

# Budowa, właściwości i zastosowania elektrod nano- i mikrostrukturalnych

Paweł KRZYCZMONIK\*, Ewelina SOCHA – Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 1, 11–18

## Wstęp

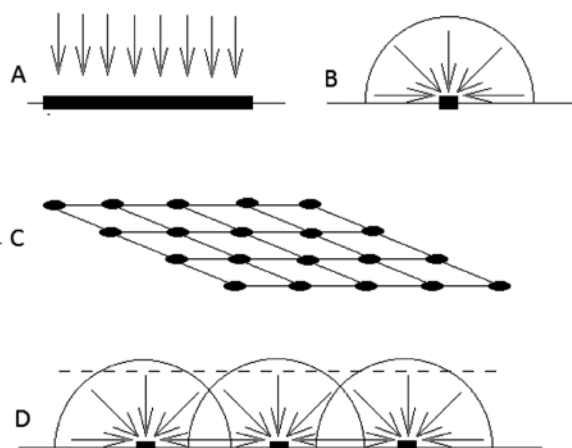
Jednym z najważniejszych działów współczesnej elektrochemii jest nauka o elektrodach, czyli elektrodyka. Początkowo elektrody wykorzystywane w elektrochemii budowane były z naturalnych przewodników pierwszego rodzaju, takich jak czyste metale, stopy oraz grafit. Pod koniec lat 70. XX w. opublikowano odkrycia związane z elektropolimeryzacją i polimerami przewodzącymi oraz rozpoczęto badania nad elektrodami modyfikowanymi. Odkrycia te zmieniły elektrochemię. Poza badaniem procesów elektrodowych, ich kinetyki oraz opracowywaniem metod pomiarowych, rozpoczęto tworzenie nowych rodzajów elektrod o nowych właściwościach.

Podstawowym problemem związanym z daną elektrodą jest jej charakterystyka, a tylko elektroda rtęciowa może być w pełni scharakteryzowana. Jej powierzchnia jest jednorodna, a powierzchnia geometryczna jest równa powierzchni rzeczywistej; powierzchnia rtęci jest ponadto homogeniczna. Właściwości elektrody rtęciowej wynikają z faktu, że rtęć jest cieczą. Pozostałe elektrody są zbudowane z faz stałych, co utrudnia poznanie ich charakterystyk. Elektrody stałe mają niejednorodną powierzchnię. W przypadku elektrod metalicznych lub grafitu wynika to z faktu, iż ich powierzchnia zbudowana jest z fragmentów ścian krystalicznych o różnych orientacjach oraz z naroży i wierzchołków kryształów. Do tego dochodzi występowanie defektów sieci krystalograficznej oraz udział zanieczyszczeń. Udziały poszczególnych faz krystalograficznych w tworzeniu powierzchni danej elektrody nie są stałe i zależą od konkretnej próbki materiału elektrodowego oraz od sposobu jej obróbki, przygotowania i czyszczenia. Z teorii procesów elektrodowych wiadomo, że powierzchnia polikrystalicznej elektrody jest niejednorodna i że procesy elektrodowe zachodzą z różną szybkością w różnych punktach na powierzchni elektrody. Przede wszystkim wyróżnia się tak zwane centra redox, w których reakcje zachodzą z maksymalną szybkością. Gęstość występowania tych centr ma znaczenie w kinetyce elektrochemicznej, elektrokatalizie i teorii procesów korozji. Klasyczne przykłady, to wydzielanie wodoru na elektrodach oraz powstawanie zarodków w procesach elektroosadzania metali i stopów. Stosując takie metody pomiarowe, jak Electrochemical Scanning Probe Microscope [1], można skanować powierzchnie elektrod w poszukiwaniu miejsc, w których procesy elektrochemiczne mogą zachodzić ze zwiększoną szybkością. Wynikiem pomiaru w metodzie skaningowej jest mapa powierzchni elektrody z zaznaczonymi zmianami potencjału. Rozmieszczenie centrów redox na powierzchni jest zazwyczaj przypadkowe. Badania nad nowymi materiałami elektrodowymi i modyfikacją elektrod doprowadziły do opracowania nowych typów elektrod, w tym do powstania elektrod nanostrukturalnych.

Elektrody nanostrukturalne, to elektrody modyfikowane, w skład których wchodzi przynajmniej jeden materiał o regularnej strukturze, który ma jeden, dwa lub trzy wymiary mniejsze niż 100 nm, lub w których regularne odległości między poszczególnymi fazami są mniejsze niż 100 nm [2]. Ze względu na opisywane właściwości, dokonywane są bardziej szczegółowe rozróżnienia, np. katalityczne materiały porowa-

te określa się jako mikroporowate, jeśli średnica porów jest mniejsza od 2 nm; materiały mezoporowate powinny mieć średnicę w granicach 2–50 nm, a materiały makroporowate – powyżej 50 nm [3, 4].

Dla tak zdefiniowanych elektrod mikrostrukturalnych opracowano też odpowiedni aparat matematyczny, opisujący ich właściwości, w tym przede wszystkim procesy redox zachodzące na tych elektrodach. W klasycznym przypadku płaskich elektrod pracujących w dużych objętościach roztworów, procesami odwracalnymi i quasi-odwracalnymi rządzą prawa Ficka dla dyfuzji liniowej (Rys. 1A).



Rys. 1. Schematy dyfuzji do makro- i mikroelektrod A – dyfuzja liniowa z obszaru nieograniczonego do makroelektrody płaskiej; B – dyfuzja hemisferyczna z obszaru nieograniczonego do mikroelektrody; C – widok powierzchni matrycy mikroelektrod; D – dyfuzja hemisferyczna z obszaru ograniczonego do matrycy mikroelektrod.

Prąd przepływający przez elektrodę na skutek skoku potencjału opisuje równanie Cottrella (1) [5].

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1)$$

gdzie:  $n$  – liczba przenoszonych elektronów;  $F$  – stała Faraday'a;  $A$  – pole powierzchni elektrody;  $D_0$  – współczynnik dyfuzji;  $C_0^*$  – stężenie elektrolitu w roztworze;  $t$  – czas.

W przypadku elektrod o bardzo małych rozmiarach, mniejszych od grubości warstwy dyfuzyjnej ( $d =$  od 0,01 do 1, 1 mm), dyfuzja liniowa zostaje zastąpiona przez dyfuzję hemisferyczną (Rys. 1B). Elektrody o tak małych rozmiarach, to mikroelektrody i ultramicroelektrody. Prąd płynący przez takie elektrody opisuje równanie Cottrella, zawierające poprawkę na warunki dyfuzji hemisferycznej (2) [5].

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{nFAD_0C_0^*}{r_0} \quad (2)$$

gdzie:  $n$  – liczba przenoszonych elektronów;  $F$  – stała Faraday'a;  $A$  – pole powierzchni elektrody;  $D_0$  – współczynnik dyfuzji;  $C_0^*$  – stężenie elektrolitu w roztworze;  $t$  – czas;  $r_0$  – promień elektrody.

Aby uzyskiwać większe wartości prądów, do pomiarów stosuje się często matryce mikroelektrod i ultramikroelektrod (Rys. 1C). Można przyjąć, że tego typu elektroda odpowiada modelowi powierzchni elektrody mikrostrukturalnej z regularnie rozłożonymi centrami redox, które odpowiadają pojedynczym mikroelektrodom. Jeśli odległości między poszczególnymi centrami redox są rzędu grubości warstwy dyfuzyjnej, to całość substancji znajdującej się w warstwie o grubości  $d$  może ulec procesom elektrodowym w centrach redox na drodze dyfuzji hemisferycznej. Jeśli dodatkowo ograniczymy ilość elektrolitu tylko do warstwy o grubości  $d$ , lub cieńszej, to otrzymamy układ elektrody mikrostrukturalnej pracującej w warunkach dyfuzji z ograniczonego obszaru (Rys. 1D). W przypadku takich elektrod, prąd opisuje równanie (3) [5].

$$i(t) = \frac{nFAD_0C_0^*}{r_0} \quad (3)$$

gdzie:  $n$  – liczba przenoszonych elektronów;  $F$  – stała Faraday’a;  $A$  – pole powierzchni elektrody;  $D_0$  – współczynnik dyfuzji;  $C_0^*$  – stężenie elektrolitu w roztworze;  $t$  – czas;  $r_0$  – promień elektrody.

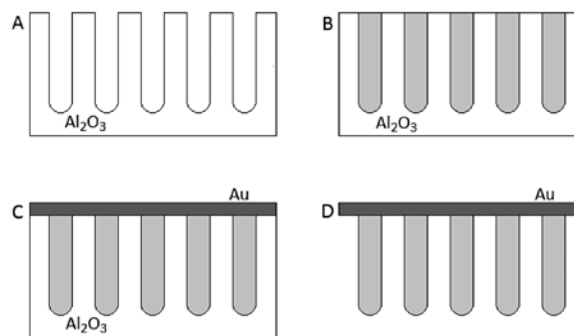
Czynnik  $D_0C_0^*/r_0$  w równaniu (3) opisuje strumień dyfuzji; wynika z niego, że zmniejszenie średnicy elektrody powoduje zwiększenie strumienia dyfuzji, a co za tym idzie, zwiększenie prądu. Jednocześnie czas dochodzenia do prądu stanu stacjonarnego jest proporcjonalny do  $i$  jak z tego wynika czas ten będzie tym krótszy im niższa będzie wartość  $i$ . Jednocześnie czas dochodzenia do prądu stanu stacjonarnego jest proporcjonalny do  $r_0^2/D_0$  i jak z tego wynika czas ten będzie tym krótszy im niższa będzie wartość  $r_0$ . Oznacza to że prąd zostanie osiągnięty tym szybciej, im mniejsza jest wartość  $r_0$ . Dla elektrod o średnicy rzędu  $1 \mu\text{m}$  czas ten wynosi ułamki sekund [5]. Oznacza to, że procesy elektrodowe w takich układach będą zachodzić prawie natychmiastowo, ponieważ całość depolaryzatora znajduje się w warstwie dyfuzyjnej. Tego typu układy mają coraz szersze zastosowanie przy konstruowaniu nowoczesnych superkondensatorów, baterii i akumulatorów, ponieważ jednym z istotnych problemów w źródłach energii jest możliwość uzyskania jak największej ilości energii w jednostce czasu. Natomiast w zastosowaniach analitycznych, mikro- i ultramikroelektrody oraz podobne układy pracujące w warunkach dyfuzji z ograniczonego obszaru, dają w pomiarach bardzo wysokie i wąskie piki voltamperometryczne. Chodzi tu przede wszystkim o metody pulsowe (voltamperometria pulsowa różnicowa) i metody fali prostokątnej oraz ich zastosowania do voltamperometrii strippingowej. Powoduje to zwiększenie czułości metod, obniżenie wartości LOD i LOQ, oraz zwiększenie możliwości separowania sygnałów o zbliżonych potencjałach.

Elektrody mikrostrukturalne, to najczęściej układy złożone, np. materiały kompozytowe, układy wielofazowe zbudowane techniką *layer-by-layer*, układy zbudowane z zastosowaniem techniki chemii supramolekularnej. W takich strukturach wykorzystuje się zarówno tradycyjne układy redox jak i nanostruktury zdolne do przenoszenia elektronów, takie jak fulereny, nanorurki, grafen, nanocząstki metali, nanocząstki związków metali z innymi pierwiastkami CdS, CdSe, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [6–12]. Nanocząstki węgla, takie jak fulereny, nanorurki, grafen, mogą być wykorzystywane w swojej podstawowej postaci, ale mogą też być funkcjonalizowane poprzez wprowadzenie do ich struktury różnego rodzaju grup funkcyjnych [13]. Poszerza to znacząco możliwości stosowania tych nanostruktur. Poza tym do budowy elektrod mikrostrukturalnych wykorzystuje się polimery przewodzące. Kolejną ważną grupą materiałów są matryce. Najczęściej wykorzystywane matryce zawierają w swojej strukturze pory lub kanały określonych rozmiarów, regularnie rozmieszczone w całej objętości matrycy. Przykładami takich materiałów może być porowaty węgiel i matryce poliwęglanowe. Porowaty węgiel jest materiałem przewodzącym, i w związku z tym wystarczy

umieścić w jego porach odpowiedni materiał, np. układ redox, aby otrzymać gotową elektrodę z określonym rozkładem centrów aktywnych na jej powierzchni. Matryca poliwęglanowa jest natomiast nieprzewodząca, ale po wypełnieniu kanałków, które występują w jej strukturze, materiałem przewodzącym, otrzymuje się tak zwane warstwy z-przewodzące.

Porowaty węgiel, a dokładnie szklisty porowaty węgiel (Reticulated Vitreous Carbon –RVC) jest materiałem przewodzącym, który ma różne zastosowania, między innymi jest stosowany jako materiał elektrodowy. Jego podstawowymi parametrami są przewodnictwo elektryczne, średnica por i gęstość ich występowania. Jeśli pory zostaną wypełnione materiałem zdolnym do reakcji redox, to otrzymamy elektrodę z centrami redox, która będzie mogła katalizować wybrane procesy. Ilość unieruchomionych centrów redox będzie zależała od gęstości występowania por, ich średnicy i od stopnia zapełnienia ich przez układy redox. Jeśli przyjmiemy stały poziom wypełnienia por, to właściwości elektrody będą w dużym stopniu określone symetrią porowatego węgla.

Innym rodzajem matrycy są wysoce symetryczne matryce, zbudowane z tlenku glinu lub tlenku tytanu. Matryce te składają się z heksagonalnych słupów z kanałem przebiegającym wewnątrz nich. W tego typu warstwach, w kanałkach można unieruchamiać wybraną substancję, a następnie możliwe jest też zamknięcie kanałków w procesie kolmatacji. Jednak ze względu na niskie przewodnictwo tlenku glinu i tlenku tytanu, materiały te są rzadko wykorzystywane jako materiał elektrodowy. Natomiast są często wykorzystywane jako swego rodzaju formy do wytwarzania nanodrutów i elektrod typu „las”.

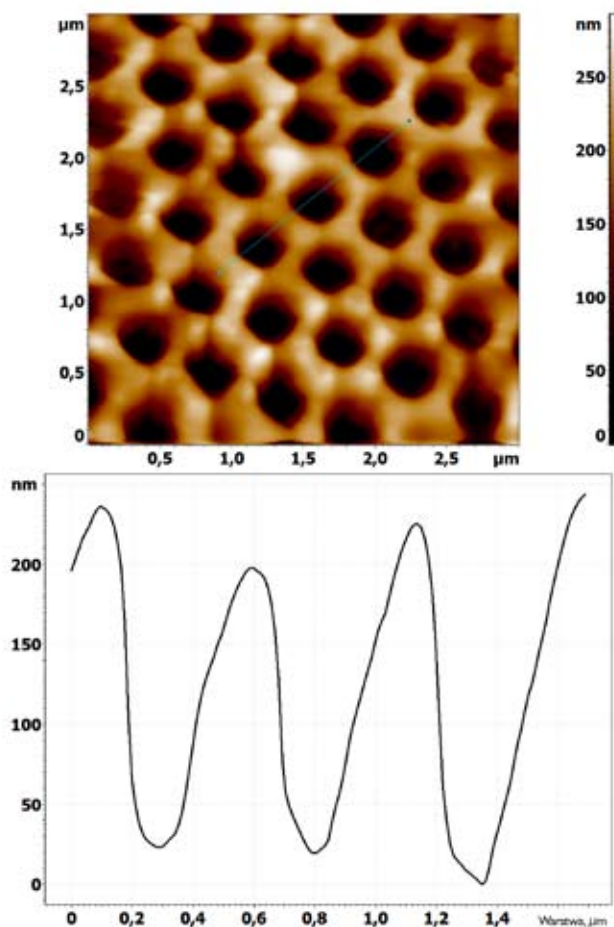


**Rys. 2. Schematy syntezy elektrody typu „las” z wykorzystaniem matrycy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A – wytworzenie porowatej warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; B – wypełnienie kanałków matrycy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przewodzącym materiałem; C – napylenie warstwy metalicznego złota; D – rozpuszczenie matrycy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pozostaje elektroda typu „las” na metalicznym złocie**

Pierwszym etapem jest wytworzenie na powierzchni folii aluminiowej porowatej warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rys. 2A). Proces ten przeprowadza się zwykle na drodze utleniania elektrochemicznego. Sterując parametrami procesów utlenienia można uzyskiwać różne średnice kanałków [14]. Następnym etapem jest wypełnienie kanałków odpowiednią substancją, np. polimerem przewodzącym (Rys. 2B). Następnie nakładany jest kontakt metaliczny, czyli podstawa elektrody, np. napyłane jest złoto (Rys. 2C). Ostatnim etapem jest rozpuszczenie matrycy; otrzymujemy elektrodę złotą pokrytą nanodrutami z polimeru przewodzącego (Rys. 2D).

Kolejnym rodzajem matrycy jest wytworzona na powierzchni elektrody warstwa typu „plaster miodu”. Przykład takiej elektrody, wykonanej z kompozytu poli(3,4-etyleno-1,4-dioksyiofenu i soli litowej kwasu polistyrenosulfonowego (PEDOT/PSSLi), pokazano na Rysunku 3 [15]. W pierwszym etapie, na elektrodzie tworzona jest uporządkowana matryca z kulek polistyrenowych o określonej średnicy. Kolejnym krokiem jest elektrochemiczna polimeryzacja i wytworzenie na elektrodzie pokrytej kulkami warstwy PEDOT. Grubość warstwy polimeru powinna być porównywalna ze średnicą kulek. Następnym etapem jest rozpuszczenie kulek polistyrene-

nowych. Otrzymuje się elektrodę modyfikowaną warstwą PEDOT o strukturze plastra miodu. Pory w tej matrycy mogą być wypełnione materiałem katalizującym wybrany proces utlenienia, natomiast przewodząca matryca PEDOT zapewnia możliwość regeneracji katalizatora poprzez elektrodowe utlenienie. Układy typu „plaster miodu” mogą być budowane z innych materiałów, np. węgla [16], diamentu [17], polimerów przewodzących [18], metali (np. platyna i pallad) [19] i wiele innych.



Rys. 3. Elektroda mikrostrukturalna PEDOT/PSSLi na złocie na górze – obraz powierzchni elektrody z mikroskopu AFM z zaznaczonym przekrojem; poniżej – profil przekroju powierzchni elektrody

Chemiczną metodą otrzymywania elektrod o regularnej strukturze jest samoorganizacja. Klasycznym przykładem jest kowalencyjne wiązanie tioli na powierzchni złota. Przykładem może być samoorganizacja n-alkilolioli [20]. W trakcie tworzenia się wiązań Au-S tirole ustawiają się prostopadle łańcuchem alifatycznym do powierzchni elektrody i jednocześnie układają się regularnie względem siebie. Podobne efekty uzyskuje się wykorzystując inne reakcje, np. wiązanie soli dwuazoniowych do powierzchni węgla, np. węgla szklanego [21].

Jednym z największych obszarów zastosowań elektrod mikrostrukturalnych są sensory i biosensory. Powodem tak dużego zainteresowania jest możliwość uzyskiwania elektrod, w których zastosowanie odpowiednich układów redox i mediatorów zwiększy selektywność oznaczenia. Natomiast zastosowanie odpowiednich matryc i ich wypełnienie, bądź zastosowanie odpowiednich kompozytów, zwiększy czułość oznaczenia oraz wartości LOD i LOQ. Zastosowanie nanostruktur, a zwłaszcza nanorurek węglowych i grafenu, znacznie poszerzyło możliwości tworzenia biosensorów. Z jednej strony funkcjonalizowane nanostruktury mogą być używane do immobilizowania, np. enzymów, z drugiej zaś ich dobre przewodnictwo zapewnia łatwe regenerowanie enzymu na drodze elektrochemicznej [22 ÷ 26].

Kolejne zastosowania elektrod mikrostrukturalnych, to przede wszystkim baterie i akumulatory, ogniwa słoneczne i ogniwa paliwowe. W akumulatorach powszechnie stosuje się anody z grafitu interkalowanego litem. Ich następcami mają być elektrody zbudowane z nanorurek węglowych i innych nanostruktur węgla. Uważa się, że zastosowanie takich elektrod w miejsce grafitu, zarówno zwiększy pojemność akumulatorów Li-jon jak i zwiększy moc uzyskiwaną z akumulatora [27]. Rozważane są też możliwości stosowania innych materiałów, niż węgiel, do budowy elektrod wykorzystywanych w bateriach i akumulatorach. Przykładami mogą być elektrody typu nanodruty lub nanokable, z takich materiałów jak  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  oraz mezoporowaty  $\beta-MnO_2$  [28]. Do budowy elektrod litowych stosowane są także nanodruty z krzemu lub porowaty krzem; tego typu elektrody bardzo dobrze radzą sobie ze zmianami objętości zachodzącymi pod wpływem migracji litu zapewniają jednocześnie efektywny transport ładunku [29]. Stosowanie elektrod o dużym stopniu uporządkowania jest też niezbędnym warunkiem otrzymania elektrod mogących magazynować duże ilości energii, co wyraża się odpowiednio wysokim współczynnikiem gęstości energii na jednostkę masy.

Ciekawym przykładem elektrod mikrostrukturalnych, stosowanych w akumulatorach, jest elektroda węglowa wykonana na bazie naturalnej matrycy z pancerza kraba [30].

Pancerz kraba, to struktura zbudowana z równoległe ułożonych rurek zbudowanych z  $CaCO_3$ . Długości rurek wynoszą ok. 10  $\mu m$ , a ich średnia ok. 65 nm. Materiał ten jest wykorzystywany jako forma do zbudowania odpowiedniej struktury. Procedura otrzymywania elektrody polegała na spolimeryzowaniu dopaminy na powierzchni naturalnej matrycy. Polimeryzację dopaminy prowadzono przy pH 8,5 w obecności tlenu. Następnie całość wyżarzono w temp. 800°C w atmosferze azotu. W ten sposób otrzymano warstwę węgla na powierzchni matrycy. W kolejnym kroku, matryca  $CaCO_3$  została rozpuszczona i otrzymano rurki wykonane z węgla, które zostały następnie napełnione siarką. Po naładowaniu, zewnętrzna warstwa rurki węglowej pełni funkcję anody, a wewnętrzna warstwa rurki, stykająca się z siarką, pełni rolę katody.

W organicznych ogniwach fotowoltaicznych wykorzystuje się elektrody ITO pokryte warstwą PEDOT zawierającego odpowiednie domieszki, np. nanocząstki srebra; drugą elektrodę stanowi zazwyczaj warstwa napyłnionego złota [31]. W optoelektronice szeroko wykorzystywane są elektrody ITO. Jednak pojawiają się też propozycje przezroczystych przewodzących materiałów elektrodowych, takich jak elektrody z nanodrutów srebra ( $AgNW$ ) i jednościennych nanorurek (*interwoven carbon nanotube and silver nanowire transparent electrodes*), bądź kompozytów  $AgNW$  i PEDOT:PSS [32, 33].

Zeolity stanowią kolejny porowaty materiał szeroko stosowany w budowie elektrod mikrostrukturalnych. Zeolity są to minerały glinokrzemianowe, które charakteryzują się mikroporowatą strukturą, tworzącą kanaliki o średnicy od 0,3 do 1 nm. Rozmiar kanalików zależy od typu zeolitu. Aby zbudować elektrodę modyfikowaną zeolitem, należy najpierw wywołać przewodnictwo elektryczne w zeolicie. Uzyskuje się to poprzez zastosowanie grafitu lub polimeru przewodzącego. W kolejnym etapie można domieszkować zeolit odpowiednią substancją, która wywoła selektywność elektrody względem analitu [34]. Zeolity stosuje się zarówno do modyfikacji powierzchni elektrod stałych, jak i do modyfikacji elektrod z pasty węglowej

## Konkluzje

Współczesna elektrochemia dysponuje nowoczesnym narzędziem, jakim są elektrody modyfikowane, w tym elektrody mikro- i nanostrukturalne. Dysponuje dużą ilością klasycznych układów redox, różnego rodzaju nanostrukturami oraz dużą ilością nowoczesnych materiałów przewodzących i matryc. Takie bogactwo

materiałów, które mogą być wykorzystane do budowy elektrod, sprawia, że obecnie coraz częściej możemy mówić o projektowaniu elektrod o z góry określonych właściwościach, z przeznaczeniem do wykonania określonych zadań. Jednocześnie należy pamiętać, że opracowywanie nowych elektrod jest jednym z najszybciej rozwijających się trendów we współczesnej elektrochemii.

## Literatura

- Kalinin V., Gruverman A.: *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*. Springer Science & Business Media 2007.
- Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V.: *Nanocomposite science and technology*. Wiley 2003.
- PAC: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: *Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. 1972, **31**, 577–585.
- PAC: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: *Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Part II: Heterogeneous Catalysis. 1976, **46**, 71–79
- Bard A.J., Faulkner L.R.: *Electrochemical methods 2nd edn*. Wiley 2001.
- Vairavapandian D., Vichchulada P., Lay M.D.: *Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing*. *Analytica Chimica Acta* 2008, **626**, 2, 119.
- Gooding J.J.: *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*. *Electrochimica Acta* 2005, **50**, 15, 3049.
- Trojanowicz M.: *Analytical applications of carbon nanotubes: a review*. *Trends in Analytical Chemistry* 2006, **25**, 5, 480.
- Kleijn S.E.F., Lai S.C.S., Koper M.T.M., Unwin P.R.: *Electrochemistry of Nanoparticles*. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, **53**, 14, 3558.
- Murray R.W.: *Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores*. *Chemical Reviews* 2008, **108**, 7, 2688.
- You H., Yang S., Dinga B., Yang H.: *Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications*. *Chemical Society Reviews* 2013, **42**, 7, 2880.
- Chen J., Zheng A., Gao Y., He Ch., Wu G., Chen Y., Kai X., Zhu Ch.: *Functionalized CdS quantum dots-based luminescence probe for detection of heavy and transition metal ions in aqueous solution*. *Spectrochimica Acta Part A* 2008, **69**, 3, 1044.
- Kugler Sz., Spychaj T.: *Nanostruktury węglowe i błony lub powłoki polimerowe z ich udziałem*. *Polimery* 2013, **58**, 2, 93.
- Praca zbiorowa: *Poradnik galwanotechnika*, WNT 2002.
- Krzyczmonik P., Socha E., Skrzypek Sł., Soliwoda K., Celichowski G., Grobelny J.: *Honeycomb-structured porous poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite layers on a gold electrode*. *Thin Solid Films* 2014, **565**, 54.
- Honda K., Rao T.N., Tryk D.A., Fujishima A., Watanabe M., Yasui K., Masuda H.: *Electrochemical characterization of the nanoporous honeycomb diamond electrode as an electrical double-layer capacitor*. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, **147**, 2, 659.
- Li J., Zhang H., Zhang Y., Wang M., Zhang F., Nie H.: *A hierarchical porous electrode using a micron-sized honeycomb-like carbon material for high capacity lithium-oxygen batteries*. *Nanoscale* 2013, **5**, 11, 4647.
- Rapta P., Neudeck A., Bartl A., Dunsch L.: *Microstructured conductive polypyrrole Electrodes*. *Electrochimica Acta* 1999, **44**, 20, 3483.
- Bartlett P.N., Birkin P.R., Ghanem M.A.: *Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates*. *Chemical Communications* 2000, **17**, 1671.
- Vericat C., Vela M.E., Benitez G., Carrob P., Salvarezza R.C.: *Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system*. *Chemical Society Reviews* 2010, **39**, 5, 1805.
- Blacha A., Koscielniak P., Sitarz M., Szuber J., Zak J.: *Pedot brushes electrochemically synthesized on thienyl-modified glassy carbon Surfaces*. *Electrochimica Acta* 2012, **62**, 441.
- Prakash S., Chakrabarty T., Singh A.K., Shahi V.K.: *Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications*. *Biosensors and Bioelectronics* 2013, **41**, 43.
- Cao X., Ye Y., Liu S.: *Gold nanoparticle-based signal amplification for biosensing*. *Analytical Biochemistry* 2011, **417**, 1, 1.
- Zhao Q., Gan Z., Zhuang Q.: *Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes*. *Electroanalysis* 2002, **14**, 23, 1609.
- Li J., Koehne J.E., Cassell A.M., Chen H., Ng H.T., Ye Q., Fan W., Han J., Meyyappan M.: *Inlaid Multi-Walled Carbon Nanotube Nanoelectrode Arrays for Electroanalysis*. *Electroanalysis* 2005, **17**, 1, 15.
- Hu Ch., Hu S.: *Carbon Nanotube-Based Electrochemical Sensors: Principles and Applications in Biomedical Systems*. *Journal of Sensors* 2009, **2009**, Article ID 187615, doi:10.1155/2009/187615.
- Liu X.-M., Huang Z.D., Oh S.W., Zhang B., Ma P.-C., Yuen M.M.F., Kim J.-K.: *Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review*. *Composites Science and Technology* 2012, **72**, 2, 121.
- Liu D., Cao G.: *Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation*. *Energy & Environmental Science* 2010, **3**, 9, 1218.
- Song M.-K., Park S., Alamgir F.M., Cho J., Liu M.: *Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives*. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2011, **72**, 11, 203.
- Yao H., Zheng G., Li W., McDowell M.T., Seh Z., Liu N., Lu Z., Cui Y.: *Crab Shells as Sustainable Templates from Nature for Nanostructured Battery Electrodes*. *Nano Letters* 2013, **13**, 7, 3385.
- Kalfagiannis N., Karagiannidis P.G., Pitsalidis C., Hastas N., Panagiotopoulos N.T., Patsalas P., Logothetidis S.: *Performance of hybrid buffer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) layers doped with plasmonic silver nanoparticles*. *Thin Solid Films* 2014, **560**, 27.
- Stapleton A.J., Afre R.A., Ellis A.V., Shapter J.G., Andersson G.G., Quinton J.S., Lewis D.A.: *Highly conductive interwoven carbon nanotube and silver nanowire transparent electrodes*. *Science and Technology of Advanced Materials* 2013, **14**, 3, 1.
- Kim S., Kim S.Y., Kim J., Kim J.H.: *Highly reliable AgNW/PEDOT:PSS hybrid films: efficient methods for enhancing transparency and lowering resistance and haziness*. *Journal of Materials Chemistry C* 2014, **2**, 28, 5636.
- Muresan L.M.: *Zeolite-modified electrodes with analytical applications*. *Pure and Applied Chemistry* 2011, **83**, 2, 325.

\*Paweł KRZYCZMONIK jest wykładowcą w Zakładzie Elektroanalizy i Elektrochemii w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Uniwersytetu Łódzkiego. Jego zainteresowania naukowe to polimery przewodzące, elektrody modyfikowane, elektrody mikrostrukturalne, elektroanaliza i biosensory elektrochemiczne. Jest członkiem ISE.

e-mail: pawel@chemia.uni.lodz.pl, tel.: 42 635 57 84

Ewelina SOCHA jest doktorantką w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Uniwersytetu Łódzkiego. Jej zainteresowania naukowe to otrzymywanie nowych modyfikacji elektrod i ich zastosowania w biosensorych oraz elektroanaliza.