کاربرد نانوساختارهای فلزی در حسگرهای الکتروشیمیایی

سه‌یران قادری

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور مرکز سقز، کردستان

چکیده

نانوتکنولوژی یک زمینه فناوری درحال ظهور است که پتانسیل بالایی در پیشرفت بشر دارد. نانومواد و نانوابزارهایی که با استفاده از تکنیک های نانوتکنولوژی ساخته و کنترل می شوند، خصوصیات و کارکردهای کاملاً جدید با پتانسیل زیاد در گستره وسیعی از کاربردها را نشان می دهند. از میان انواع نانومواد، نانوساختارهای فلزی با خصوصیات شیمیایی، مغناطیسی، نوری و الکتریکی جالب توجه، نه تنها برای کارهای علمی بنیادی بلکه همچنین برای تعداد زیادی از کاربردهای تکنولوژیکی مورد توجه قرار گرفته اند. روش های الکتروشیمیایی در مقایسه با سایر روش های تجزیه ای با داشتن مزایایی مانند حساسیت بالا، حد تشخیص پایین، ارزان بودن، سریع و ساده بودن روش های مناسبی برای اندازه گیری ترکیبات الکتروفعال هستند. باتوجه به اینکه از نانوساختارهای فلزی به طور گسترده ای در حسگرهای الکتروشیمیایی استفاده می شود، بنابراین آشنایی با کاربردهای مختلف حسگرهای الکتروشیمیایی مبتنی بر نانوساختارهای فلزی لازم به نظر می رسد.

کلمات کلیدی: نانوساختارهای فلزی، کاربردها، حسگرهای الکتروشیمیایی.

ایمیل نویسنده مسئول : seyranghaderi@gmail.com

۱- مقدمه

مزیت روش‌هاي الکتروشیمیایي به استفاده مناسب از الکترودهاي اصلاح‌شده است تا حساسیت و گزینش‌پذیري کارهاي تجزیه‌اي افزایش یابد. قبل از نیمه‌ي دهه ۱۹۷۰، الکتروشیمي محدود به الکترودهاي کربني، طلا، جیوه و پلاتین بود. موري و همکارانش استفاده از الکترودهاي اصلاح‌شده را شروع کردند [۱]. اولین الکترودهاي اصلاح‌شده در میانه دهه ۱۹۷۰ به کار برده شدند. استفاده از این الکترودها به سرعت گسترش پیدا کرد. تا امروز الکترودهاي اصلاح‌شده در زمینه‌هاي بسیاري مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، هم از جنبه‌هاي بنیادي (انتقال الکترون، انتقال جرم، نفوذ غشا و ...) و هم در زمینه‌هاي کاربردي شامل محافظت در برابر خوردگي، الکتروکاتالیز، الکتروکرومیک، فوتوالکتروشیمي، الکترونیک‌هاي مولکولي، بیوسنسورها و الکتروتجزیه [۲].

الکترود مي‌تواند به‌عنوان یک واکنش‌دهنده عمل کند، الکترون‌ها را به درون واکنش وارد کند (احیا) و یا الکترون بگیرد (اکسایش). اصلاح الکترود با ماده موردنظر باعث مي‌شود تا خصوصیت مطلوب از این ماده به الکترود داده شود. خصوصیت الکتروکاتالیزوري یکي از خصوصیات مهم موادي است که براي اصلاح الکترودها استفاده مي‌شود و در شیمي الکتروتجزیه‌اي اهمیت فراواني دارد. الکترودهاي اصلاح‌شده نه‌تنها حساس و گزینش‌پذیر هستند، بلکه همچنین سریع هستند و قابلیت استفاده مجدد در اندازه‌گیري‌هاي تجزیه‌اي را دارند [۳].

۲-کاربرد نانوساختارهای فلزی در حسگرهای الکتروشیمیایی

نانوساختارهای فلزی می‌توانند با بهره‌گیری از تکنیک‌های متنوعی مانند جذب فیزیکی، تشکیل پیوند کوالانسی، ترسیب الکتروشیمیایی و الکتروپلیمریزاسیون به عنوان عناصر الکتروکاتالیست بر سطح الکترود تثبیت شوند. خواص کاتالیتیکی نانوساختارهای فلزی، پتانسیل لازم برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی را کاهش می‌دهد و یا پاسخ الکتروشیمیایی موجود را به صورت قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. همچنین نانوساختارهای فلزی می‌توانند سیستم‌های برگشت‌ناپذیر در سطح الکترودهای تشکیل‌یافته از مواد توده‌ای را به سیستم‌های برگشت‌پذیر تبدیل کنند [۴]. اخیراً استفاده از سطوح حساس اصلاح‌شده با مولکول‌ها یا پلیمرهای عامل‌دار شده با نانوذرات برای توسعه طیف وسیعی از حسگرهای الکتروشیمیایی گسترش یافته است. این حسگرها توانایی‌های خاصی داشته و در زمینه های زیر کاربرد دارند.

۲-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی DNA مبتنی بر نانوساختارهای فلزی

تشخیص کم‌هزینه، سریع و ساده دئوکسی ریبونوکلئیک اسید[1] (DNA) برای مطالعه بسیاری از بیماری‌ها مفید است. الکتروشیمی مستقیم نوکلئیک اسیدهای[2] موجود در زنجیره DNA به علت فوق پتانسیل بالای موردنیاز آن‌ها، توسعه کمی یافته است. برخی روش‌ها برای اصلاح پاسخ الکتروشیمیایی با استفاده از نانولوله‌های کربنی گزارش شده است [۵]. اما روش‌های غیرمستقیم بر پایه الحاق معرف‌های الکتروفعال به DNA رشد

[1]- Deoxyribonucleic acid
[2]- Nucleic acid

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۰۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۲ تاریخ چاپ: ۹۶/۰۵/۳۰

چشمگیرتری داشته است. نانوذرات فلزی یا کمپلکس‌های عاملدار شده آن‌ها به علت خواص ویژه نوری و الکتریکی چشم‌انداز درخشانی برای حسگرهای الکتروشیمیایی فراهم می‌آورند. از سوی دیگر استفاده از نانوذرات با مساحت سطحی بالا امکان افزایش تثبیت DNA در سطح الکترود را فراهم می‌سازد. به علاوه به خاطر خواص ویژه نانوذرات از آن‌ها به عنوان عوامل فعال برای تقویت سیگنال‌های الکتریکی DNA استفاده می‌شود [۶-۷]. در مقایسه با عوامل فعال نشاندار موجود، نانوذرات پایدارتر و ارزان‌تر بوده و سینتیک پیوند سریعتر و حساسیت بالاتری دارند. نانوذرات مغناطیسی در گستره وسیعی از کاربردهای بیوالکترونیک مورد توجه قرار گرفته‌اند. اغلب نانوذرات مغناطیسی توسط بیومواد با اهداف خاص و گروه‌های عاملی ویژه پیوند زده میشوند. سهولت جداسازی آن‌ها و پیوندزنی سریع و پایدار بیومواد با آنالیت‌های موردنظر دلیل عمده توسعه کاربرد آن‌ها می‌باشد. معمولاً بعد از جداسازی مجموعه نانوذرات و بیومواده متصل به آنالیت، با استفاده از روش‌های آنالیزی اقدام به اندازه-گیری میشود [۸].

۲-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی پروتئین مبتنی بر نانوساختارهای فلزی

از آنجایی‌که DNA حاوی بیشترین اطلاعات ژنتیکی می‌باشد اغلب در کانون توجه پژوهشگران است. پروتئین‌ها که بیان مولکولی این اطلاعات ژنتیکی هستند، نه‌تنها مسئول هدایت متابولیسم سلولی‌اند بلکه عهده‌دار بسیاری از وظایف بیولوژیکی نیز هستند. استفاده از نانوساختارهای فلزی در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی پروتئین در دو بخش ردیابی مستقیم و غیرمستقیم طبقه‌بندی می‌شود. از حدود سال ۱۹۷۰ میلادی گروه کوچکی از پروتئین‌ها که دارای یک مرکز فلزی با فعالیت ردوکس برگشت پذیر (متالوپروتئین‌ها) بودند، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفتند. امروزه یک گروه از پژوهشگران روی پروتئین‌های بدون مرکز فعال فلزی مطالعه می‌کنند که برحسب ساختار اسیدهای آمینه آن‌ها، دارای فعالیت الکتروشیمیایی هستند. پروتئین‌ها، مولکولهای بسیار بزرگی هستند که پاسخ الکتروشیمیایی حاصل از ردیابی مستقیم آنها بسیار اندک است. جهت تقویت این پاسخ‌های الکتروشیمیایی کارهای پژوهشی جدیدی بر پایه استفاده از نانوساختارهای فلزی انجام گرفته است. در حالت ردیابی غیرمستقیم پروتئین‌ها، اساس کار برپایه ردیابی آنتی‌بادی‌ها استوار است [۹-۱۰]. در این زمینه از نانوذرات مغناطیسی نیز استفاده شده است [۱۱]. علیرغم کاربرد نانوساختارهای فلزی در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی پروتئین، عمده کاربردهای این مواد در ساخت حسگرهای آنزیمی است. آنزیم‌ها، مولکول‌های بزرگ و حجیمی هستند که مرکز فلزی ردوکس آن‌ها توسط پیکره آنزیم پوشیده شده است و این مرکز ردوکس از سطح الکترود دور است. علاوه براین، ضریب انتشار اندک و غیرفعال شدن آنزیم جذب‌شده بر سطح الکترود باعث می‌شود تا نقش ویژه نانوساختارهای فلزی در اتصال الکتریکی و مبادله الکترون مابین سطح الکترود و آنزیم برجسته‌تر گردد. پایداری مطلوب و حساسیت بالا از ویژگی‌های نانوحسگرهای آنزیم می‌باشد. در یک سری از کارهای پژوهشی نشان داده شده است که برخی آنزیم‌ها فعالیت آنزیمی و شیمیایی خود را زمانی‌که بر روی نانوذرات طلا تثبیت می‌شوند، حفظ می‌کنند. داده های آزمایشگاهی مبین این نکته هستند که مورفولوژی نانوساختارهای فلزی نقش کلیدی در الکتروشیمی پروتئین‌ها ایفا می‌کنند [۱۲-۱۳]. از دیگر زمینه‌های کاربرد نانوساختارهای فلزی در ساخت حسگرها، طراحی و ساخت فیلم نازک از نانوذرات فلزی و آنزیم می‌باشد که به صورت لایه به لایه بر سطح الکترود نشانده می‌شوند. در این حالت محیط مناسبی اطراف آنزیم جهت مبادله الکترون ایجاد می‌گردد. گزارش شده است که هموگلوبین، میوگلوبین و سیتوکروم C در تماس با نانوذرات پاسخ الکتروشیمیایی برجسته ای از خود نشان می دهند [۱۴-۱۵].

۲-۳- حسگرهای الکتروشیمیایی ترکیبات آلی مبتنی بر نانوساختارهای فلزی

اندازه‌گیری ترکیبات آلی به علت کاربرد گسترده آن‌ها در زمینه های مختلف مانند بیولوژی، شیمی، صنایع غذایی، علوم پزشکی و علوم زیست محیطی حائز اهمیت است. ترکیبات بیولوژیکی و بیوشیمیایی نظیر دوپامین، استامینوفن، آسکوربیک‌اسید، اوریک اسید، اپی نفرین و نوراپی نفرین نقش بسزایی در سلامت افراد دارند. از جمله مسائل مطرح در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، بحث مزاحمت سایر ترکیبات روی اندازه‌گیری ترکیبات آلی مذکور می‌باشد. عمدتاً روی الکترودهای برهنه و الکترودهای کربنی پیک‌های حاصله از ولتامتری این ترکیبات همپوشانی دارند، لذا جداسازی این پیک‌ها، رفع مزاحمت و افزایش برگزیدگی روش از جمله مطالب بسیار مهم در الکتروشیمی تجزیه‌ای این ترکیبات هستند. در این راستا، استفاده از نانوساختارهای فلزی جهت حصول انتخابگری مطلوب به علت خاصیت الکتروکاتالیتیکی و زیست سازگاری بالای آنها مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۱۶-۱۷]. علاوه بر کاربرد نانوساختارهای فلزی در بهبود انتخابگری و اندازه‌گیری ترکیبات آلی، این مواد در سیستم های پیل سوختی نیز کاربرد دارند. اکسایش متانول به عنوان یک ترکیب آلی روی بسترهای ساخته‌شده از نانوساختارهای فلزی، مورد توجه پژوهشگران می‌باشد [۱۸]. مسئله مهم در این مطالعات وجود گونه‌های حدواسط مانند CO است که با جذب روی سطح کاتالیست مانع ادامه واکنش اکسایش می‌شود. نانوساختارهای فلزی با داشتن خاصیت کاتالیتیکی ویژه از جمله مهمترین انتخاب ها برای اکسایش متانول در سیستم‌های پیل سوختی هستند.

۲-۴- حسگرهای الکتروشیمیایی ترکیبات معدنی مبتنی بر نانوساختارهای فلزی

اندازه‌گیری مقدار فلزات سنگین به علت اثرات سمی آن‌ها بر گیاهان و انسان‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برخی پژوهش‌ها نشان داده است که وجود طولانی مدت مقادیر کم یون‌های فلزات سنگین احتمال ابتلا به سرطان را افزایش می‌دهد. روش‌های الکتروشیمیایی مبتنی بر عاری سازی، اندازه‌گیری سریع و بسیار حساس یون‌های فلزات سنگین را امکان‌پذیر می‌سازد. در

گذشته برای رسیدن به این هدف از الکترودهای جیوه‌ای استفاده می‌شد اما امروزه استفاده از الکترودهای اصلاح‌شده با نانوساختارهای فلزی مورد توجه قرار گرفته است [۱۹-۲۰]. در این راستا، تاثیرات متقابل ویژه بین یون‌های آنالیت و گروه‌های عاملی واقع بر مولکول‌های آلی تثبیت‌شده بر نانوذرات فلزی موجود در سطح الکترود حساسیت و برگزیدگی روش را افزایش می‌دهد. اندازه‌گیری مستقیم فلزات سنگین در نمونه‌های بیولوژیکی به علت اثرات ماتریکس و غیرفعال شدن سطح الکترود، عملاً غیرممکن است. اخیراً حسگری مبتنی بر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن که با دی مرکاپتوسوکسینیک اسید عامل‌دار شده بود، برای اندازه‌گیری مستقیم و حساس آثار سرب در ادرار گزارش شده است [۲۱]. برای این منظور نانوذرات عامل‌دار شده در داخل نمونه پخش شده و یون فلزی آنالیت توسط گروه‌های عاملی متصل به نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن جمع‌آوری می‌گردد. سپس نانوذرات عاملدار شده متصل به یون آنالیت توسط الکترود مغناطیسی جمع‌آوری شده و یون‌های فلزی در محیط اسیدی با روش برهنه‌سازی اندازه‌گیری می‌شوند.

۲-۵- حسگرهای الکتروشیمیایی ترکیبات گازی مبتنی بر نانوساختارهای فلزی

توجه روز افزون جهانی به مسئله آلودگی هوا در محیط زیست، محیط‌های صنعتی و مواجه با گازهای سمی، اهمیت کنترل غلظت آنها را دوچندان کرده است. حسگرهای الکتروشیمیایی ترکیبات گازی یک ابزار مناسب برای این هدف می‌باشند، چون در آنها سیگنال‌های الکتریکی قابل پردازش مستقیماً بدست می‌آید. طراحی حسگرهای الکتروشیمیایی که در آنها آنالیت به فرم گازی در تماس مستقیم با کاتالیست جامد قرار می‌گیرد با چالش هایی روبرو است زیرا استفاده از یک الکترولیت مایع در آنها ضروری است. از طرف دیگر تلاش در جهت مینیاتوریزه کردن این حسگرها با استفاده از نانوساختارهای فلزی رو به گسترش است [۲۲].

۲-۶- حسگرهای الکتروشیمیایی مورد استفاده در نانوپزشکی مبتنی بر نانوساختارهای فلزی

نانوپزشکی، کاربرد نانوتکنولوژی در پزشکی است. دستیابی به نانوپزشکی از طریق استفاده از مواد نانوساختار در اهداف کلینیکی و کاربردهای پیشرفته در نانوتکنولوژی مولکولی میسر خواهد بود. استفاده‌های جاری پزشکی از زیست حسگرها عموماً حول محور قابلیت کاربرد زیست حسگرها در تشخیص سلول‌های ویژه و با قرار دادن آن‌ها در نقاط خاصی از بدن می‌باشد. با اندازه‌گیری‌هایی در خصوص تغییر حجم، غلظت مواد حیاتی، جابجائی سلولی، فشار، دما و سایر علائم حیاتی، زیست حسگرها قابلیت تشخیص سلول‌های متفاوت از بقیه سلول‌ها یا به عبارتی سلول‌های سرطانی را خواهند داشت که در نتیجه با آزادسازی موضعی دارو در محل موردنظر، امکان درمان یا از بین بردن سلول‌های سرطانی بدون آسیب به سایر سلول‌های بدن امکان پذیر خواهد بود [۲۳-۲۴]. اخیراً استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده از پلی‌اتیلن ایمین جهت ردیابی ویروس با هدف افزایش حساسیت مورد استفاده قرار گرفته است. در این روش با پخش مجموعه مذکور در داخل نمونه و جذب ویروس ها بر سطح واکنشگر و با جمع‌آوری نانوذرات عامل دارشده متصل به ویروس توسط الکترودهای مغناطیسی با روش‌های آنالیزی، ویروس جمع آوری‌شده اندازه‌گیری می‌شود [۲۵]. ردیابی باکتری‌های بیماری‌زا جهت اطمینان از سلامت محصولات در صنایع غذایی، کنترل آب آشامیدنی و خاک و مبارزه با بیوتروریسم[3] دارای اهمیت می‌باشد [۲۶].

۷- منابع

[1] R.W, Murray, A.G. Ewing, R.A. Durst, Anal. Chem., 59 (1987) 379 A.

[2] S. Beng Khoo, S. Guo, Rapidly renewable and reproducible electropolymerized surface at a monomer modified carbon paste electrode, J. Electroanal. Chem., 465 (1999) 102-113.

[3] J.-M. Zen, A.S. Kumar, D.-M. Tsai, Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry, Electroanalysis, 15 (2003) 1073-1087.

[4] E. Kalz, I. Willner, J. wang, Electroanalytical and Bioelectroanalytical Systems Based on Metal and Semiconductor Nanoparticles, Electroanalysis, 16 (2004) 1-2.

[5] K.B. Wu, J.J. Fei, W. Bai, S.S. Hu, Direct electrochemistry of DNA, guanine and adenine at a nanostructured film-modified electrode, *Anal. Bioanal. Chem*., 376 (2003) 205- 209.

[6] J. Wang, R. Polsky, D. Xu, Silver enhanced colloidal gold electrochemical stripping detection of DNA hybridization, Langmuir, 17 (2001) 5739- 5741.

[7] J. Zhng, S.P. Song, L.H. Wang, D. Pan, C.H. Fan, A gold nanoparticles based Choronoculometric DNA sensor for amplified detection of DNA. Nature Protocols, 11 (2006) 2888- 2895.

[8] N.N. Zhu, A.P. Zhang, P.G. He, Y.Z. Fang, DNA hybridization at magnetic nanoparticles with electrochemical stripping detection. *Electroanalysis*, 16 (2004) 1925- 1630.

[9] C.C. Lin, L.C. Chen, C.H. Huang, C.C. Ding, H.C. Chang, Development of multi-functionalized gold nanoparticles with electrochemical-based immunoassay for protein detection. J. Electroanal. Chem., 619-620 (2008) 39- 45.

[10] L.Y. Zhang, Y. Liu, T. Chen, Label-free

[3]- Bioterrorism

Leong, P. Chen, Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions, Electrochim. Acta, 172 (2015) 7-11.

[20] P. Niu, C. Fernández-Sánchez, M. Gich, C. Ayora, A. Roig, Electroanalytical Assessment of Heavy Metals in Waters with Bismuth Nanoparticle-Porous Carbon Paste Electrodes, Electrochim. Acta, 165 (2015) 155-161.

[21] W. Yantasee, K. Hongsirikarn, C.L. Warner, D.Choi, T. Sangvanich, M.B. Toloczko, M.G. Warner, G.E. Fryxell, R.S. Addleman, C. Timchalk, Direct detection of Pb in urine and Cd, Pb, Cu, and Ag in natural waters using electrochemical sensors immobilized with DMSA functionalized magnetic nanoparticles, Analyst, 133 (2008) 348-55.

[22] S. Naama , T. Hadjersi, A. Keffous, G. Nezzal, CO_2 gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles, Mater. Sci. Semicond. Processi., 38 (2015), 367-372.

[23] R. Raghav, S. Srivastava, Core–shell gold–silver nanoparticles based impedimetric immunosensor for cancer antigen CA125, *Sens. Actuators*, *B*, 220 (2015) 557- 564.

[24] F. Lu, T.L. Doane, Jun-Jie Zhu, C. Burda, Gold nanoparticles for diagnostic sensing and therapy, Inorg. Chim. Acta., 393 (2012) 142-153.

[25] E. Uchida, M. Kogi, T. Oshizawa, B. Furuta , K. Satoh, A. Iwata, M. Murata, M. Hikata, T. Yamaguchi, Optimization of the virus concentration method using polyethyleneimine-conjugated magnetic beads and its application to the detection of human hepatitis A, B and C viruses, J. Virol. Methods. 143 (2007) 95-103.

[26] S. Gurunathan, Biologically synthesized silver nanoparticles enhances antibiotic activity against Gram-negative bacteria, J. Ind. Eng. Chem., 29 (2015) 217–226.

amperometric immunosensor based on antibody immobilized on a positively charged gold nanoparticle L-cysteine modified gold electrode. Microchem. Acta, 164 (2008) 161-166.

[11] D.P. Tang, R. Yuan, Y.Q. Chai, Magnetic core-shell Fe3O4@Agnanoparticles coated carbon paste interface for studies of carcinoembryonic antigen in clinical immunoassay, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 11640-11646.

[12] J.T. Holland, C. Lau, S. Brozik, P. Atanassov, S. Banta, Engineering of Glucose Oxidase for Direct Electron Transfer via Site-Specific Gold Nanoparticle Conjugation, J. Am. Chem. Soc., 133 (2011), 19262-19265.

[13] F. Mavre´, M. Bontemps, S. Ammar-Merah, D. Marchal, B. Limoges, Electrode Surface Confinement of Self-Assembled Enzyme Aggregates Using Magnetic Nanoparticles and Its Application in Bioelectrocatalysis, Anal. Chem., 79 (2007) 187-194.

[14] L. Xie, Y. Xu, X. Cao, Hydrogen peroxide biosensor based on hemoglobin immobilized at graphene, flower-like zinc oxide, and gold nanoparticles nanocomposite modified glassy carbon electrode, Colloids Surf. B, 107 (2013) 245-250.

[15] S. Lata, B. Batra, N. Karwasra, C.S. Pundir, An amperometric H_2O_2 biosensor based on cytochrome C immobilized onto nickel oxide nanoparticles/ carboxylated multi walled carbon nanotubes/polyaniline modified gold electrode, Process Biochem., 47 (2012) 992-998.

[16] W. Chu, Q. Zhou, S. Li, W. Zhao, N. Li, J. Zheng, Oxidation and sensing of ascorbic acid and dopamine on self-assembled gold nanoparticles incorporated within polyaniline film, Appl. Surf. Sci., 353 (2015) 425-432.

[17] M. Mazloum-Ardakani, H. Beitollahi, M.K Amini, F. Mirkhalaf, M. Abdollahi-Alibeik, New strategy for simultaneous and selective voltammetric determination of norepinephrine, acetaminophen and folic acid using ZrO_2 nanoparticles-modified carbon paste electrode, *Sens. Actuators*, *B*, 151 (2010) 243-249.

[18] C. Hu, X. Wang, Highly dispersed palladium nanoparticles on commercial carbon black with significantly high electro-catalytic activity for methanol and ethanol oxidation, Int. J. Hydrogen Energy, 40 (2015) 1-10.

[19] S.L. Ting, S.J. Ee, A. Ananthanarayanan, K.C.