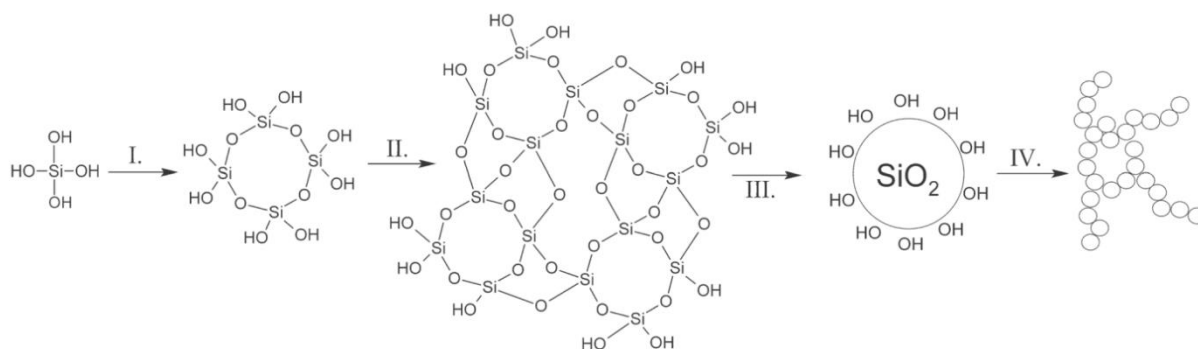


b) alcohol condensation



**Slika 5** Reakcije hidrolize i kondenzacije<sup>10</sup>

Silanolne skupine po prirodi su nepostojane i lako kondenziraju, pogotovo kad je više njih vezano na isti silicijev atom. Kondenzacija se odvija tako da nastane najviše Si–O–Si veza, tj. da se što više smanji broj rubnih silanolnih skupina. Kondenzacija hidroliziranih alkoksisilana odvija se u nekoliko stupnjeva (slika 6), što je potvrđeno i magnetskom rezonancijom jezgri. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju (I.) nastaju cikličke strukture na koje se vežu monomeri tvoreći u drugom stupnju (II.) trodimenzijske čestice. One u trećem stupnju (III.) rastu, a u četvrtom (IV.) se povezuju u lance čime nastaje neprekinuta trodimenzijska mreža, tj. gel.



**Slika 6** Shema kondenzacije hidroliziranih silicijevih alkoksida: I.kondenzacija monomera u cikličke strukture, II. nastajanje trodimenzijskih SiO<sub>2</sub> čestica, III. rast SiO<sub>2</sub> čestica, IV. povezivanje čestica u neprekinutu trodimenzijsku mrežu<sup>6</sup>

Kad hidroliza započne, sve tri reakcije teku usporedno do nastanka gela, neprekinute silicij-oksidge mreže kroz cijeli obujam otopine. U trenutku nastanka gela materijal postaje krut, tj. više ga se ne može oblikovati ulijevanjem u kalup ili nanošenjem na podlogu kao prevlake. Stoga je praćenje stupnja kondenzacije alkoksida i poznavanje točke geliranja nužno. Nastankom gela reakcije se ne prekidaju, već se gel nastavlja granati daljnjim stvaranjem Si-O-Si veza, što se naziva starenjem gela. Kemijske reakcije hidrolize i kondenzacije vrlo su složene, tako da je građa nastalog materijala vrlo osjetljiva na uvjete pripreve.<sup>6</sup> Najvažniji parametri koji utječu na relativnu brzinu hidrolize i kondenzacije:

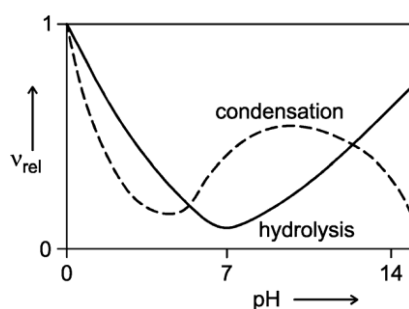
- vrsta prekursora
- kataliza (kisela ili bazna)
- molni omjer H<sub>2</sub>O/Si (R)
- vrsta otapala
- temperatura
- relativna i apsolutna koncentracija sastojaka u smjesi prekursora

### Vrsta prekursora

Brzina hidrolize alkoxisilana ovisi o steričkim faktorima. Svako grananje alkoksi grupe ili povećanje duljine lanca smanjuje brzinu hidrolize alkoxisilana. To znači da brzina reakcije opada redom Si(OMe)<sub>4</sub> > Si(OEt)<sub>4</sub> > Si(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub> > Si(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>

## Kataliza (kisela ili bazna)

Minimalna brzina reakcije za hidrolizu je kod pH 7, a za kondenzaciju oko pH 4,5. Kod  $\text{pH} < 5$ , hidroliza je favorizirana pa je kondenzacija korak koji određuje brzinu. Pri ovoj pH vrijednosti se istodobno formira veliki broj monomera ili manjih oligomera sa reaktivnim Si-OH grupama. Pri  $\text{pH} > 5$  hidroliza je korak koji određuje brzinu i hidrolizirane vrste se odmah troše zbog brže kondenzacije (Slika 7).<sup>5</sup>



**Slika 7** Ovisnost relativne brzine hidrolizacije i kondenzacije  $\text{Si}(\text{OR})_4$  o pH vrijednosti<sup>5</sup>

## Molni omjer $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (R)

Reakcije hidrolize provode se uz različitu R vrijednost. Veća R vrijednost promovira reakciju hidrolize te omogućava već napredak procesa hidrolize prije nego što započne značajnija kondenzacija. Uz manju količinu vode ( $R < 2$ ) favorizirana je kondenzacija pri kojoj nastaje alkohol (Slika 5b) budući da je malo OH funkcionalnih skupina. Ukoliko je  $R > 2$  favorizirana je vodena kondenzacija (Slika 5a). Međutim kako visoke vrijednosti R promoviraju hidrolizu siloksanjskih veza, uz  $R > 2$  dolazi do reverzibilnog procesa.<sup>7</sup>

## Vrsta otapala

Otapalo može biti potrebno za homogenizaciju reakcijske smjese, osobito na početku reakcije. Polarna i protonska otapala (voda, alkoholi i formamid) stabiliziraju polarne vrste kao što je  $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$  stvarajući vodikove mostove što ima veliku ulogu u sol-gel sustavima. Obično se kao otapala koriste alkoholi koji nastaju u procesu alkoholne kondenzacije. Nepolarna otapala (tetrahidrofur i dioksan) se nekada koriste za nepotpuno hidrolizirane alkoksidske sustave.<sup>5</sup>

## Temperatura

Temperatura utječe na omjer brzina hidrolize i kondenzacije. Na sobnoj temperaturi najveću brzinu ima reakcija kondenzacije, što znači da je hidroliza stupanj koji određuje brzinu reakcije. Međutim, pri povišenim temperaturama brzina hidrolize veća je od brzine barem jedne od mogućih kondenzacija, vjerovatno od brzine kondenzacije uz izdvajanje vode. Temperatura utječe i na veličinu čestica, pri višim temperaturama, posebno u lužnatim uvjetima, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice.<sup>6</sup>

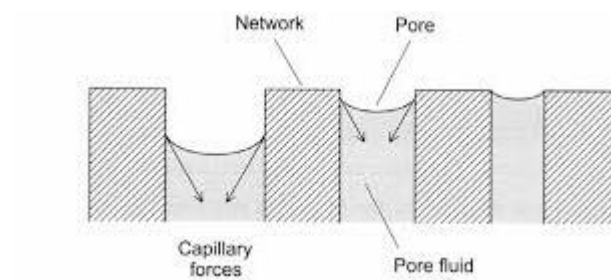
Nakon reakcija hidrolize i kondenzacije, slijede postupci starenja i sušenja gela.

## Starenje gela

Kako se viskoznost gela ubrzano povećava, otapalo ostaje zarobljeno unutar strukture gela. Struktura doživljava znatne promjene s vremenom, ovisno o pH vrijednosti, temperaturi i otapalu. Tekuća faza još uvijek sadrži čestice sola i aglomerate koji nastavljaju reagirati. Gel je u početku fleksibilan, grupe molekula na susjednim ograncima kondenziraju što čini gel još poroznijim i omogućava istiskanje vode iz unutrašnjosti gela i skupljanje gela.

## Sušenje gela

Postupak sušenja služi za uklanjanje tekuće faze iz gela. Kada se tekućina iz gela zamijeni zrakom, može doći do znatnih promjena u strukturi. Ako struktura ostane očuvana i skupljanje gela nije veće od 15%, formira se aerogel (sušenje u superkritičnim uvjetima). Ako se struktura gela uruši uz skupljanje gela preko 90% formira se kserogel (sušenje konvencionalnim metodama, npr. isparavanjem). Obično sušenje dovodi do urušavanja strukture zbog postojanja kapilarnih (Slika 8) sila koje povlače zidove pora i uzrokuju smanjenje veličine pora.<sup>11</sup>



**Slika 8** Utjecaj kapilarnih sila na pore gela<sup>11</sup>

### 1.3.1 Svojstva sol-gel postupka

Sol-gel postupak osigurava mnoge mogućnosti za industrijsku primjenu kao jedna od metoda za formiranje prevlaka na različitim materijalima podloge. Ovaj postupak prilagođen pripremi tankih oksidnih prevlaka ima mnoge prednosti:

- visoka čistoća prekursora
- visoka homogenost prevlake
- niska temperatura postupka
- nije potrebna uporaba vakuuma
- niska cijena
- visoka fleksibilnost i laka izvodljivost
- dobivanje jednolike debljine prevlaka
- mogućnost prevlačenja velikih površina
- dobivanje vrlo glatke prevlake<sup>8</sup>

Nedostaci sol-gel postupka:

- skup polazni materijal
- postupak je ograničen na oksidne i polimerne materijale (ne-oksidne materijale moguće je ugraditi u sol-gel matricu i dobiti novi materijal)
- pojedini alkoksidi su prerekativni (npr.  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )
- poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti (različita je reaktivnost prekursora – kondenzacija ne ide istodobno za oba materijala)<sup>12</sup>

### 1.3.2 Aerogel

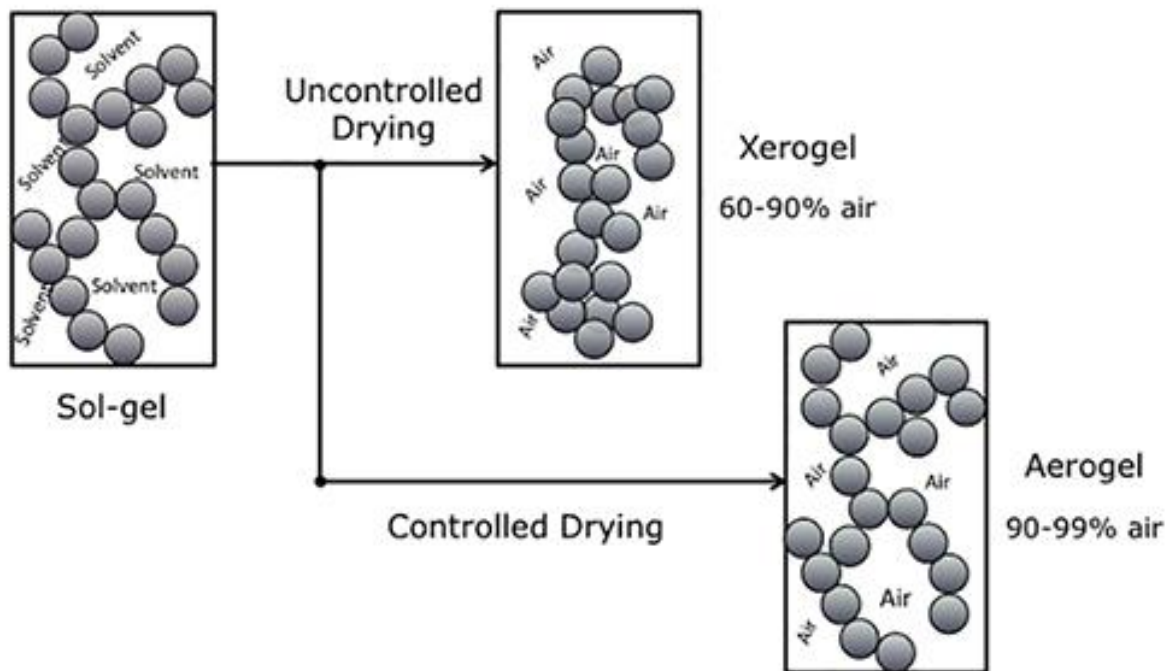
Aerogelovi su visokoporozni materijali s ekstremno malom gustoćom, koja se normalno kreće između 30 i 300 kg/m<sup>3</sup>. Dok je veličina šupljina kod standardnih poroznih materijala kao što su spužve ili pjene za izoliranje u mikrometrima ili milimetrima, aerogelovi iz šupljina su u nanometrima. Radi se zapravo o nanostrukturiranim materijalima koji se mogu sastojati u 99 % od zračnih kanala, što rezultira velikom unutarnjom površinom koja može kod kvadra od jednog grama težine obuhvatiti više od 1000 m<sup>2</sup>. Klasični postupci izrade za aerogelove, poznati od prije 60-tak godina, a proizlaze iz sol-gel postupka. U tako nastaloj gel mreži uskladištena je tekućina koja ekstrahira u nadkritičnom stanju, pri visokom tlaku i



temperaturi. Pri tome struktura gela ostaje ista. Pored najraširenijih aerogelova na osnovi silicijoksida, danas se rabe drugi bazni materijali kao što su aluminijev-oksidi, titanijev-oksidi ili miješani oksidi. Praktično sve mogućnosti za uporabu aerogelova baziraju se na njihovoj visoko poroznoj nanostrukтури. Ona je odgovorna za karakteristike kao što je nizak indeks loma, nizak modul elastičnosti i mala vodljivost topline. U pojedinim slučajevima je korisna i visoka optička transparentnost. Slaba točka aerogelova je relativno visoka osjetljivost na okolne utjecaje. Tako se silicijoksidni aerogelovi moraju čuvati od vlage jer je njihova mreža zbog kemijske strukture takva da upija vodu. Napredak na području procesne tehnologije u budućnosti očekuje se pomoću postupaka sušenja, kod kojih nije potreban visoki tlak ili temperatura. Vidljivo je da se uz djelomično već uspješan trud i veće razumijevanje njihovih struktura, u budućnosti može očekivati šira primjena.<sup>8</sup>

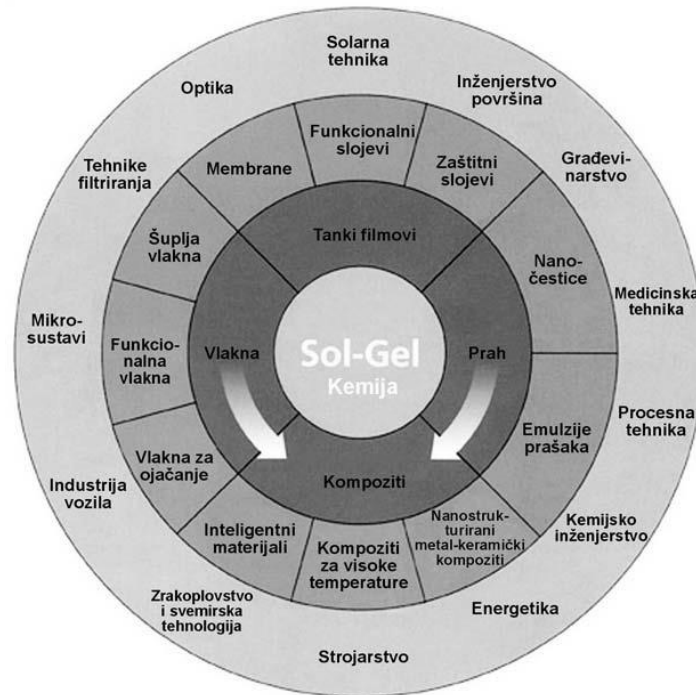
### 1.3.3 Kserogel

Kserogel nastaje kada se tekuća faza iz gela ukloni postupkom isparavanja. Kserogelovi imaju veću gustoću i površinu od aerogelova. Koriste se kao nosači za katalizatore, ionski vodiči i prekursori u proizvodnji stakla, keramike, premaza, vlakana itd.<sup>13</sup>



**Slika 9** Dobivanje kserogela i aerogela<sup>14</sup>

Materijali dobiveni sol-gel postupkom imaju široku primjenu:



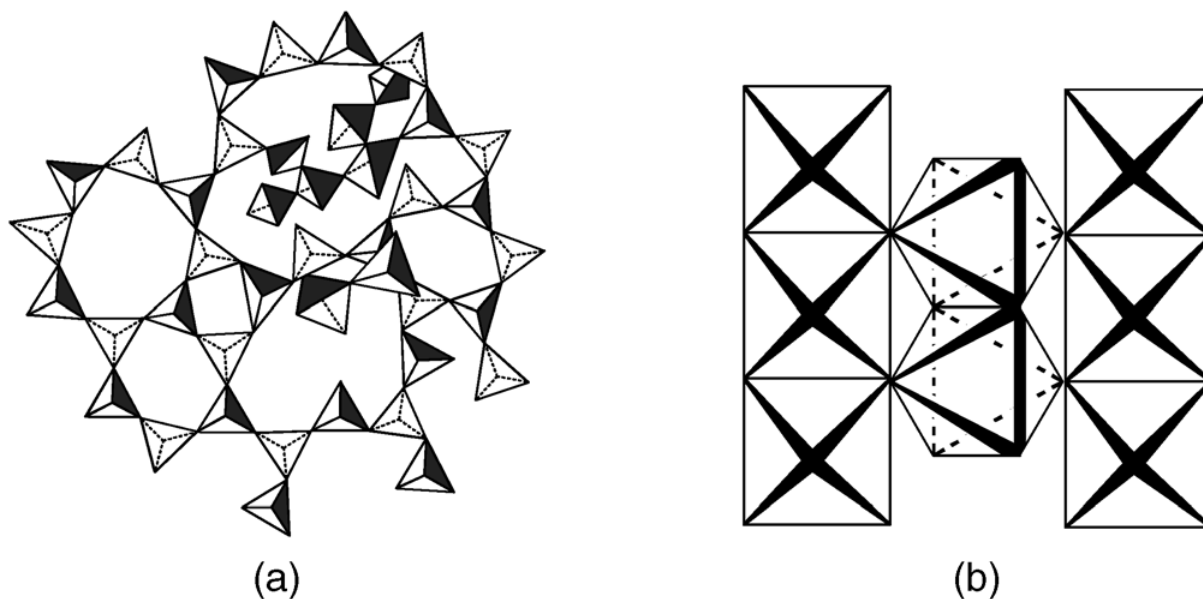
**Slika 10** Primjena materijala dobivenih sol-gel postupkom<sup>8</sup>

#### 1.3.4 Sinteza metalnih oksida sol-gel postupkom

Svi metalni oksidi se teoretski mogu sintetizirati sol-gel postupkom. Postoje dvije važne razlike između silicija (koji je polumetal) i tipičnih metala :

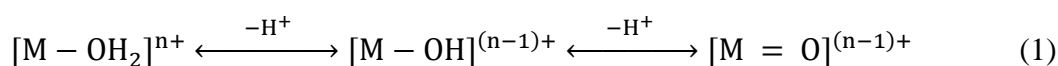
- Metali su elektropozitivniji od silicija i zbog toga su podložniji nukleofilnom napadu
- Najčešći koordinacijski broj silicija je 4 i jednak je njegovoj valenciji (IV). Kod metala, osobito, prijelaznih metala, koordinacijski broj je najčešće veći od njegove valencije. To se odražava na strukturu metalnih oksida (npr.  $\text{TiO}_2$ ) u odnosu na silicijske

$\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  sadrže metale sa jednakim oksidacijskim brojem (+4), ali silicij je uvijek koordiniran sa 4 atoma (tetraedarski  $\text{SiO}_2$  gradivni blokovi) dok je titanij koordiniran sa 6 atoma (oktaedarski  $\text{TiO}_6$  gradivni blokovi). Posljedica ove koordinacije je to što pri izgradnji složenijih struktura poliedri rutila ( $\text{TiO}_2$ ) imaju manje stupnjeva slobode od silicijskih. Zbog toga sol-gel obrada titanija najčešće rezultira nastankom semikristalnih ili mikrokristalnih materijala, dok su silika gelovi uvijek amorfni (Slika 11).



**Slika 11** Shematski prikaz amornog silika-gela (a) i rutila (b)<sup>5</sup>

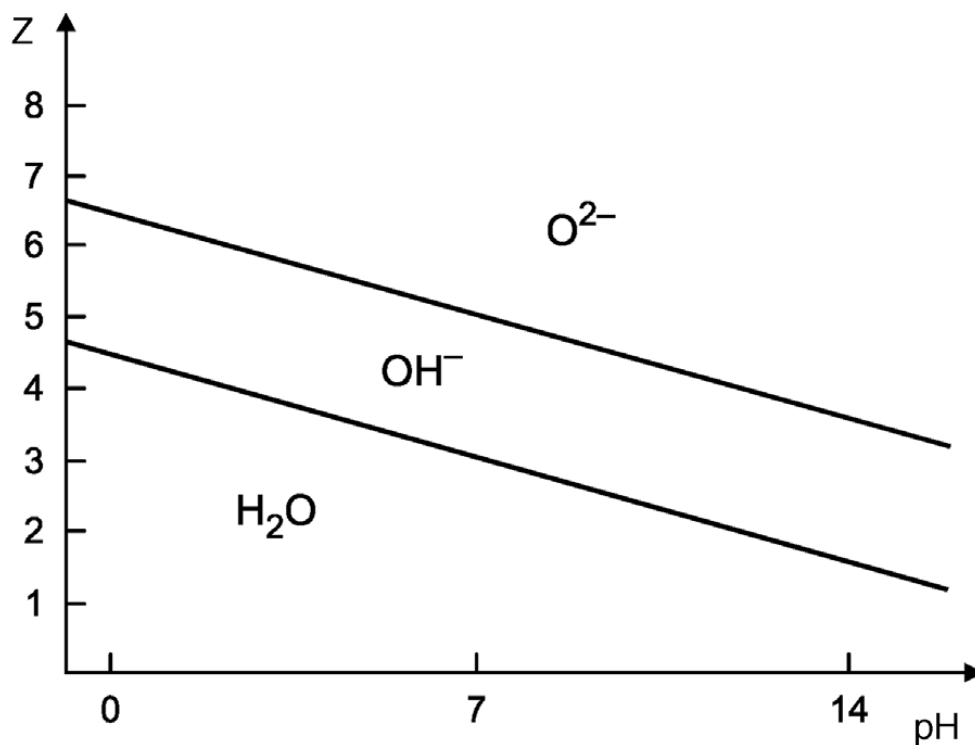
Kao i u silikatnom sol-gel postupku, za dobivanje metala i metalnih oksida mogu se koristiti anorganski ili alkoksidni prekursori. Mnoge metalne soli su hidrolitički nestabilne, tj. grade oksidne/hidroksidne taloge iz vodenih otopina prilikom promjene pH vrijednosti. Razlog tome je to što su vodene molekule vezane za metalne ione kiseliije od nevezanih zbog prijenosa s kisika na metalni atom. To uzrokuje lakše pomicanje ravnoteže prema desno u reakciji:



Reakcije kondenzacije, tj. formiranje  $M - O - M$  veza, zahtjeva prisutnost  $M - OH$  spojeva, tako da ravnoteža gornje reakcije mora biti takva da pogoduje stvaranju  $M - OH$  spojeva. Na pomicanje ravnoteže utječu valencija atoma i pH vrijednost. Postoje tri načina za pomicanje ravnoteže prema  $M - OH$  obliku:

- Povećanje pH vrijednosti uzrokuje pomicanje ravnoteže s lijeva na desno, pri određenoj valenciji metala ( $Z$ ). Npr. otapanjem aluminijevih soli u vodi, hidratizirani kation  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  postoji isključivo ispod  $pH = 3$ . Povećanjem pH vrijednost, vodeni ligandi se deprotoniraju i formiraju se ioni  $[Al(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(3-x)+}$ . Mononuklearne vrste, gdje je  $x = 0 - 4$ , su stabilne samo u jako razrijeđenim otopinama, pri većim koncentracijama formiraju se polinuklearni spojevi kondenzacijskim reakcijama, tj. formiranjem  $Al - O - Al$  veza.

- Otopine metalatnih iona kao npr. titanata, vanadata, niobata i sl. formiraju gelove nakon zakiseljavanja (prelaze s lijeve strane grafa na desnu pri određenoj valenciji, slika 12)
- Otopine oksida s metalom u visokom oksidacijskom stanju mogu se reducirati i tako formirati gelove (idu prema dolje na grafu pri određenoj pH vrijednosti, slika 8). Najpoznatiji primjer je formiranje  $\text{MnO}_2$  gelova iz  $\text{MnO}_4^-$ .<sup>5</sup>



**Slika 12** Valencija (Z) - pH dijagram koji ukazuje na područja akva, hidroksidne i oksidne vrste<sup>5</sup>

## 1.4 Sol-gel postupak u pripravi nanočestica za uporabu u elektrokemijskim senzorima

### 1.4.1 Što su nanočestice?

Nanočestice su čestice kod kojih je najmanje jedna strukturna dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm. Posjeduju specifična fizikalna i kemijska svojstva zbog svoje velike specifične površine i nanometarske veličine. Ovisno o njihovom cjelokupnom obliku ove čestice mogu biti 0D, 1D, 2D i 3D. Promjenom veličine nanočestica mijenjaju se njihova optička svojstva, reaktivnost i čvrstoća. Imaju široku primjenu u proizvodnji biosenzora, kao katalizatori, u slikovnoj dijagnostici (*eng. imaging*), za zarobljavanje  $\text{CO}_2$ , te u zaštiti okoliša. Nanočestice

teških metala, kao što su željezo, živa i kositar, su stabilne i njihova degradacija nije jednostavna, što može dovesti do brojnih okolišnih zagađenja. Nanočestice su sastavljane od tri sloja:

- Površinski sloj
- Ljuska
- Jezgra<sup>15</sup>

Postoji nekoliko različitih pristupa za podjelu nanočestica, ali nanočestice uobičajeno klasificiramo u tri kategorije:

- Jednodimenzijske nanočestice
- Dvodimenzijske nanočestice
- Trodimenzijske nanočestice

Glavni predstavnik jednodimenzijskih nanočestica su tankoslojni (*eng. thin layer*) filmovi koji se već duže vrijeme koriste u elektronici, kemiji i inženjerstvu. Danas se uvelike koriste u proizvodnji solarnih panela, a još se koriste u sustavima za pohranu podataka, za proizvodnju kemijskih i bioloških senzora te optičkih uređaja.

U dvodimenzijske čestice ubrajamo ugljične nanocijevi. Ugljične nanocijevi su heksagonska mreža ugljikovih atoma promjera od 3 nm i do 100 nm duljine. Mala dimenzija ugljičnih nanocijevi s njihovim izuzetnim fizikalnim, mehaničkim i električnim svojstvima čini ih jedinstvenim materijalima.

Predstavnici trodimenzijskih nanočestica su fulereni, dendrimeri i kvantne točke. Fulereni su, najjednostavnije rečeno, šuplje lopte sastavljene od pentagona i heksagona ugljikovih atoma. Zbog svoje strukture također pokazuju izuzetna svojstva. Dendrimeri predstavljaju novu grupu materijala s kontroliranom polimernom strukturom nanometarskih dimenzija, a koriste se za ciljanu dostavu lijekova te slikovne metode (*eng. imaging*). Kvantne točke su mali uređaji koji sadrže mala područja slobodnih elektrona. To su mali koloidni poluvodički nanokristali veličine 2-10 nm.<sup>16</sup>

## 1.4.2 Postupci i metode pripreve nanočestica

Dvije su osnovne metode za sintezu nanočestica:

- *Bottom-up* sinteza: izgradnja nanostruktura počevši od manjih komponenti kao što su atomi i molekule
- *Top-down* sinteza: postupak izgradnje nanostruktura počevši od makroskopskih materijala<sup>3</sup>

*Top-down* pristup se odnosi na proces u kojem se materijalu određenim procesima veličina smanjuje do nanometarske skale. Ovakav proces je energetski intenzivan, nastaje jako puno otpada i uključuje veliku potrošnju resursa, ali sumarno gledano velik je profit budući da nastaju materijali poboljšanih svojstava. Ovo je destruktivni pristup u kojem se iz većih početnih nanomaterijala stvaraju manje jedinice koje se zatim prevode u primjerene nanočestice. Primjer takvih metoda je mljevenje, fotolitografija, litografija elektronskim zrakama, anodizacija te ion i nagrizanje plazmom (*eng. plasma etching*).

U *bottom-up* pristupu veće strukture su izgrađene atom po atom ili molekulu po molekulu ili rastu kroz samoorganizaciju (*eng. self-assembly*). Samoorganizacija je metoda izgradnje u kojoj se komponente spontano samouređuju uobičajeno krećući se kroz otopinu ili u plinskoj fazi dok se ne formira stabilna struktura sa minimumom energije. Osim samoorganizacije, *bottom-up* pristupu pripadaju i sol-gel sinteza, kemijska i elektrokemijska nanostrukturna precipitacija, laserska piroliza, CVD (*eng. Chemical Vapor Deposition*), sinteza raspršivanjem u plazmu ili plamen, te bio-asistirana sinteza.

**Tablica 1** Podjela sintetskih metoda nanočestica

<b>METODE SINTEZE NANOČESTICA</b>	
<b>TOP- DOWN SINTEZA</b>	<b>BOTTOM-UP SINTEZA</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Mljevenje</li><li>• Fotolitografija</li><li>• Litografija elektronskim zrakama</li><li>• Anodizacija</li><li>• Ion i plazma etching</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Samouređenje</li><li>• Sol-gel postupak</li><li>• Elektrokemijska precipitacija</li><li>• Laserska piroliza</li><li>• CVD</li><li>• Biološka sinteza</li></ul>

Gledajući iz drugog aspekta, metode za sintezu nanočestica možemo podijeliti u tri grupe:

- Fizikalne metode
- Kemijske metode
- Bio-asistirane metode

**Tablica 2** Metode sinteze nanočestica

<b>FIZIKALNE METODE</b>	<b>KEMIJSKE METODE</b>	<b>BIOLOŠKE METODE</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Mljevenje</li><li>• Kondenzacija inertnim plinom</li><li>• Laserska piroliza</li><li>• Elektroraspršivanje</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Sol-gel postupak</li><li>• Mikroemulzijska tehnika</li><li>• Hidrotermalna sinteza</li><li>• Poliol metoda</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Biogeneza potpomognuta mikroorganizmima</li><li>• Biogeneza potpomognuta biotemplatima</li><li>• Biogeneza potpomognuta ekstraktima iz biljaka</li></ul>

Fizikalne metode koriste mehanički tlak, radijaciju visoke energije, termalnu energiju ili električnu energiju koja uzrokuje abraziju, taljenje, isparavanje i kondenzaciju materijala za stvaranje nanočestica. Ove metode uglavnom koriste top-down pristup, a prednost im je što je

u takvim metodama smanjena kontaminacija otapalom, te nastaju monodisperzne nanočestice. Istovremeno nastaje puno otpada te su iz tog razloga ove metode manje ekonomične. Neke od tih metoda su kuglično mljevenje visoke energije (mehanokemijska sinteza), laserska ablacija, elektroraspršivanje, kondenzacija inertnim plinom, PVD (*eng. Physical Vapor Condensation*), laserska piroliza, te miješanje uz taljenje.

Kemijske metode koje se uobičajeno koriste za sintezu nanočestica su sol-gel postupak, mikroemulzijske tehnike, hidrotermalna sinteza, poliol sinteza te sinteza kemijskim parama. Mikroemulzije možemo definirati kao termodinamički stabilne, makroskopski homogene, optički transparentne i izotropne disperzije koje se sastoje od minimalno tri komponente: polarne faze, nepolarne faze i tenzida. Hidrotermalna sinteza se uobičajeno koristi za proizvodnju nanočestica metalnih oksida pri čemu se zadržava kontrola nad karakteristikama nastalih nanočestica mijenjanjem svojstava vrlo blizu ili u superkritičnim uvjetima kontroliranjem tlaka i temperature.

Bio-asistirane metode, biometode i zelene sinteze nanočestica omogućavaju ekološki prihvatljiv, niskotoksičan, ekonomski prihvatljiv i učinkovit način za proizvodnju nanočestica. Ove metode koriste biološke sustave kao što su bakterije, plijesni, virusi, gljivice, ekstrakti biljaka.<sup>16</sup>

#### 1.4.3 Sol-gel postupak u pripravi nanočestica

Sinteza nanočestica sol-gel postupkom spada u bottom-up metode sinteze nanočestica. Ovom metodom mogu se sintetizirati nanoprahovi, nanostrukturirani premazi, nanokompoziti i monoliti s različitim funkcijama. Prilikom izvedbe sol-gel postupka potrebno je postići kontroliranu nukleaciju i rast čestica, jer nanočestice lako formiraju aglomerate. Prednost u odnosu na druge metode sinteze su jednostavna izvedba i blagi reakcijski uvjeti. Nanočestice sintetizirane ovim postupkom imaju konstantan sastav, visoku čistoću i nisu toksične. Također, nanočestice sintetizirane ovim postupkom dopušteno je koristiti u materijalima koji su u doticaju s hranom, te u farmaceutске primjene.<sup>17</sup>



## 1.5 Sol-gel materijali u senzorici

### 1.5.1 Priprava sol-gel kompozita

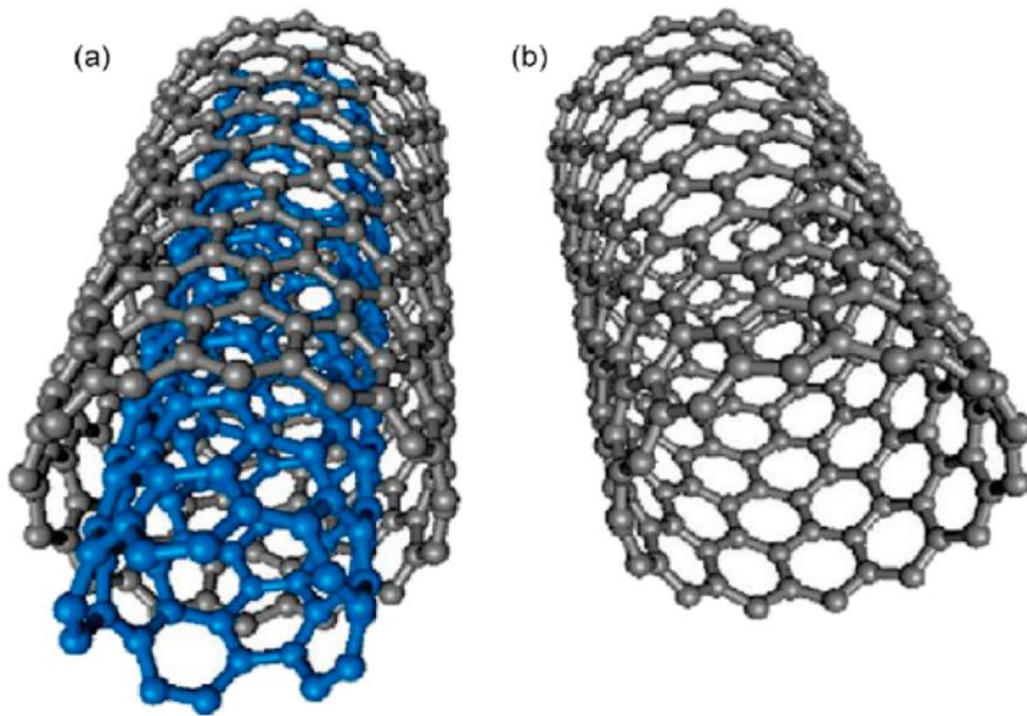
Organsko-anorganski hibridni materijali vrsta su nanostrukturiranih materijala u kojima su organska i anorganska faza međusobno pomiješane na molekulskoj razini. Anorganska faza u hibridnim materijalima priprema se sol-gel postupkom koji obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih (većinom silicijevih) alkoksida. Hibridi mogu varirati od gipkih i mekih do krutih i tvrdih, ovisno o strukturi organske i anorganske komponente i udjelu obje faze. Osim hibrida s polimernom matricom tako postoje i hibridi kojima je glavna faza anorganska, a organski modifikatori služe poboljšanju pojedinih svojstava, primjerice mehaničkih (fleksibilnost monolita ili prevlaka), površinskih (hidrofobnost organskih skupina na površini pora) ili optičkih (bojila postojano vezana na anorgansku matricu). Zahvaljujući brojnim mogućnostima kombiniranja organskih i anorganskih polaznih tvari i reakcija, mogu se pripremiti materijali najrazličitijih struktura. No u praksi nije lako naći put do korisnog primjenskog materijala, pogotovo što je potreban znatan trošak za ostvarenje poželjnih svojstava. Budući da hibridi nisu u termodinamički ravnotežnom stanju, dolazi do faznog razdvajanja nemješljivih faza unutar materijala. Fazno razdvajanje nije potpuno zahvaljujući kinetičkim učincima i zaustavlja se prilikom prijelaza materijala u čvrsto stanje. Da bi nastao istinski hibridni materijal, razina razdvojenosti faza treba biti vrlo niska, a faze trebaju biti u dobrom doticaju. U tom slučaju materijal se ponaša kao jednofazni, što je i glavna karakteristika hibridnog materijala. Stupanj faznog razdvajanja ovisi o više čimbenika, kao što su molarna masa organske komponente, razlika brzina nastajanja organske i anorganske faze, te pojava faznog prijelaza u jednoj od faza. Fazno razdvajanje može se ublažiti poboljšanjem mješljivosti sustava bilo stvaranjem kemijskih veza, bilo poboljšanjem fizikalnog međudjelovanja faza.<sup>6</sup>

#### 1.5.1.1 Priprava sol-gel kompozita s ugljikovim materijalima

Ugljik se u prirodi može naći u dvije alotropske modifikacije: grafit i dijamant. Ostale alotropske modifikacije, kao što je fuleren, dobivene su sintetskim putem. Fuleren predstavlja molekulu izgrađenu u potpunosti od ugljika, a ima oblik šuplje sfere, elipsoida ili cijevi. Vrsta fulerena koja je od najveće važnosti za izgradnju senzora su ugljikove nanocijevi (CNTs).

Ugljikove nanocijevi su šuplji cilindri izgrađeni od listova grafita. Razlikujemo dvije vrste ugljikovih nanocijevi (Slika 13):

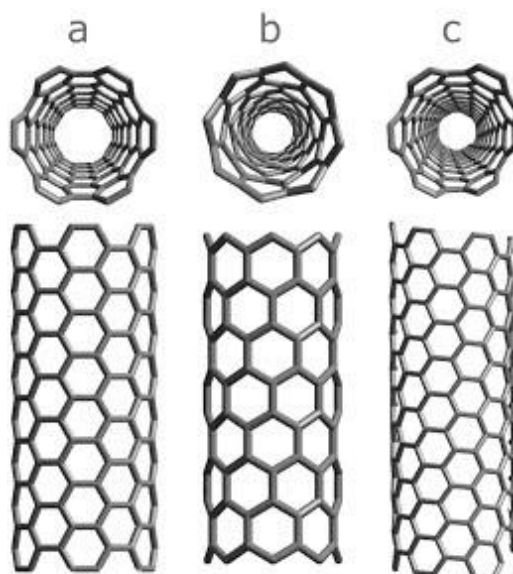
- Jednozidne ugljikove nanocijevi (eng. *Single-Walled Carbon Nanotubes, CWCNTs*)
- Višezidne ugljikove nanocijevi (eng. *Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs*)



**Slika 13** Jednozidne (a) i višezidne (b) ugljikove nanocijevi<sup>18</sup>

S obzirom na kut pod kojim su svinuti listovi grafita (Slika 14) razlikujemo:

- *Armchair* nanocijevi ( $\theta=30^\circ$ ;  $n=m$ )
- *Zigzag* nanocijevi ( $\theta=0^\circ$ ;  $m=0$ )
- Kiralne nanocijevi ( $\theta \neq 0^\circ$ ,  $\theta \neq 30^\circ$ )<sup>3</sup>



**Slika 14** Armchair (a), Zigzag (b) i kiralne (c) nanocijevi<sup>19</sup>

### **CNT kompoziti dobiveni sol-gel postupkom**

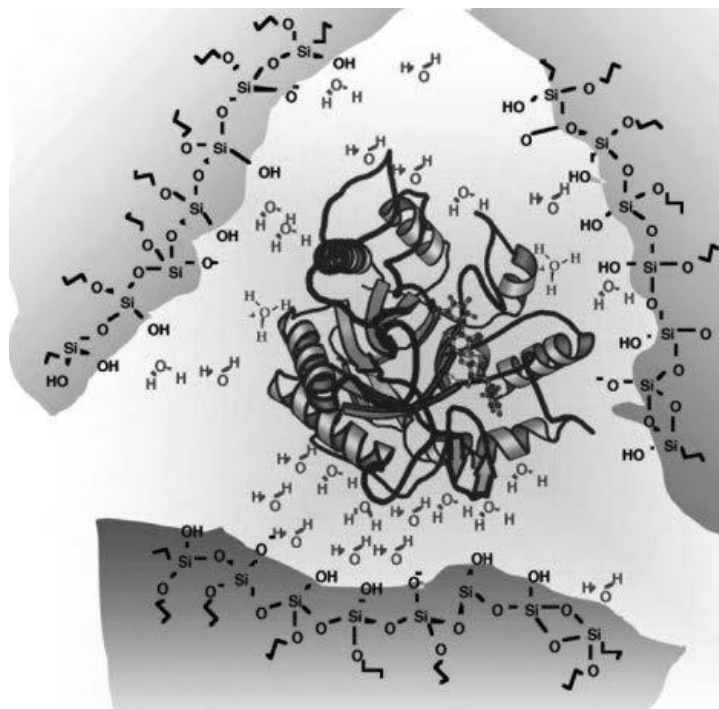
Nova vrsta kompozitnih materijala može se dobiti kombiniranjem ugljikovih nanocijevi i sol-gel materijala. Takvi kompoziti otvaraju nove mogućnosti u razvoju elektrokemijskih uređaja jer iskorištavaju pogodne elektrokemijske karakteristike ugljikovih nanocijevi. Varijacije u prekursorima i količini ugljikovih nanocijevi u kompozitu određuju svojstva konačnog materijala.

Primjer kompozitnog materijala je CNT/SiO<sub>2</sub> kompozit. Važan uvjet za poboljšanje svojstava ovih materijala je dobro raspršenje ugljikovih nanocijevi na molekularnoj razini u silikatnoj matrici, kao i orijentacija ugljikovih nanocijevi u matrici. Sol-gel postupak je najbolja metoda za ostvarivanje ovih uvjeta, u usporedbi s konvencionalnim fizikalnim metodama koje uključuju miješanje prahova. Sol-gel postupkom ostvaruje se dobro raspršivanje i molekularno međudjelovanje između nanocijevi i silikatne matrice. Također, kompozitni materijali se formiraju pri sobnoj temperaturi pri čemu početno disperzno stanje ugljikovih nanocijevi ostaje očuvano za vrijeme nastajanja gela. Još jedno zanimljivo svojstvo sol-gel matrice je to što sadrži brojne pore koje mogu enkapsulirati molekule, metalne nanočestice i u novije vrijeme, ugljikove nanočestice. Postoje dva pristupa pri sintezi kompozita sol-gel postupkom: organski pristup i anorganski pristup.<sup>20</sup>

## 1.5.2 Inkorporacija osjetilnih materijala

### 1.5.2.1 Zarobljavanje enzima

Imobilizacija (zarobljavanje) enzima podrazumijeva vezanje enzima fizičkim ili kemijskim putem na površinu nosača ili zarobljavanje unutar strukture nosača. Imobilizacijom se često dobiva enzim povećane katalitičke aktivnosti i/ili stabilnosti u odnosu na slobodni enzim, a omogućava se i olakšana izolacija enzima iz reakcijske smjese i upotreba u više reakcijskih ciklusa čime se direktno smanjuje cijena enzimskih procesa na industrijskoj razini. Na svojoj površini enzimi imaju različite funkcionalne grupe kao što su nukleofilni aminokiselinski ostaci, hidrofobne regije, karboksilne grupe, dijelovi sa pozitivnim ili negativnim nabojem koje mogu reagirati sa funkcionalnim grupama različitih materijala pri čemu ostvarene interakcije ili formirane kemijske veze dovode do vezanja enzima (Slika 15).



**Slika 15** Zarobljavanje enzima fosfataze u silicijsku sol-gel mrežu<sup>3</sup>

### **Metode zarobljavanja enzima**

Kako bi zarobljeni enzim bio uspješno iskorišten u nekom industrijskom procesu primjenjena metoda zarobljavanja enzima mora imati sljedeće osobine:

- mora omogućiti da enzim postane stabilniji i otporniji prema ekstremnim uvjetima kao što su pH, temperatura i organska otapala,
- mora omogućiti da enzim može biti upotrijebljen u više ciklusa,
- mora biti jednostavna i ekonomski opravdana,
- ne smije dovesti do značajnog smanjenja aktivnosti i selektivnosti zarobljenog enzima u odnosu na slobodni enzim

Radi boljeg razumijevanja problematike zarobljavanja enzima u Tablici 3 su navedene prednosti i nedostaci samog postupka imobilizacije:<sup>4</sup>

**Tablica 3** Prednosti i nedostaci postupka imobilizacije<sup>4</sup>

PREDNOSTI	NEDOSTACI
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mogućnost višestruke upotrebe biokatalizatora</li> <li>• Lakše odvajanje proizvoda</li> <li>• Lakša manipulacija tokom procesa</li> <li>• Veći izbor reaktora koji mogu biti korišteni</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gubitak ili smanjenje aktivnosti enzima</li> <li>• Pojava difuzijskih ograničenja</li> <li>• Dodatni troškovi</li> </ul>

Dakako sol-gel postupci se mogu koristiti i za zarobljavanje drugih osjetljivih materijala poput rutenijevog kompleksa, metalnog nikla i oktacijanomolibdata(IV). Također je važno spomenuti i Ormosile (organski modificirani silikati) s tiolnim skupinama koji prilikom sol-gel postupka mogu zarobiti (najvjerojatnije preko sumpora u tiolnoj skupini) metale poput srebra i bakra.<sup>9</sup>

Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom:

- uranjanje (*dip coating*)
- naštrecavanje (*spray coating*)
- izlijevanje (*flow coating*)
- rotiranje (*spin coating*)
- kapilarno prevlačenje (*capillary coating*)
- valjanje (*roll coating*)
- tiskanje (*printing coating*)
- kemijsko prevlačenje (*chemical coating*)<sup>8</sup>

## 2 EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1 Kemikalije

Tablica 4 Tablica kemikalija

TABLICA KEMIKALIJA		
KEMIKALIJE	MOLEKULSKA FORMULA	PROIZVOĐAČ
Tetraetil ortosilikat (100%)	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	BDH PROLABO
Klorovodična kiselina (37 %)	HCl	BDH PROLABO
Etanol (100 %)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gram-Mol d.o.o
Metanol (99,98 %)	$\text{CH}_3\text{OH}$	Gram-Mol d.o.o
Fluorovodična kiselina (48 %)	HF	ALKALOID, Skopje
PVC	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	ONGROVIL
o-NPOE	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	Sigma-aldrich, SAD
THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Merck, Darmstadt
Manganov dioksid	$\text{MnO}_2$	CWG Balkan d.o.o, Beograd
CNT	C	Shenzhen Nanotech Port Co., Kina

### 2.2 Sol-gel metode priprave materijala

#### 1. METODA

Sol-gel otopina je pripremljena miješanjem 1 mL TEOS-a sa 0,4 ml vode, 10 mL etanola i 10  $\mu\text{L}$  1,0 M HCl čineći tako molni omjer TEOS : etanol :  $\text{H}_2\text{O}$  : HCl = 1,0 : 3,8 : 2,0 :  $5,3 \times 10^{-5}$ . Mješavina je ultrazvučno tretirana 30 min dok nije nastala čista otopina.<sup>21</sup>

#### 2. METODA

Sol-gel otopina je pripremljena miješanjem 2 mL TEOS-a, 5 mL etanola i 1 mL deionizirane vode sa 0,020 mL 0,1 M HCl. Ova otopina je miješana 1 sat, čineći tako molni omjer TEOS : etanol :  $\text{H}_2\text{O}$  : HCl = 1,0 : 9,5 : 6,0 :  $2 \times 10^{-4}$ .<sup>22</sup>

#### 3. METODA

750  $\mu\text{L}$  metanola je miješano sa 500  $\mu\text{L}$  TEOS-a i 50  $\mu\text{L}$  HCl u trajanju od 5 min, čineći tako molni omjer TEOS : metanol : HCl = 1 : 8,2 : 0,27.<sup>23</sup>

#### 4. METODA

Pripremljena je otopina miješanjem TEOS-a (0,045 mol) i etanola 1/1 (volumni omjer) 20 minuta, čineći tako molni omjer TEOS : etanol : H<sub>2</sub>O : HF = 1 : 3,8 : 5 : 0,035. Potom je dodano 4 mL vode, uz održavanje molnog omjera Si/H<sub>2</sub>O (1:5). Nastaloj smjesi, dodano je 0,3 mL HF (48%) uz ultrazvučno miješanje.<sup>24</sup>

#### 2.3 Inkorporacija ugljikovih nanocijevi-sinteza kompozitnih materijala

Sol-gel postupak prema 4. metodi je modificiran na način da je u smjesu TEOS-a i etanola dodan 0,9 g višezidnih nanocijevi, nakon čega je suspenzija ultrazvučno tretirana 20 min. Nastaloj smjesi je dodano 4 mL vode i nastavljeno je ultrazvučno miješanje kroz 15 minuta. Tako nastaloj smjesi dodano je 0,3 mL HF (48%) uz ultrazvučno miješanje do nastanka krutine.

#### 2.4 Inkorporacija ugljikovih nanocijevi i osjetilnog materijala (MnO<sub>2</sub>)-sinteza kompozitnih materijala

Sol-gel postupak prema 4. metodi je modificiran na način da je u smjesu TEOS-a i etanola dodana prethodno homogenizirana smjesa sastava 0,9 g višezidnih nanocijevi i 0,9 g MnO<sub>2</sub>, nakon čega je suspenzija ultrazvučno tretirana 20 min. Nastaloj smjesi je dodano 4 mL vode i nastavljeno je ultrazvučno miješanje kroz 15 minuta. Tako nastaloj smjesi dodano je 0,3 mL HF (48%) uz ultrazvučno miješanje do nastanka krutine.

Ovako pripremljeni kompoziti su tretirani u sušioniku na 60 °C 4 sata i ostavljeni na zraku 24 sata. Nastali kserogel je usitnjen u tarioniku i kao takav upotrijebljen u daljnjem postupku modifikacije.

#### 2.5 Priprava osjetilnog sloja

Odvagane su različite količine pripremljenih kompozita (10 mg, 30 mg, 50 mg) i u svaku je dodano po 33 mg PVC, te 66 mg plasifikatora (*o*-NPOE). U takve smjese dodano je 0,5 mL THF i smjesa je miješana staklenim štapićem do homogenosti. Elektrode od staklastog ugljika

su modificirane sa po 20  $\mu\text{L}$  pripravljenih smjesa. Na ovakav način dobilo se 6 modificiranih elektroda s kompozitnim materijalima: 3 modificirane s ugljikovim nanocijevima i 3 modificirane s ugljikovim nanocijevima i  $\text{MnO}_2$ .



### 3 RASPRAVA

Od svih primijenjenih metoda za dobivanje materijala sol-gel postupkom najboljim se pokazala Metoda 4. Neke od primijenjenih metoda nisu rezultirale dobivanjem krutine (metoda 2), dok je kod drugih proces kondenzacije bio znatno dug (metoda 1).

Stoga je sol-gel postupak prema metodi 4 odabran za pripravu kompozitnih materijala. Pripravljene materijale pokazali su stabilnost, homogenost i lakoću uporabe u procesu modifikacije elektroda od staklastog ugljika.

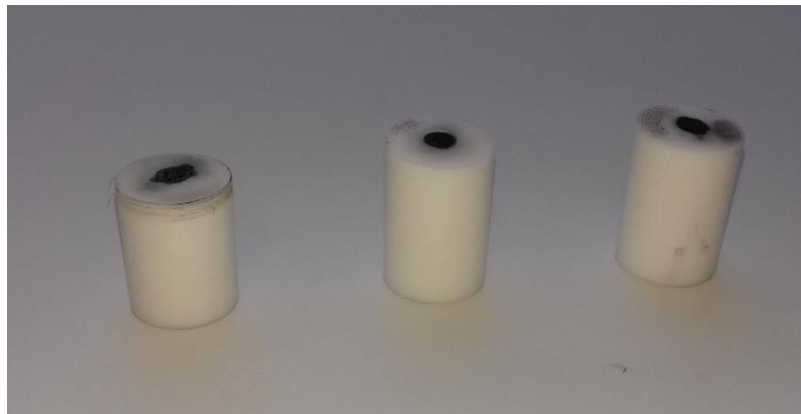
Ovako modificirane elektrode korištene su u elektrokemijskim ispitivanjima ponašanja vodikovog peroksida pri različitim pH vrijednostima, a u svrhu razvoja elektrokemijskog senzora za određivanja kako vodikovog peroksida, tako i u svrhu razvoja amperometrijskog biosenzora za određivanje glukoze u realnim uzorcima.



**Slika 16** Formirani gel prema metodi 4 (lijevo). Pripravljene kompozit ugljikovih nanocijevi i osjetilnog materijala u silikatnom materijalu (desno).



**Slika 17** Krhkost pripravljenog gel materijala (lijevo), Usitnjeni kompozit ugljikovih nanocijevi i osjetilnog materijala u silikatnom materijalu (desno) pripravljen za inkorporiranje u osjetilni sloj



**Slika 18** Formirani osjetilni slojevi na elektrodama od staklastog ugljika



**Slika 19** Formirani osjetilni slojevi na elektrodama od staklastog ugljika (pogled odozgo)

## ZAKLJUČAK

1. Najprikladnijom metodom za pripravljanje kompozitnih materijala pokazala se metoda 4 koja je uključivala HF kao katalizator uz ultrazvučno miješanje.
2. Uspješno je pripremljen kompozit koji je sadržavao ugljikove nanocijevčica dispergirane u silikatnoj matrici.
3. Uspješno je pripremljen kompozit koji je sadržavao ugljikove nanocijevčica i osjetilni materijal ( $\text{MnO}_2$ ) dispergirani u silikatnoj matrici. Sušenjem kompozita uspješno je pripremljen kserogel.
4. Kserogel pripremljen kroz zadatak 3 je uspješno inkorporiran u polimernu matricu i kao takav nanešen na elektrodu od staklastog ugljika čime je pripremljen osjetilni sloj.

## LITERATURA

- [1] URL: <https://www.slideshare.net/babudipak/ppt-55966071> (21.9.2019)
- [2] M. Buzuk, *Razvoj senzora za određivanje ionskih vrsta u vodenom mediju*, Zagreb, **2010**
- [3] F. G. Banica, *Chemical sensors and biosensors*, Trondheim, Norway: A John Willey and Sons, **2012**, str. 1-531.
- [4] K. M. Banjanac, *Imobilizacija enzima na nanočestice SiO<sub>2</sub> modificirane organosilikanima*, Beograd, **2017**.
- [5] U. Schubert, *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications, First Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., **2015**, doi: 10.1002/9783527670819.
- [6] J. Macan, *Sol-gel postupak za pripremu organsko-anorganskih hibridnih materijala*, Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske, **2008**, 57, 355.
- [7] J. Macan, *Sol-gel postupak za pripremu hibridnih materijala*, **2008**, 57, 355.
- [8] T. Filetin, *Primjena nanomaterijala u tehnici*, Zagreb, **2003**
- [9] E. I. Morosanova, *Silica and silica–titania sol–gel materials: Synthesis*, Elsevier, **2012**, 102, 114.
- [10] C. Colleoni, *Delayed luminescence induced by complex domains in water and in aqueous solutions*, ResearchGate, **2014**, 18, 722.
- [11] URL: <https://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale> (20.8.2019)
- [12] URL: [http://tkojetko.irb.hr/documents/5319\\_111.pdf](http://tkojetko.irb.hr/documents/5319_111.pdf) (21.8.2019)
- [13] URL: <https://www.academia.edu/29782620/Sol> (1.9.2019)
- [14] M. K. Carroll, A. M. Anderson, Gorka, *Preparing Silica Aerogel Monoliths via a Rapid Supercritical Extraction Method*, J Vis, **2014**, 84, e51421.
- [15] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan, *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*, Arabian Journal of Chemistry, **2017**, doi:

10.1016/j.arabjc.2017.05.011.

- [16] P. Živković, *Sinteza i površinska modifikacija supermagnetnih nanočestica u protočnom mikrofluidičnom reaktoru*, Osijek , **2018**, str.1-11.
- [17] Amit Kumar, Nishtha Yadav, Monica Bhatt, Neeraj K Mishra, Pratibha Chaudhary, Rajeev Singh, *Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review*, Research Journal of Chemical Sciences, , **2015**, 116, 98.
- [18] URL: [https://www.researchgate.net/publication/328526735\\_High-performance\\_removal\\_of\\_diazinon\\_pesticide\\_from\\_water\\_using\\_multi-walled\\_carbon\\_nanotubes/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/328526735_High-performance_removal_of_diazinon_pesticide_from_water_using_multi-walled_carbon_nanotubes/figures?lo=1) (29.7.2019)
- [19] URL: <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts> (7.9.2019)
- [20] M. J. d. Andrade, *Carbon nanotube/silica composites obtained by sol–gel and high-pressure techniques*, Nanotechnology, **2008**, 18, 265607
- [21] Jianping Li, Tuzhi Peng, Yuqiang Peng, *A Cholesterol Biosensor Based on Entrapment of Cholesterol Oxidase in a Silicic Sol-Gel Matrix at a Prussian Blue Modified Electrode*, Electroanalysis, **2002**, 15, 1031
- [22] Mehmet Ozsoz, Arzum Erdem, Dilsat Ozkan, Kagan Kerman, Thomas J. Pinnavaia, *Clay/Sol-Gel-Modified Electrodes for the Selective Electrochemical Monitoring of 2,4-Dichlorophenol*, Langmuir, **2003**, 19, 4728
- [23] Justyna Robak, Barbara Burnat, Andrzej Leniart, Aneta Kisielewska, Mariola Brycht, Sławomira Skrzypek, *The effect of carbon material on the electroanalytical determination of 4-chloro-3-methylphenol using the sol-gel derived carbon ceramic electrodes*, u Sensors and Actuators B: Chemical, **2016**, 236, 318
- [24] Thiago C. Canevari, Paulo A. Raymundo-Pereira, Richard Landers, Edilson V Benvenuti, Sérgio A.S., *Sol-gel thin-film based mesoporous silica and carbon nanotubes for the determination of dopamine, uric acid and paracetamol in urine*, **2013**, 116, 725