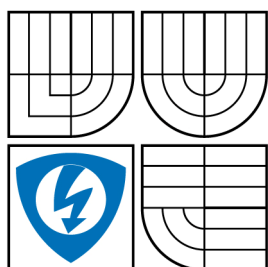


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# OPTIMALIZACE ELEKTROD TLUSTOVRSTVÝCH SENZORŮ

ELECTRODES OPTIMIZATION OF THICK-FILM SENSORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN KŘIVKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAN PRÁŠEK, Ph.D.

BRNO 2008



# LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

## 1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Jan Křivka  
Bytem: Horní Radechová, Horní Radechová 49, 549 46  
Narozen/a (datum a místo): 12. 4. 1984, Náchod

(dále jen „autor“)

a

## 2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00, Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

## Čl. 1

### Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
  - diplomová práce
  - bakalářská práce
  - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Optimalizace elektrod tlustovrstvých senzorů

Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Ústav: Ústav mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP: .....

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v\*:

- tištěné formě – počet exemplářů 2
- elektronické formě – počet exemplářů 2

---

\* hodící se zaškrtněte

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

## **Článek 2**

### **Udělení licenčního oprávnění**

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
  - ihned po uzavření této smlouvy
  - 1 rok po uzavření této smlouvy
  - 3 roky po uzavření této smlouvy
  - 5 let po uzavření této smlouvy
  - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

## **Článek 3**

### **Závěrečná ustanovení**

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 26. 5. 2008

Nabyvatel

Autor

## Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá optimalizací elektrod tlustovrstvých senzorů. Cílem je nalezení vhodného návrhu elektrod pro co nejlepší a reprodukovatelnou proudovou odezvu tlustovrstvých senzorů. V práci jsou uvedeny metody pro stanovení koncentrace látek v analytických roztocích a elektrody, které jsou elektrochemických analýzách běžně využívány. Dále je zde uvedeno využití tlustovrstvé technologie pro realizaci tlustovrstvých elektrochemických senzorů. Praktická část práce se zabývá charakterizací tlustovrstvých elektrod a jejich optimalizací pro jejich využití jako elektrod tlustovrstvých senzorů. Na základě optimalizace elektrod byl navržen tlustovrstvý elektrochemický senzor, jehož topografické schéma je uvedeno v závěru práce.

## Abstract:

This work deals with thick-film sensor's electrodes optimization. The main goal of this work is to find suitable design of the electrodes for the best and reproducible current response of thick-film sensors. Methods for detection of species that are dissolved in aqueous solutions and electrodes that are commonly used for electrochemical analysis are mentioned in the theoretical part of this work. Furthermore the utilization of thick film technology for thick-film electrochemical sensors production is mentioned here. The practical part of this work deals with characterization and optimization of thick-film electrodes for their utilization as the electrodes of thick-film sensors. On the base of electrodes optimization the thick-film sensor was designed. Its topographic scheme is shown at the end of the thesis.

## Klíčová slova:

Voltametrie, elektroda, tlustovrstvý senzor, optimalizace

## Keywords:

Voltammetry, electrode, thick-film sensor, optimization

## Bibliografická citace díla:

KŘIVKA, J. *Optimalizace elektrod tlustovrstvých senzorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 64 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.

## Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26. 5. 2008

.....

## Poděkování:

Děkuji pedagogickému vedoucímu a zároveň vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Práškoví, Ph.D. z Ústavu mikroelektroniky za veškerou pomoc při řešení a vypracování této diplomové práce.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Polarografie, voltametrie</b> .....	<b>9</b>
2.1	Klasická polarografie .....	9
2.2	Cyklická voltametrie .....	10
2.3	Diferenční pulzní voltametrie.....	12
2.4	Rozpouštěcí voltametrie .....	13
<b>3</b>	<b>Elektrody používané v elektrochemii</b> .....	<b>14</b>
3.1	Elektrody I. druhu .....	15
3.2	Elektrody II. druhu .....	16
<b>4</b>	<b>Tlusté vrstvy</b> .....	<b>20</b>
4.1	Využití tlustovrstvé technologie.....	20
4.2	Dělení past pro tlustovrstvou technologii.....	20
4.3	Složení past .....	21
4.4	Nanášení tlustých vrstev.....	21
4.5	Výpal tlustých vrstev .....	23
<b>5</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>24</b>
5.1	Výroba elektrod.....	24
5.2	Příprava základního roztoku.....	26
5.3	Nastavení parametrů metody.....	27
5.4	Určení plochy aktivní části elektrody.....	28
5.5	Měřicí aparatura .....	29
5.6	Vyhodnocení měření .....	31
5.7	Vliv plochy elektrod na výslednou proudovou odezvu.....	31
5.7.1	Vliv plochy pracovní elektrody na výslednou proudovou odezvu.....	31
5.7.2	Vliv plochy pomocné elektrody na výslednou proudovou odezvu .....	36
5.7.3	Vliv plochy referenční elektrody na výslednou proudovou odezvu .....	39
5.8	Vliv materiálu referenční elektrody na výslednou proudovou odezvu .....	46
5.8.1	Ověření vlastností komerčních TLV Ag/AgCl past.....	47
5.8.2	Ověření vlastností Ag/AgCl referenčních elektrod vytvořených elektrochemicky.....	50
5.8.3	Vliv polohy elektrod.....	55
<b>6</b>	<b>Měření porovnávací odezvy komerčně dostupných referenčních elektrod</b> .....	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Návrh optimalizovaného TLV elektrochemického senzoru</b> .....	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>60</b>
<b>9</b>	<b>Seznam použité literatury</b> .....	<b>62</b>

# 1 Úvod

V řadě odvětví lidské činnosti se v dnešní době setkáváme s nutností detekovat, popřípadě stanovit koncentraci určité látky z různých roztoků. Jedná se například o detekci těžkých kovů v pitné vodě a s tím související určování hygienických limitů, případně pak o provádění rozborů biologických vzorků. Další uplatnění je v zemědělství pro stanovení pesticidů, v lékařství pro stanovení léčiv, v průmyslu pro stanovení barviv, výbušnin atd.

Mezi první analytické metody umožňující tyto rozborů patřila polarografie, která je schopna stanovit různé organické sloučeniny v koncentracích  $10^{-3}$  až  $10^{-5}$  mol  $l^{-1}$  [1]. Postupem času stále vyšší nároky kladené především na co nejnižší mez detekce daly vzniknout odvozeným technikám jakými jsou například diferenční pulzní polarografie, diferenční pulzní voltametrie či adsorpční rozpouštěcí voltametrie. Analýzy různých organických látek tak lze provádět pomocí jediného přístroje a s nižšími náklady než při dnes používaných spektrometrických či chromatografických metodách. Pomocí elektrochemických analytických metod lze stanovit větší počet sloučenin pokud se dostatečně liší jejich půlvalnové potenciály, které jsou pro danou sloučeninu charakteristické [1].

Je zřejmé, že tyto analytické metody mají ve světě vědy své postavení a otázkou je, jak lze tyto metody (a zejména zařízení, které s nimi souvisejí) zdokonalit, aby se dosáhlo co nejnižšího limitu detekce různých stanovovaných látek. Jednou z možných cest pro zvyšování limitu detekce je nalezení vhodného materiálu pro konstrukci elektrod mikrosenzorů. Druhou možností je nalezení vhodného elektrochemického uspořádání, které s využitím těchto senzorů dokáže reprodukovatelně a spolehlivě zvýšit jejich proudovou odezvu a tím zvýšit citlivost a limit detekce. Třetí možností je optimalizace samotných elektrod mikrosenzorů (co se týká struktury povrchu, velikosti plochy použitých elektrod...). Tato práce se zabývá třetí z možností, tedy optimalizací elektrod použitých senzorů. Cílem práce je nalezení vhodného materiálu a optimalizace plochy elektrod pro spolehlivá a reprodukovatelná měření s tlustovrstvými amperometrickými senzory.

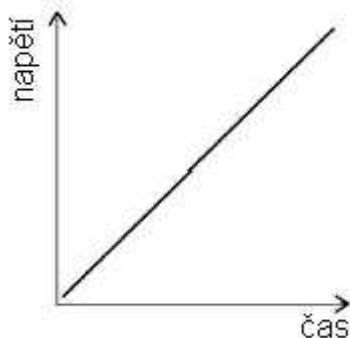
## 2 Polarografie, voltametrie

Polarografie je elektrochemická metoda, sloužící k určování výskytu a koncentrace látek v roztoku – tedy k chemické analýze. V roce 1922 ji objevil akademik Jaroslav Heyrovský a v roce 1959 dostal za tuto metodu Nobelovu cenu.

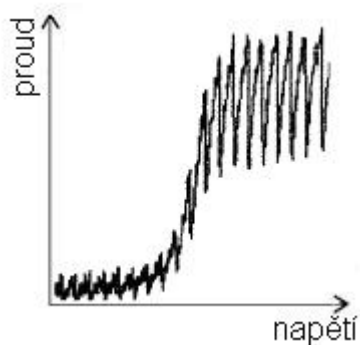
Při polarografii se plocha elektrody v průběhu měření významně mění. Naopak při použití elektrod s neměnným povrchem mluvíme o voltametii [2].

### 2.1 Klasická polarografie

Metoda využívá koncentrační polarizace elektrod elektrickým proudem, jehož velikost odpovídá kvalitativnímu složení roztoku a je v závislosti na vloženém potenciálu úměrná kvantitativnímu složení roztoku. Velikost proudu se sleduje v závislosti na napětí, které je vkládáno mezi dvě elektrody vložené do roztoku elektrolytu. Jedna z elektrod je pracovní (používá se kapková rtuťová elektroda DME) druhá elektroda je referenční. Mezi obě elektrody je často umístěna ještě třetí tzv. pomocná elektroda. Ta má za úkol chránit měřicí systém v případě neočekávaných velkých napětíových (proudových) změn (hlavně slouží k potlačení standardního potenciálu referenční elektrody). Výsledkem měření závislosti proudu na napětí jsou tzv. polarografické (voltametrické) vlny, přičemž výška této vlny (limitní proud  $i$ ) je úměrná koncentraci sledované složky vzorku (depolarizátoru) a potenciál v polovině její výšky (tzv. půlvlnový potenciál  $E_{1/2}$ ) odpovídá typu depolarizátoru. Na obr. 2.1 je uveden průběh přikládání napětí. Na obr. 2.2 je znázorněna příslušná proudová odezva.



Obr. 2.1: Tvar přikládání napětí u klasické polarografie[2]

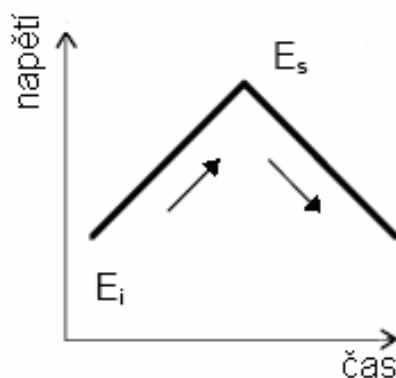


Obr. 2.2: Průběh odezvy I-E u klasické polarografie[2]

Tato klasická polarografie umožňuje vzhledem k velkému vlivu nabíjecího proudu stanovit koncentrace látek s limitem detekce okolo  $10^{-4}$  mol  $l^{-1}$ , což je limit pro velkou část analytických aplikací nedostatečný [3].

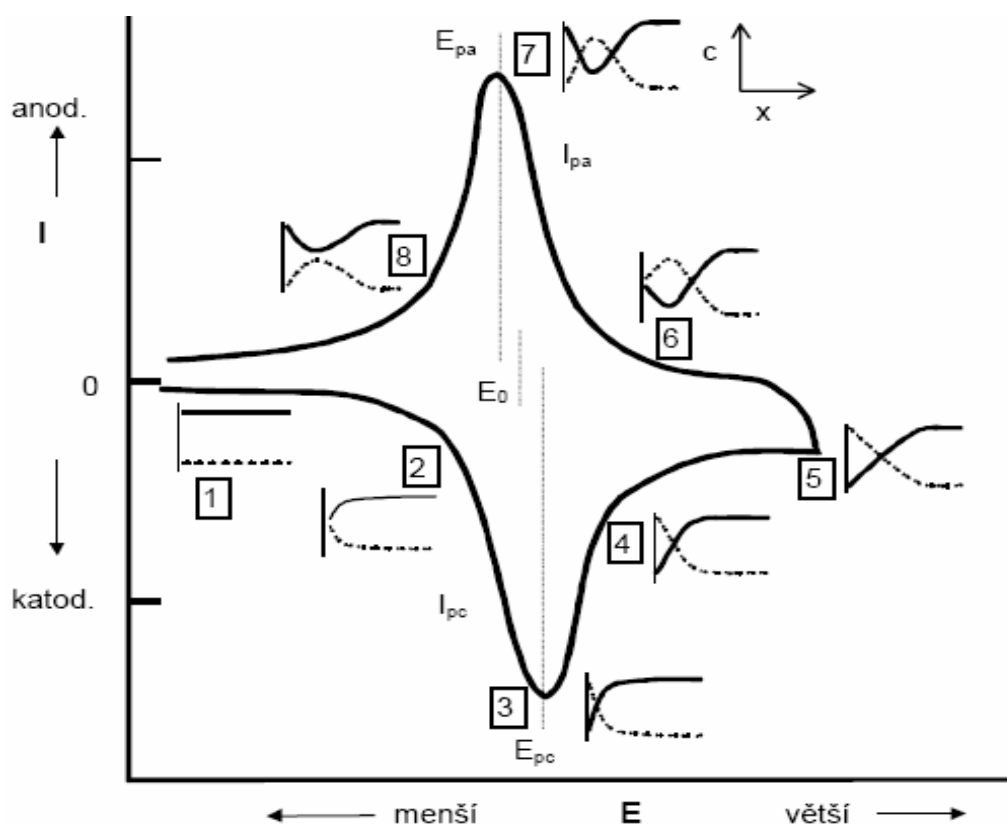
## 2.2 Cyklická voltametrie

Při této metodě se měří proud procházející stacionární elektrodou v závislosti na napětí na tuto elektrodu vloženém. Vkládané napětí se v případě cyklické voltametrie mění lineárně s časem, přičemž po dosažení určité hodnoty potenciálu se jeho hodnota vrací opět na výchozí úroveň (obr. 2.3). Tomu odpovídá i výsledný záznam - cyklický voltamogram má dvě větve - anodickou a katodickou (anodická se zaznamenává při růstu potenciálu do kladných hodnot, katodická při jeho poklesu do záporných hodnot). Z polohy píků (díky nestacionární difúzi nedochází k ustavení limitní hodnoty difúzního proudu) a proudů v píků lze jednak charakterizovat elektrochemicky přeměňovanou látku a hlavně studovat samotný elektrodový děj. Proto je cyklická voltametrie základní metodou studia mechanismů elektrodových reakcí [4].



Obr. 2.3: Průběh napětí při cyklické voltametii [5]

Na obr. 2.4 je uveden modelový voltamogram a jeho rozbor.



Obr. 2.4: Ukázka voltamogramu [5]

Mimo základní voltametrické křivky jsou uvedeny také koncentrační profily (1 až 8) v blízkosti povrchu elektrody pro oxidovanou (plná čára) a redukovanou (přerušovaná čára) formu sledovaného redoxního páru.

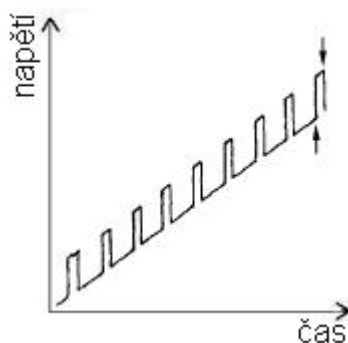
Popis úseků grafu:

1. neprobíhá žádný děj (výchozí potenciál se volí tak, aby tekla minimální proud a neprobíhal žádný redoxní děj)
2. začíná probíhat redukční děj, proud narůstá a oxidovaná forma se postupně spotřebovává
3. maximum proudu  $I_{pc}$  při charakteristickém potenciálu  $E_{pc}$ , oxidovaná forma před elektrodou je spotřebována
4. pokles proudu – málo látky k dispozici pro redukci
5. mění se směr potenciálu, ale redukční děj ještě stále pokračuje
6. nárůst potenciálu působí oxidaci redukované formy nahromaděné před elektrodou, objevuje se anodický proud, postupně narůstá
7. maximum anodického proudu  $I_{pa}$  při potenciálu  $E_{pa}$
8. pokles anodického proudu s vyčerpáváním redukované formy, návrat do výchozího stavu

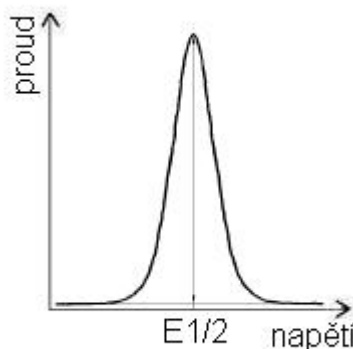
Aplikace cyklické voltametrie zahrnuje široké pole kvalitativního studia redoxních reakcí, plocha pod maximy je úměrná množství látek navázaných na povrchu elektrody. Detekční limit této metody se pohybuje kolem  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  [5].

## 2.3 Diferenční pulzní voltametrie

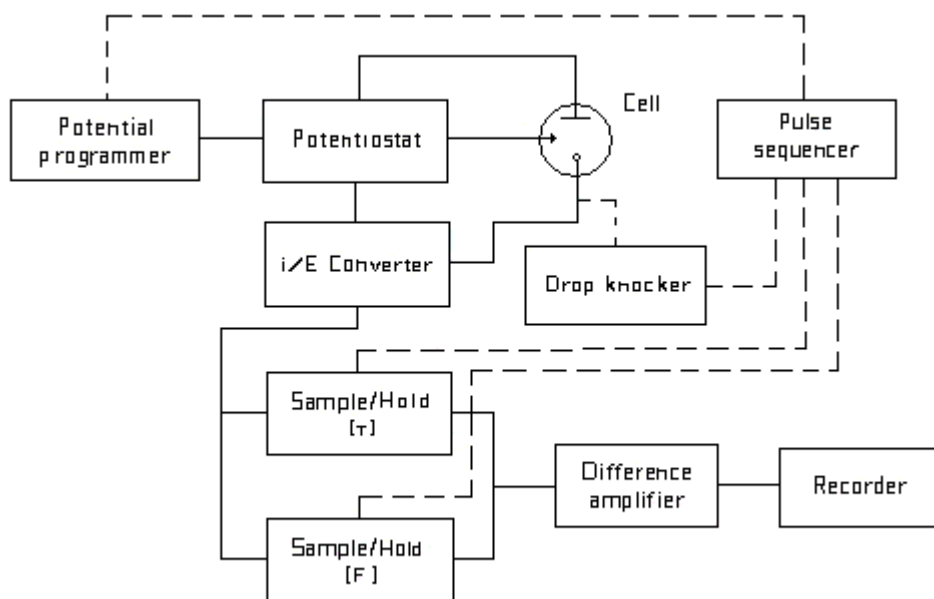
Při této metodě je využita rtuťová elektroda s konstantním povrchem (ne tedy rtuťová kapková elektroda jako v případě diferenční pulzní polarografie). Na elektrodu je vkládáno stejnosměrné napětí lineárně rostoucí s časem, na které se superponuje napěťový pulz. Registruje se pak rozdíl proudů před vložení pulzu a na konci pulzu. Závislost proudu na napětí má tvar tzv. píku s maximem poblíž  $E_{1/2}$ . To je způsobeno tím, že malá změna napětí na elektrodě způsobí výraznější změnu proudu pouze v okolí  $E_{1/2}$ , kde je polarografická vlna nejstrmější. Poloha píku na ose napětí charakterizuje druh depolarizátoru, výška (přesněji plocha píku) je úměrná koncentraci. Výhodou této techniky je zmenšení vlivu *kapacitního proudu* (ten se uplatňuje převážně u polarografických metod s kapající rtuťovou elektrodou, kde dochází k neustálé změně plochy vlivem obnovování povrchu elektrody). Metoda umožňuje stanovit koncentrace látek s limitem detekce okolo  $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ . Nepříznivý vliv má také *proud migrační*, který je způsoben pohybem iontů v roztoku vlivem elektrického pole (tj. napětí vloženého na elektrody). Jeho vliv je úměrný poměru koncentrace iontů depolarizátoru k celkové koncentraci všech iontů v roztoku. Aby byl tento poměr dostatečně nízký, je roztok obvykle tvořen vhodným elektrolytem [2]. Na obr. 2.5 je znázorněn tvar vstupního napětí, na obr. 2.6 průběh odezvy I-E a na obr. 2.7 je znázorněné zapojení pro diferenční pulzní voltametrii.



Obr. 2.5: Tvar vstupního napětí u diferenční pulzní voltametrie [2]



Obr. 2.6: Průběh odezvy I-E u diferenční pulzní voltametrie [2]



Obr. 2.7: Schéma uspořádání pro diferenční pulzní voltametrii [6]

## 2.4 Rozpouštěcí voltametrie

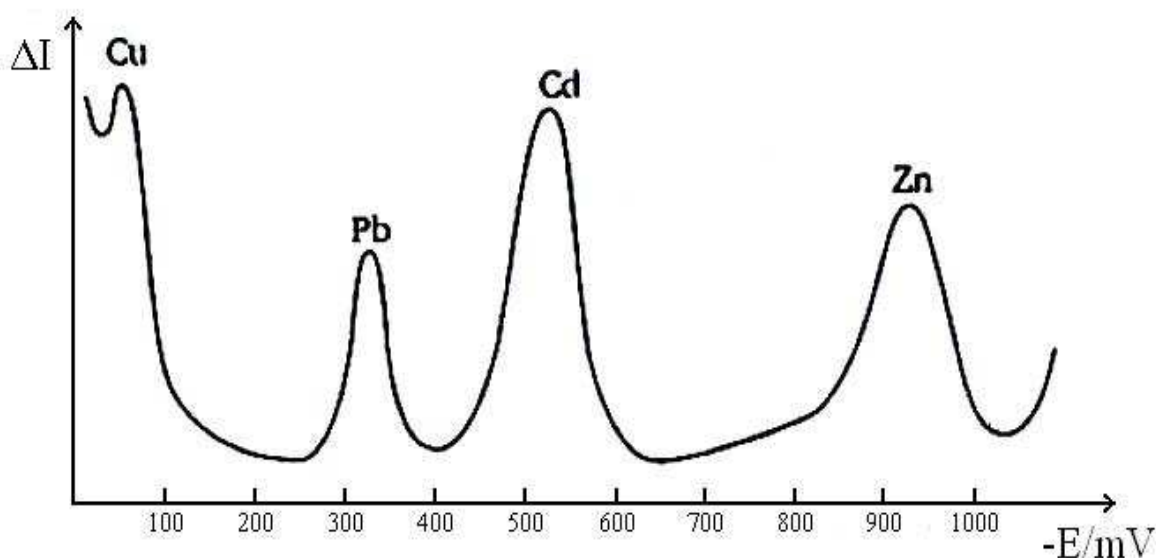
Rozpouštěcí (stripping) voltametrie je analytická metoda, u níž se využívá tzv. prekoncentračního kroku pro nahromadění stanovované látky z analyzovaného roztoku na pracovní elektrodě. Akumulace se obvykle provádí v roztocích za míchání, kdy se využívá velmi účinného konvektivního transportu analytu k elektrodě. V porovnání s běžnou difúzí v nemíchaných roztocích je konvekce spojena s průchodem značně vysokých proudů, a proto je nutné zařadit za prekoncentrační krok krátkou dobu klidu, umožňující pokles proudu na úroveň vhodnou pro voltmetrická měření (tj.  $<1\text{mA}$ ). Poté následuje rozpouštěcí (stripping) krok, během něhož se sleduje elektrochemické chování nahromaděné látky jako závislost proudu na vnucovaném potenciálu. Získané voltamogramy lze pak použít jak pro identifikaci, tak i ke stanovení jednotlivých složek ve vzorku.

Rozpouštěcí voltametrie probíhá ve třech krocích:

- Při elektrolytickém nahromadění se vylučují stanovované látky na elektrodě. Provádí se za míchání při konstantním potenciálu odpovídajícímu limitnímu proudu stanovované látky. Ionty se dostávají k povrchu elektrody konvektivní difúzí, proto je limitní proud podstatně vyšší než v nemíchaném roztoku. Nahromadění se nechá probíhat dobu, která závisí na obsahu stanovované složky v roztoku (řádově desítky sekund až minut).
- Míchání se vypne a proud rychle klesne na úroveň odpovídající stacionárnímu limitnímu difúznímu proudu. Dochází k nezbytnému ustálení roztoku.
- Elektrolytické rozpouštění nahromaděných produktů elektrolýzy se zahájí lineární změnou potenciálu a zaznamenává se rozpouštěcí polarografická vlna. Použijeme-li při tom

metodu diferenční pulzní polarografie, získáme jako polarogram soustavu píků, kde souřadnice vrcholů na ose potenciálu určuje kvalitu a plocha (výška) píků určuje kvantitu.

Na běžné rtuťové kapce se mohou vylučovat kovy, které tvoří amalgám (zinek, měď, olovo, kadmium, indium, bismut, cín a gálium). Jiné kovy mohou být koncentrovány na rtuťi absorpcí (nikl, kobalt, železo). Použití je možné nejen pro stanovení kovů, ale i některých organických látek a chalátů, které lze na elektrodě nahromadit při vhodném potenciálu rovněž absorpcí, nebo látek, které lze nahromadit anodicky za vzniku nerozpustných produktů (halogenidy a sulfidy rtuťné). Na obr. 2.8 je znázorněno stanovení Cu, Pb, Cd a Zn metodou diferenční pulzní rozpouštěcí voltametrie.

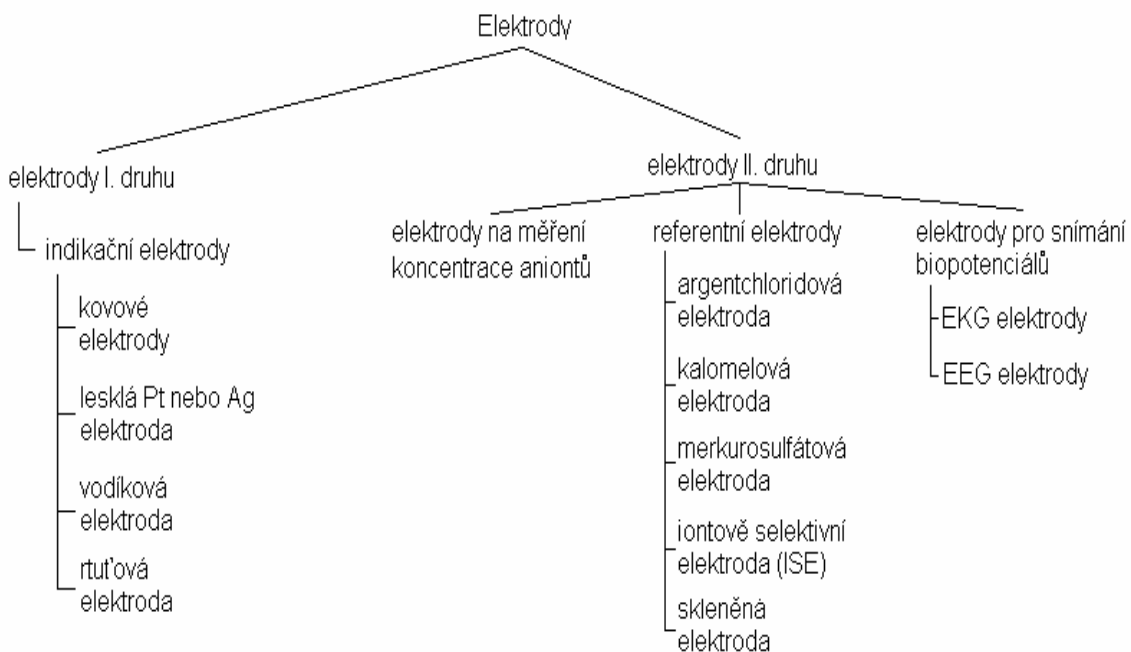


Obr. 2.8: Stanovení Cu, Pb, Cd a Zn metodou diferenční pulzní rozpouštěcí voltametrie podle[1]

Metoda je velmi citlivá – mezi elektrochemickými metodami vůbec nejcitlivější. Lze stanovit látky o koncentracích  $10^{-10}$  až  $10^{-11}$  mol l<sup>-1</sup> [1].

### 3 Elektrody používané v elektrochemii

Elektrodou se většinou rozumí určitá elektrochemická struktura, ze které vychází jeden vodič[7]. Přehled používaných elektrod je zobrazen na obr. 3.1.

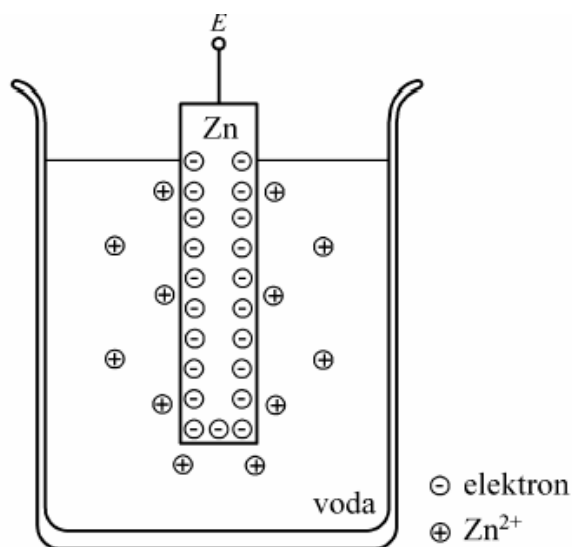


**Obr. 3.1: Rozdělení elektrod**

### 3.1 Elektrody I. druhu

Jsou elektrody, které svou strukturou patří mezi nejjednodušší. Tyto elektrody jsou tvořeny kovem ponořeným do roztoku svých iontů. Jejich nevýhodou je, že jsou ovlivnitelné redox potenciálem (tento potenciál  $E_{or}$  vyjadřuje velikost oxidační (nebo redukční) síly roztoku. Je způsoben přítomností oxidovaných a redukovaných složek v roztoku).

Tyto elektrody pracují na takovém principu, že se kov po ponoření do vody začne rozpouštět → začnou se z něho uvolňovat kationty kovu.



**Obr. 3.2: K principu elektrod I. druhu (Zn elektroda) [7]**

V praxi jsou elektrody I. druhu reprezentované kovovou elektrodou ponořenou do roztoku soli, jejíž kationt je iontem materiálu elektrody.

Používají se k měření koncentrace iontů, nebo jako součásti zdrojů elektrického proudu [7].

- **Kovové elektrody** – reagují reverzibilně na své ionty za vzniku definovaného potenciálu v závislosti na aktivitě kovového iontu [8].  
*Stříbrné kovové elektrody* – vlastní čidlo vyrobeno z čistého stříbra (99,99%). Jsou určeny ke stanovení chloridů, bromidů, jodidů, kyanidů, rhodanidů, kyanatanů a dalších iontů, tvořících stříbrné soli s malým produktem rozpustnosti. Vyrábí se jako stříbrná lístková elektroda, stříbrná roubíková elektroda, stříbrná disková elektroda, stříbrná kombinovaná elektroda [9].
- **Lesklá Pt nebo Ag elektroda (elektrody oxidačně-redukční(redoxní))** – pro měření elektrochemických parametrů roztoků. Tyto elektrody jsou tvořeny ušlechtilým kovem (platina, zlato) ponořeným do roztoku obsahujícího oxidovanou a redukovanou formu redoxního systému. Kov zde slouží pouze jako zprostředkovatel výměny elektronů mezi oběma formami redoxního systému a sám se chemických dějů neúčastní [1].
- **Vodíková elektroda (SHE)** – používá se jako univerzální vztažná elektroda s přesně definovaným potenciálem daným dohodou (při jednotkové aktivitě vodíkových iontů  $H^+$  v kyselině a tlaku plynného vodíku 1atm je  $E_{SHE} = 0V$ ). Základem je plíšek vyrobený z platiny, který je pokryt tzv. platinovou černí. Tato elektroda je ponořena do roztoku, v němž je aktivita vodíkových iontů jednotková (kyselina sírová nebo kyselina chlorovodíková). Povrch elektrody je navíc omýván bublinkami plynného vodíku o tlaku 1atm [7].
- **Rtuťová elektroda** – konstrukčně je tato elektroda obvykle tvořena zásobníkem rtuti, ke kterému je připojena kapilára, u jejíhož ústí visí kapka tvořící pracovní část elektrody. Pokud rtuť trvale odkapává jde o tzv. kapající rtuťovou kapkovou elektrodu DME. Její výhodou je průběžné obnovování povrchu, nevýhodou nepoužitelnost pro stripping techniky. Pokud je odkapávání rtuti řízeno např. ventilem a plocha kapky se v průběhu měření nemění, jedná se o tzv. statickou resp. visící rtuťovou kapkovou elektrodu SMDE/HMDE.

Výhodou rtuťových elektrod je vysoké vodíkové přepětí (tj. polarizovatelnost do katodické čili záporné oblasti), nevýhodou je omezená anodická polarizovatelnost a toxicita rtuti [7].

### 3.2 Elektrody II. druhu

Tyto elektrody nejsou ovlivnitelné redox potenciálem, protože nemají kov elektrody v přímém kontaktu s elektrolytem. Tento kov je potažen vrstvou špatně rozpustné soli, která styku kovu s roztokem brání.

Nejznámějším příkladem elektrod II. druhu jsou elektrody kalomelové a argentchloridové. Elektrody II. druhu se používají ve třech hlavních případech:

- a) **Elektrody na měření koncentrace aniontů** – napětí elektrody je závislé na aktivitě příslušných aniontů v roztoku.
- b) **Referentní elektrody** – je požadováno, aby jejich napětí bylo nezávislé na složení roztoku, do kterého jsou ponořeny.
- c) **Elektrody pro snímání biopotenciálů** – požadována nezávislost elektrodového potenciálu (stejně jako u elektrod referentních) na chemických změnách na povrchu pokožky pacienta. Například elektrody pro EKG nebo EEG.

Add a:

Konkrétní uspořádání může vypadat tak, že do roztoku o neznámé aktivitě je ponořen stříbrný drát s vrstvou AgCl na povrchu. Jako druhá elektroda musí být použita elektroda jejíž napětí je naopak nezávislé na složení roztoku (např. SHE nebo tzv. referentní argentchloridová elektroda).

Add b:

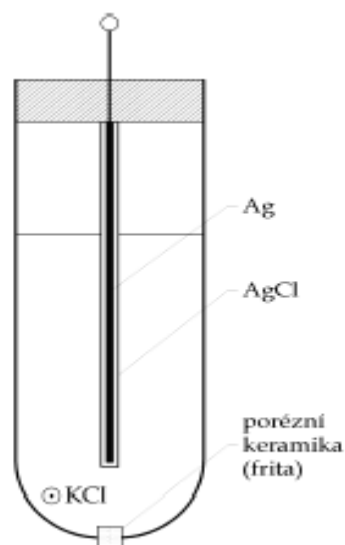
Používají se argentchloridové, kalomelové, merkurosulfátové elektrody, které mají velkou aktivní plochu, takže jejich potenciál je téměř konstantní i při vyšších hodnotách polarografických proudů, a které jsou odděleny membránou od elektrolyzovaného roztoku. Jako membrány se používají skleněné frity[10].

Vnitřní elektrolyt referentní argentchloridové elektrody je uzavřen ve skleněné trubici, která je dole zakončena porézní keramikou zatavenou do pláště elektrody. Tato keramika obsahuje miniaturní kanálky, kterými se mohou ionty pohybovat a tím vést elektrický proud (jsou však natolik malé, že nedochází k výtoku elektrolytu z elektrody nebo vtoku roztoku dovnitř).

Výroba těchto elektrod není příliš složitá. V první řadě je nutné použít ryzí stříbro (malý obsah dalších kovů a nečistot). Dále závisí vlastnosti elektrody na vlastnostech AgCl vrstvy. Je-li tato vrstva příliš tenká, je potenciál elektrody méně stabilní naopak při velkých tloušťkách zase vzrůstá odpor elektrody a může snadno docházet k odlupování vrstvy AgCl od stříbra.

#### *Ag – AgCl (argentchloridová) elektroda*

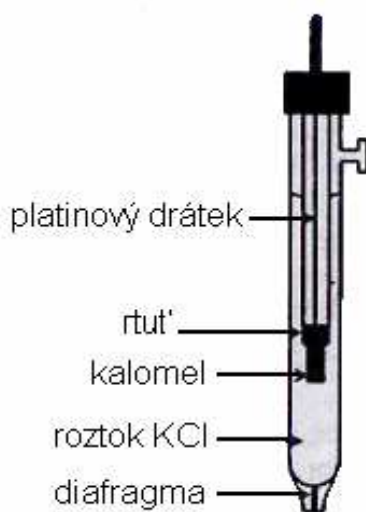
Chloridová vrstva se na stříbru nejlépe vyrábí elektrolyticky (pro kvalitní vrstvu by měla být plošná hustota prošlého náboje 100–500 mA s cm<sup>-1</sup> a proudová hustota 5–15 mA cm<sup>-2</sup>[7]).



**Obr. 3.3: Referentní argenchloridová elektroda[7]**

#### *Kalomelová elektroda*

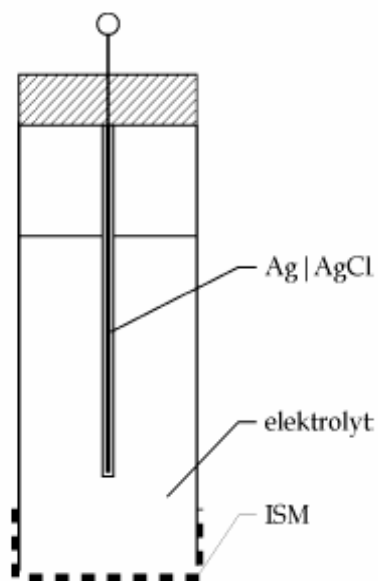
Obvykle se používá nasycená kalomelová elektroda (SCE), protože se difúzí jen málo mění koncentrace vnitřního elektrolytu a elektroda má malý teplotní koeficient [8].



**Obr. 3.4: Kalomelová elektroda [6]**

#### *Elektrody iontově-selektivní (ISE)*

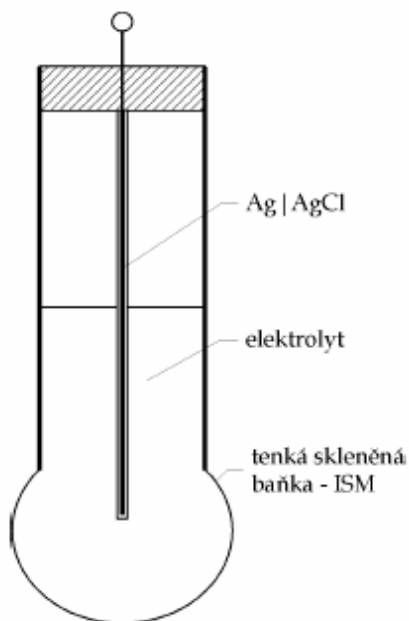
Využívají vzniku membránového potenciálu na membráně, která je nesejně propustná pro různé ionty. Elektroda je tvořena membránou, která odděluje vnější měřený a vnitřní roztok. Potenciál membrány závisí na koncentraci (přesněji na aktivitě) sledovaného iontu. Vyrábějí se jako amoniová, lithiová, sodíková, draslíková, vápníková, baryová, fluoroborátová, fluoridová, chloridová ... [1]



**Obr. 3.5: Samotná iontově selektivní elektroda s IS membránou [7]**

#### *Skleněná elektroda*

Slouží k měření pH. Struktura je stejná jako u iontově selektivní elektrody, ale jako semipermeabilní membrány se využívá sklo. Tato membrána se vytváří vyfouknutím velmi tenké baňky ze speciálního pH citlivého skla na konci skleněné trubičky jak je znázorněno na obr. 3.6.



**Obr. 3.6: Elektroda se skleněnou ISM [7]**

Roztok uvnitř skleněné elektrody slouží jednak jako referenční roztok pH se stálou aktivitou  $a_{H^+}$ , jednak jako elektrolyt se stálou aktivitou chloridových aniontů  $a_{Cl^-}$  potřebných pro funkci vnitřní referenční argenchloridové elektrody [7].

Add c:

Elektrody EKG

- elektrody pro končetinové svody,
- elektrody pro hrudní svody,
- elektrody pro Holterovské systémy.

Elektrody EEG:

- pevné EEG elektrody,
- EEG čepice.

## 4 Tlusté vrstvy

### 4.1 Využití tlustovrstvé technologie

S rostoucí integrací v elektronických obvodech se objevuje potřeba nahrazovat klasické součástky jinými vhodnými prvky s menšími rozměry [11]. Tato vrstvá technologie byla ze začátku využita při výrobě hybridních integrovaných obvodů. V těchto obvodech sloužila k vytváření pasivních sítí, vodivých cest, odporů a kondenzátorů. Důvodem použití byl relativně levný, nevakuový způsob vytváření vrstev specifických vlastností. V současné době našla tato technologie uplatnění ve speciálních a nekonvenčních aplikacích jako např. ve vojenství, dále oblast vyžadující vysokou spolehlivost, dlouhou životnost nebo netradiční provedení.

Pod pojmem nekonvenční aplikace tlustých vrstev jsou označovány aplikace, které se odlišují od klasického pojetí s obvodovými prvky. Vychází z různých principů založených na fyzikálních a chemických jevech, při jejichž využívání jsou aplikovány tlustovrstvé materiály. Pole nekonvenčních aplikací se v současné době velmi rychle rozšiřuje a vyvíjí. Mezi nejvýznamnější využití patří oblast optických displejů, topných elementů, solárních článků a hlavně senzorů [12].

### 4.2 Dělení past pro tlustovrstvou technologii

Pasty pro tlustovrstvou technologii lze rozdělit na:

- standardní pasty (vodivé, odporové, dielektrické a izolační),
- speciální pasty připravené pro danou aplikaci.

Standardní pasty nejsou vyvíjeny pro specifické sensorové aplikace, ale byla u nich objevena příslušná, původně někdy i nežádoucí závislost (termorezistivní, piezorezistivní, atd.).

Speciální pasty se vyrábějí pro příslušný typ aplikace záměrným přidáním funkčních látek, které se vyznačují požadovanými vlastnostmi, do základního materiálu, případně použitím zcela nových materiálů nebo technologického zpracování [12].

### **Vodivé pasty**

Jsou to pasty pro zhotovení vodivých tlustých vrstev. Vrstva se stává vodivou až po vypálení pasty. Vodivou složkou past jsou většinou prášky ušlechtilých kovů: stříbro, zlato, platina, paládium nebo jejich kombinace.

### **Odporové pasty**

Odporová složka je nositelem funkčních vlastností vrstvy. Funkční složkou odporových anorganických vrstev bývají nejčastěji oxidy vzácných kovů (např.  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ). Typickým prvkem polymerových odporových vrstev je uhlík. Odporové pasty je možné vyrobit ve velmi širokém rozsahu hodnot odporu na čtverec, např.  $10^1$ - $10^9 \Omega/\square$ .

### **Dielektrické pasty**

Funkční složka dielektrických past upravuje permitivitu vrstvy na vhodnou velikost. Nejčastěji se používá  $\text{BaTiO}_3$ . Dielektrické pasty se používají pro výrobu kondenzátorů menších hodnot, které jsou integrovány do topologie tlustovrstvých integrovaných obvodů.

### **Izolační a ochranné pasty**

Izolační a ochranné pasty neobsahují funkční složku. Izolační vrstvy se používají pro izolované křížení vodivých drah vícevrstevných struktur. Ochranné vrstvy chrání součástky před působením vnějších vlivů [11].

Pasty se připravují mícháním a roztíráním příslušných komponent připravených ve formě práškových frit, pokud možno s co nejdefinovanějším tvarem jednotlivých částic tak, aby byly zaručeny jak dobré tiskové vlastnosti, tak i homogenita pasty po jejím nanesení a výpalu.

## **4.3 Složení past**

Pasty pro tlusté vrstvy se skládají ze tří základních složek

- funkční,
- tavičové,
- pojivové.

## **4.4 Nanášení tlustých vrstev**

Nanášení tlustých vrstev se provádí následujícími způsoby:

- sítotiskem,
- šablonovým tiskem,
- popisem.

## Sítotisk

Patří mezi nejrozšířenější způsoby nanášení tlustých vrstev. Výhodou je nevakuový, relativně nenáročný způsob nanášení definovaného množství materiálu přes sítotiskové šablony na nosný substrát. Postup nanášení je znázorněn na obr. 4.1. Substrát je nejčastěji keramický, skleněný nebo polymerní. Povrch musí být hladký, rovný a homogenní. Nejčastěji používaným materiálem substrátu je korundová keramika. Síta jsou tkaná z ocelových nebo z umělých vláken a vyznačují se pravidelnou osnovou s definovanými parametry [12], které jsou:

### - hustota tkaniny $n$

$$n = \frac{10}{w + d} \quad (1)$$

- hustota tkaniny uváděná na délku palce v jednotkách mesh

$$n = \frac{25,4}{w + d} \quad (2)$$

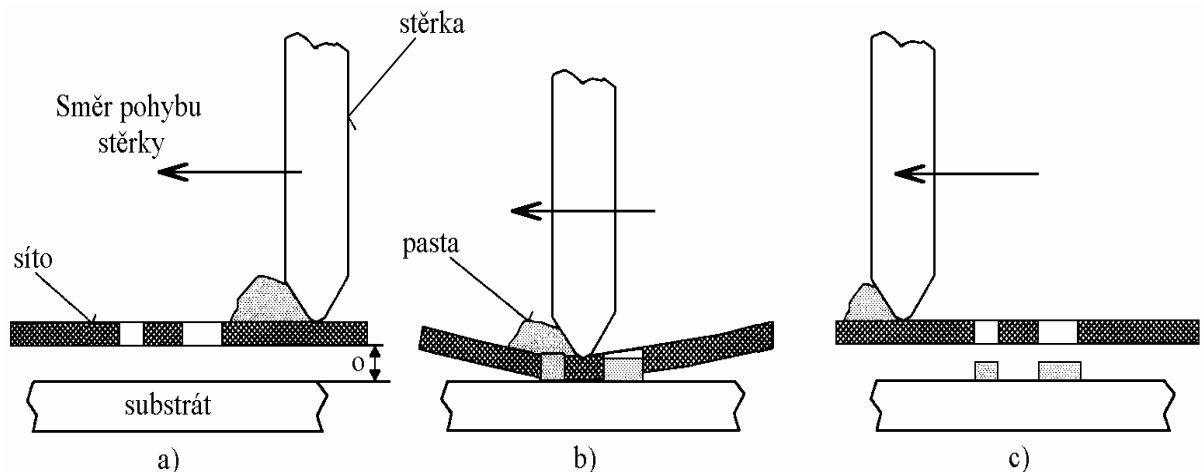
kde:  $w$  – rozměr strany volné plochy oka [mm]

$d$  – průměr vlákna [mm]

### - světlost síta $A_0$

$$A_0 = \frac{25,4}{w} + d \quad (3)$$

Ze vztahů vyplývá, že pro hrubá síta je například  $n = 50$  ok/cm respektive 120 mesh zatímco jemná síta mají  $n = 155$  ok/cm respektive 400 mesh.



Obr. 4.1: Princip sítotisku [12]

Kvalita tisku je ovlivněna viskozitou pasty, úhlem smáčení mezi pastou a sítkou, úhlem smáčení mezi pastou a podložkou, rozměry ok a tloušťkou vlákna síta, tvarem a rychlostí pohybu těrky, tloušťkou emulze, rovinností a drsností podložky.

## Šablonový tisk

Rozdíl mezi sítotiskem je ten, že místo síta je použita kovová šablona s vytvořeným motivem upnutá do rámu. Šablonový tisk se používá k vytváření kontaktních plošek a k nanášení pájecích past [12].

## Šablony

Pro spolehlivý proces tisku je nezbytná kvalitní šablona, kterou ovlivňuje pět hlavních faktorů:

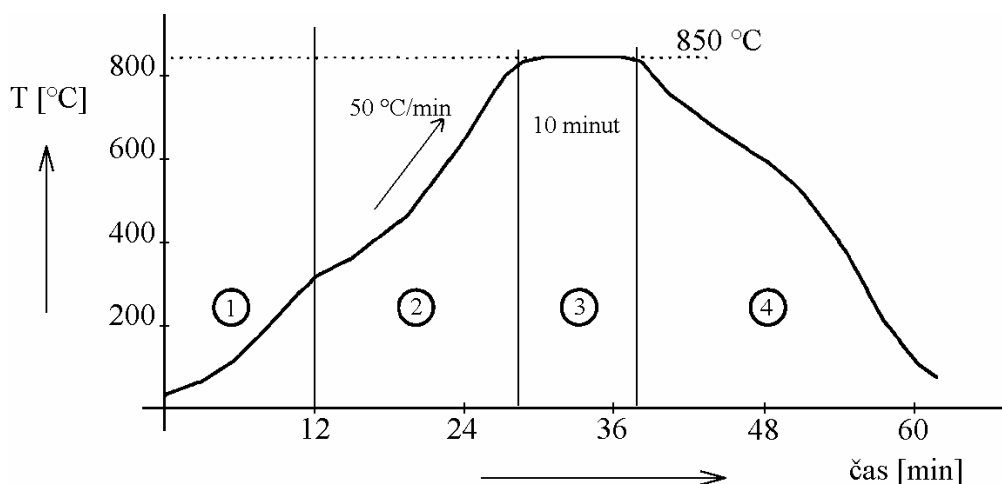
- druh a tloušťka materiálu,
- druh předlohy,
- velikost apertury,
- technologie výroby.

## Popis

Nanášení pasty na podložku je prováděno s pomocí programově řízeného diamantového hrotu. Tento způsob není vzhledem ke své technické a ekonomické náročnosti příliš rozšířen [12].

## 4.5 Výpal tlustých vrstev

Po natisknutí vrstvy jednou z uvedených metod na substrát musí být umožněno její slití. Dále se vrstva před vypálením zasušuje. To vede k odstranění těkavých látek. Sušící teplota závisí na rozpouštědlech a pohybuje se od 100°C do 150°C po dobu 5-15 minut. Výpal je nekritičtější krokem tlustovrstvé technologie. Nejdůležitější parametry jsou atmosféra a teplotní profil, který je dán druhem použité pasty. Teplotní profil průběžné pece je uveden na obr. 4.2. Běžné pasty se vypalují při teplotě od 600°C do 1100°C po dobu 10 minut, typická hodnota je 850°C. U speciálních past jako jsou enzymové, piezoelektrické či magnetorezistivní mohou být použity teploty nižší [12].



Obr. 4.2: Teplotní profil pro výpal tlustých vrstev [12]

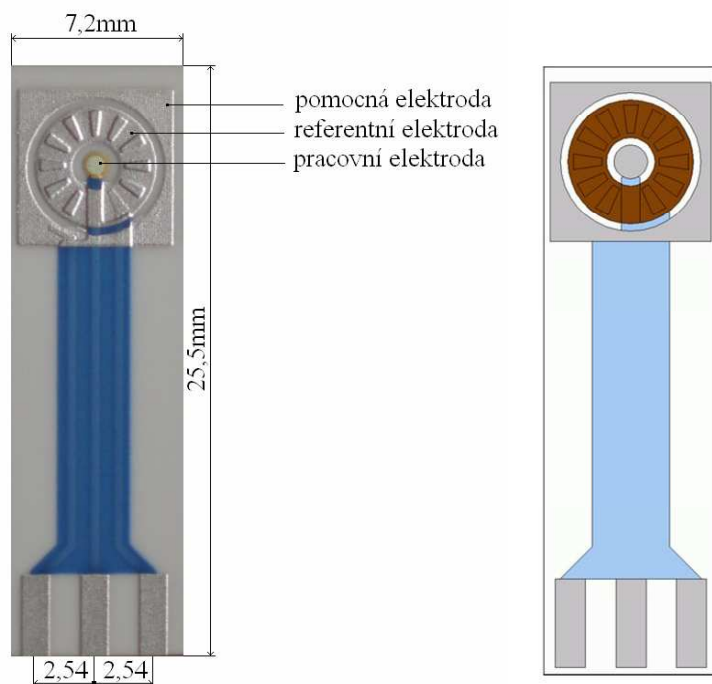
Oblast 1 – vysoušení, 2 – předehřev, 3 – výpal, 4 – chlazení

Testovací amperometrické senzory, které budou použity při daném měření, byly vyrobeny pomocí uvedené tlustvrstvé technologie.

## 5 Experimentální část

Cílem experimentální části je stanovení vlivu elektrod na výslednou proudovou odezvu tlustvrstvého amperometrického senzoru. Ze získaných výsledků pak provést optimalizaci návrhu tohoto senzoru.

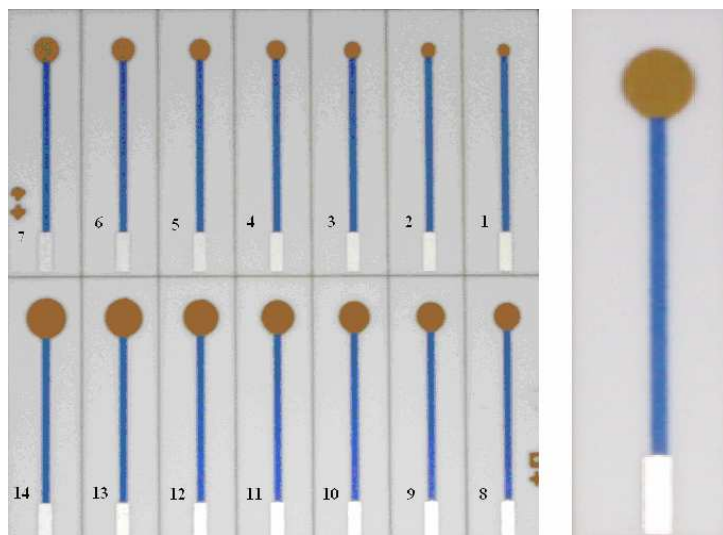
Současný senzor, který je používán pro amperometrická měření je uveden na obr. 5.1 (vlevo reálný senzor, vpravo jeho návrh). Daná měření byla prováděna pomocí cyklické voltametrie ve standardním elektrochemickém páru fero – ferikyanidu draselného.



Obr. 5.1: Reálný tlustvrstvý senzor

### 5.1 Výroba elektrod

Pro měření byly použity tlustvrstvé (TLV) elektrody (obr. 5.2 – pro měření se zlatou pracovní elektrodou), které se lišily velikostí geometrické plochy elektrody. Tyto elektrody byly zhotoveny metodou sítotisku, která je podrobněji rozepsaná v kapitole 4.4. Celý tisk probíhal na sítotiskovém poloautomatu od firmy TESLA Lanškroun, který je zobrazen na obr. 5.3. V Tabulka 1 jsou uvedeny typy past, které byly použity pro tisk elektrod.



Obr. 5.2: Série elektrod (vlevo), vzorek samostatné tlustovrstvé elektrody (vpravo)

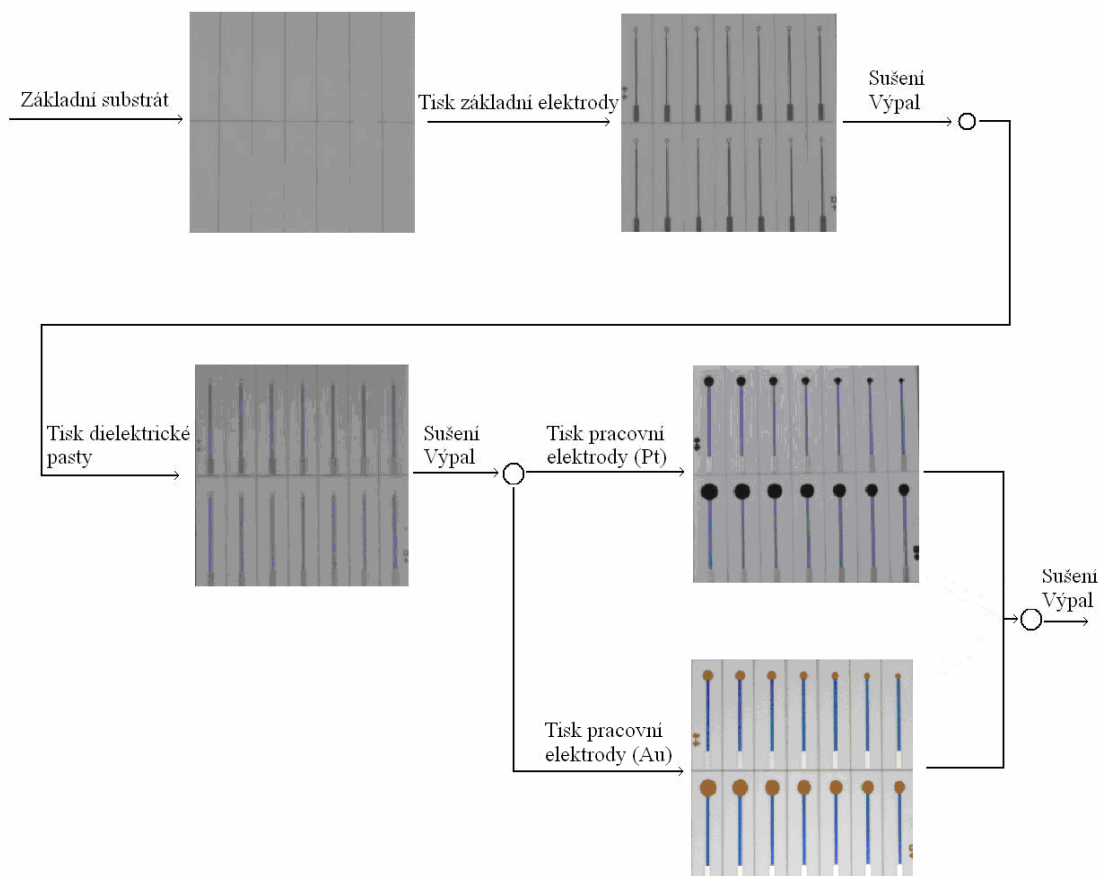


Obr. 5.3: Sítotiskový poloautomat firmy TESLA Lanškroun

Tabulka 1: Přehled tlustovrstvých past

Druh pasty	Označení pasty	Použití pasty pro
Dielektrická	ESL 4917	Izolace elektrod
Vodivá - Pt	ESL 5545	Pracovní a pomocná elektroda
Vodivá - Ag	ESL 9912-K	Pomocná a referentní elektroda
Vodivá - Au	ESL 8881-B	Pracovní elektroda

Proces výroby jednotlivých elektrod je uveden na obr. 5.4 (zde pouze pro pracovní elektrodu).



Obr. 5.4: Technologický postup výroby pracovní elektrody

## 5.2 Příprava základního roztoku

Všechna měření byla realizována ve standardním elektrochemickém roztoku ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného. Tento elektrolyt byl zvolen díky svým stabilním elektrochemickým vlastnostem, pro které se často používá jako učebnicový příklad. Postup přípravy tohoto roztoku vychází ze vzorce (4), který udává množství jednotlivých složek potřebných pro namíchání daného roztoku:

$$m = McV \quad (4)$$

kde:  $M$  – molární hmotnost ( $\text{g mol}^{-1}$ ),

$c$  – koncentrace ( $\text{mol l}^{-1}$ ),

$V$  – objem udávající celkové množství míchaného roztoku (l).

Vzhledem k tomu, že je tento roztok dosti agresivní a při vyšších koncentracích dochází k rozpouštění elektrod byl použit roztok ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného o koncentraci

0,04M KOH + 0,01M K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] + 0,01M K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. V našem případě bylo namícháno 0,2 litru roztoku (tedy V = 0,2).

Pro jednotlivé složky roztoku byla potřebná množství následující:

Hydroxid draselný

$$m = McV = 56,11 * 0,04 * 0,2 = 0,44888g$$

Ferrokyanid draselný

$$m = McV = 422,21 * 0,01 * 0,2 = 0,84442g$$

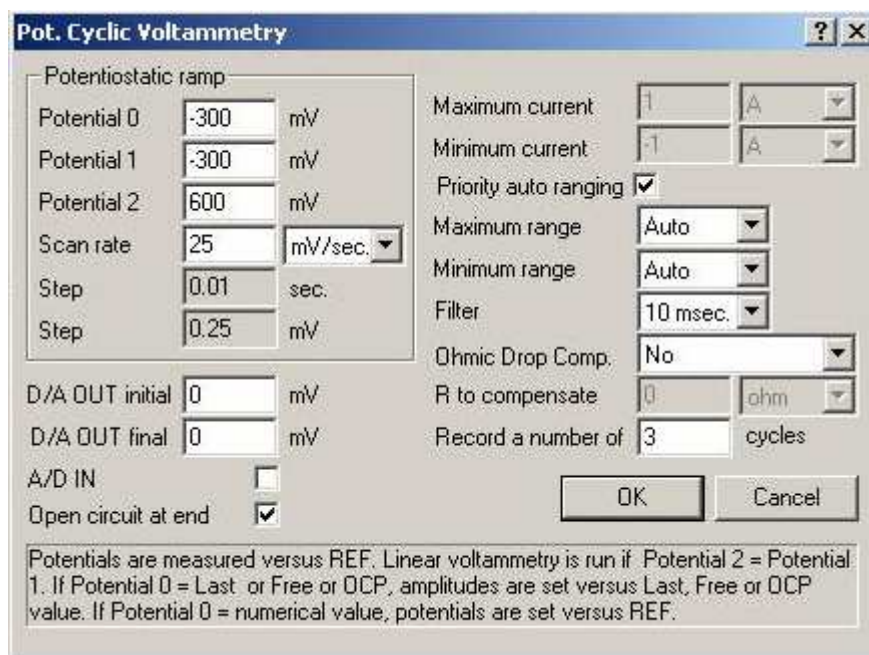
Ferrikyanid draselný

$$m = McV = 329,25 * 0,01 * 0,2 = 0,6585g$$

Všechny použité chemikálie byly od společnosti Sigma Aldrich [13]. Voda pro namícháání daného roztoku byla připravena na zařízení firmy Millipore [14].

### 5.3 Nastavení parametrů metody

Všechna měření probíhala na zařízení VoltaLab PST 050, který umožňuje měření řady metod. Je řízen programem VoltaMaster 4.0. Pro realizovaná měření byla použita cyklická voltametrie. Tato metoda je podrobněji popsána v kapitole 2.2. Pro co nejlepší záznam odezvy senzoru bylo potřeba zvolit správné nastavení parametrů metody. Při tomto nastavení se vycházelo z předešlých měření [15], a proto zde jejich odvození nebude uvedeno. Nastavení jednotlivých parametrů ukazuje obr. 5.5.



Obr. 5.5: Nastavení metody v programu VoltaMaster

## 5.4 Určení plochy aktivní části elektrody

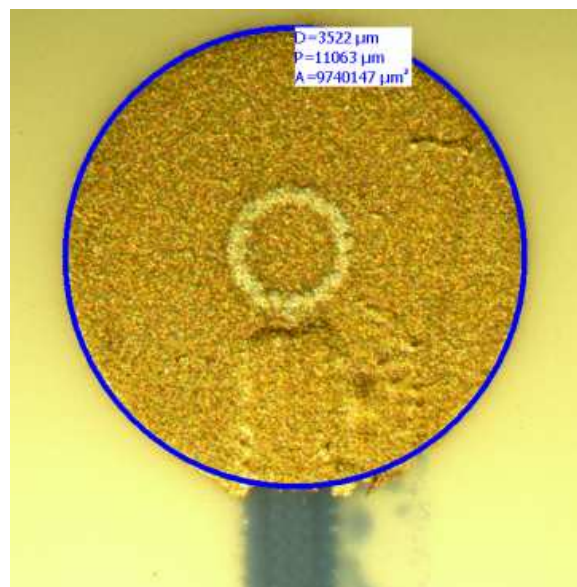
Jelikož jsou všechny důležité parametry změřeného voltamogramu vynášeny v závislosti na ploše aktivní části elektrody, bylo potřeba tuto plochu vypočítat. Vycházelo se z toho, že nejmenší elektroda má poloměr  $r = 0.6\text{mm}$  a každá další má poloměr  $r$  o  $0.1\text{mm}$  větší. Potom byla ze známého vzorce (5) vypočtena požadovaná plocha senzoru.

$$S = \pi r^2 \quad (5)$$

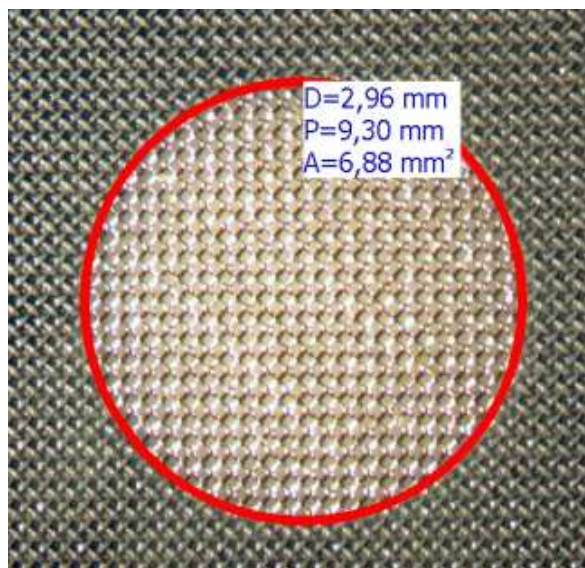
Pro přesnější vyhodnocení bylo provedeno měření, kde byla plocha elektrod změřena na již natisknutých elektrodách a navíc byla změřena i plocha odpovídajících otvorů v síti, přes které se dané elektrody tiskly. Toto měření plochy elektrod probíhalo pomocí stereo mikroskopu Olympus SZ 61, který disponuje zvětšením 13,4x až 90x. Pro námi realizované měření bylo použito zvětšení 16x. Pro vyhodnocení byl použit dodávaný software QuickPHOTO Industrial verze 2.2. Pro stanovení plochy byla v programu zvolena metoda tří bodů. Výstup grafického editoru je vidět na obr. 5.6 (pro plochu elektrody) a na obr. 5.7 (pro plochu síti). Zobrazené hodnoty jsou následující:

D = průměr elektrody,  
P = obvod elektrody,  
A = plocha elektrody.

V Tabulka 2 jsou pak uvedeny změřené plochy elektrod, plochy elektrod před tiskem (tzn. návrh senzoru v programu AutoCad), a dále plochy odpovídajících otvorů zhotovených na síti.



Obr. 5.6: Měření reálné geometrické plochy elektrody



Obr. 5.7: Měření geometrické plochy síta

Tabulka 2: Plocha realizovaných elektrod

Elektrody	$S_{navrhnutá}[mm^2]$	$S_{síta}[mm^2]$	$S_{skutečná}[mm^2]$
1.	1.13	1.07	1.10
2.	1.54	1.50	1.45
3.	2.01	2.14	1.91
4.	2.54	2.73	2.52
5.	3.14	3.18	3.03
6.	3.80	3.87	3.63
7.	4.52	4.42	4.45
8.	5.31	4.90	5.07
9.	6.16	5.97	5.84
10.	7.07	6.88	6.88
11.	8.04	8.06	7.77
12.	9.08	8.28	8.73
13.	10.18	9.19	9.74
14.	11.34	10.14	10.89

**Poznámka:** Světlý kruh uprostřed aktivní části elektrody (obr. 5.6) je způsoben prodifundováním stříbrné kontaktní elektrody během výpalu.

Jak je z Tabulka 2 vidět, je plocha natisknutých elektrod takřka stejná jako plocha vytvořených otvorů v sítu. Menší odchylky by mohli být způsobeny nepřesnostmi při měření.

## 5.5 Měřicí aparatura

Všechna měření byla provedena v tříelektrodovém nebo dvouelektrodovém systému měření s použitím přístroje Voltalab PST 50 od firmy Radiometer Analytical, Dánsko.

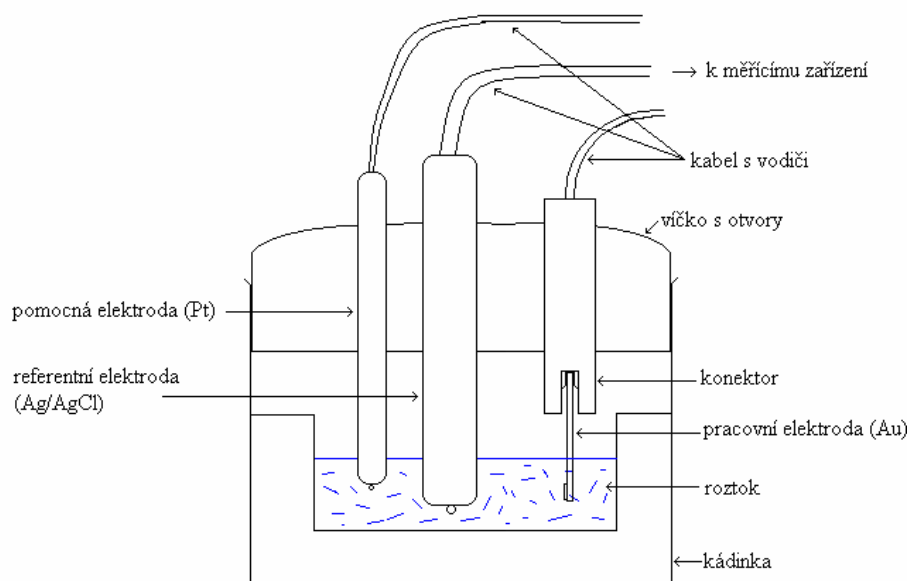
- tříelektrodové zapojení – v tomto zapojení je použita pracovní, pomocná a referentní elektroda. Jako pracovní elektroda je použita elektroda ve formě zlatého

drátku o ploše  $20,3 \text{ mm}^2$  (UMMAUR11 od firmy Sycopel Scientific, Velká Británie), pomocná elektroda je platinová (UMMPTB11 rovněž od firmy Sycopel Scientific, Velká Británie) a referenční elektroda je standardní Ag/AgCl (firmy Crytus).

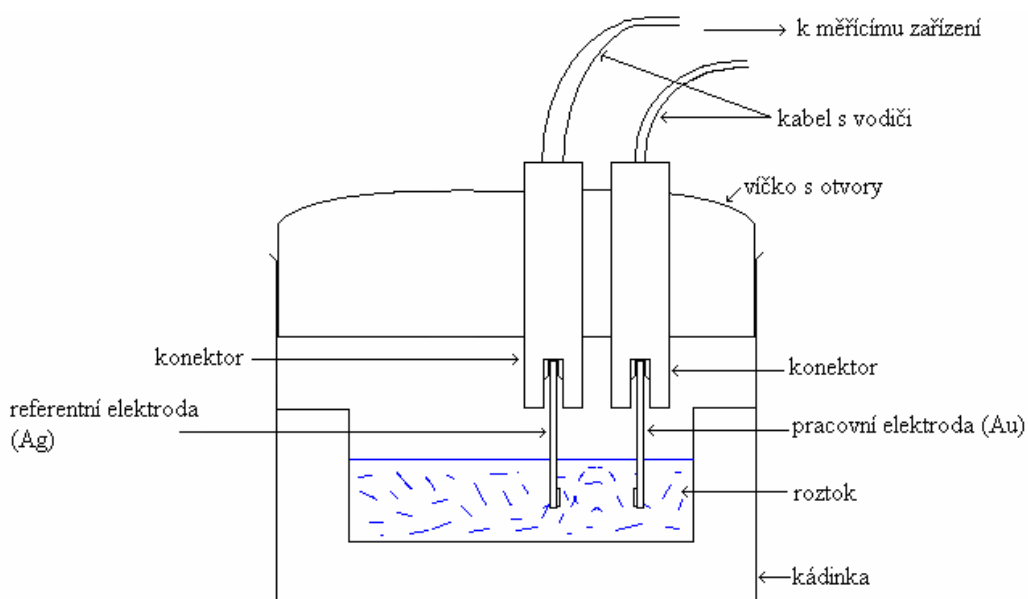
- dvouelektrodové zapojení – v tomto zapojení je použita pouze pracovní a referenční. Zde byly použity stejné druhy elektrod jako v uspořádání tříelektrodové.

Celé měření bylo provedeno vždy na čtyřech sériích elektrod (jedna série obsahovala 14 elektrod s různou plochou aktivní části – viz.obr. 5.2).

Ukázky jednotlivých uspořádání elektrod v elektrochemických celách jsou uvedeny na obr. 5.8 (pro tříelektrodové zapojení) a na obr. 5.9 (pro dvouelektrodové zapojení).



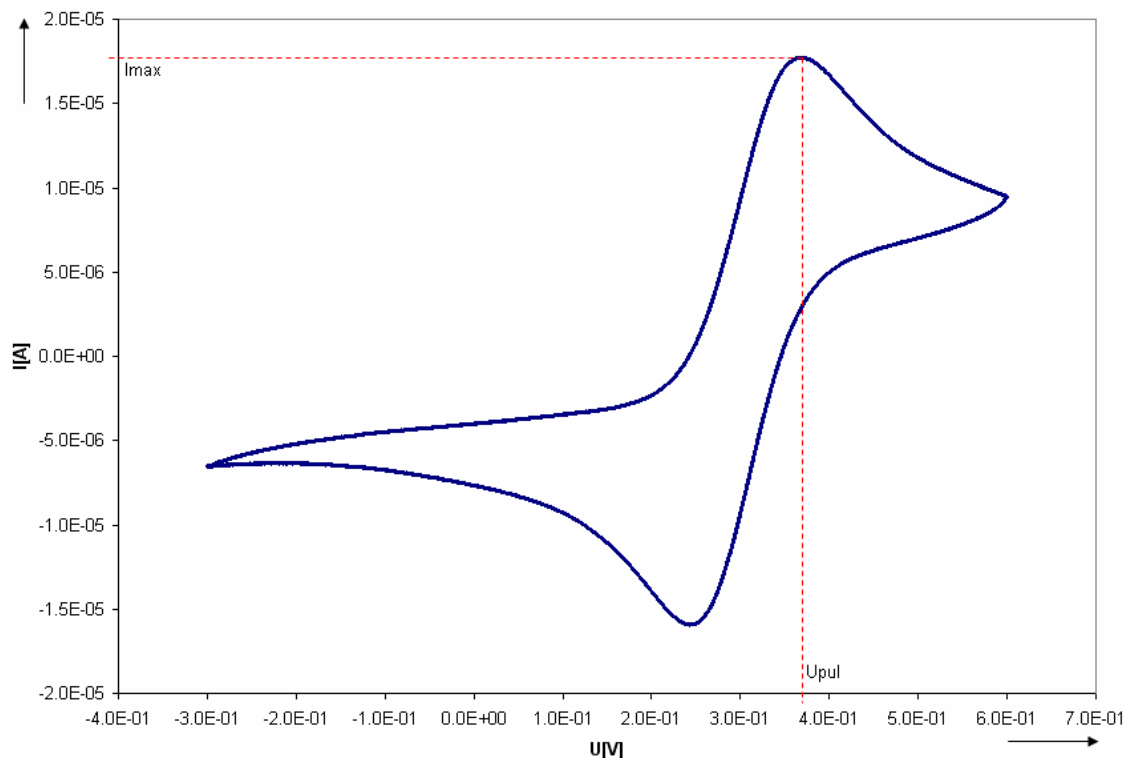
**Obr. 5.8: Schéma uspořádání elektrod pro tříelektrodové zapojení**



**Obr. 5.9: Schéma uspořádání elektrod pro dvouelektrodové zapojení**

## 5.6 Vyhodnocení měření

Na obr. 5.10 je vidět ukázkový voltamogram ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného s vyznačenými veličinami, které byly vyhodnocovány při všech měřeních. Tyto veličiny byly: maximální proudová odezva  $I_{max}$ , půlvlnný potenciál  $U_{pul}$  pro oxidační pík.



Obr. 5.10: Ukázkový voltamogram

## 5.7 Vliv plochy elektrod na výslednou proudovou odezvu

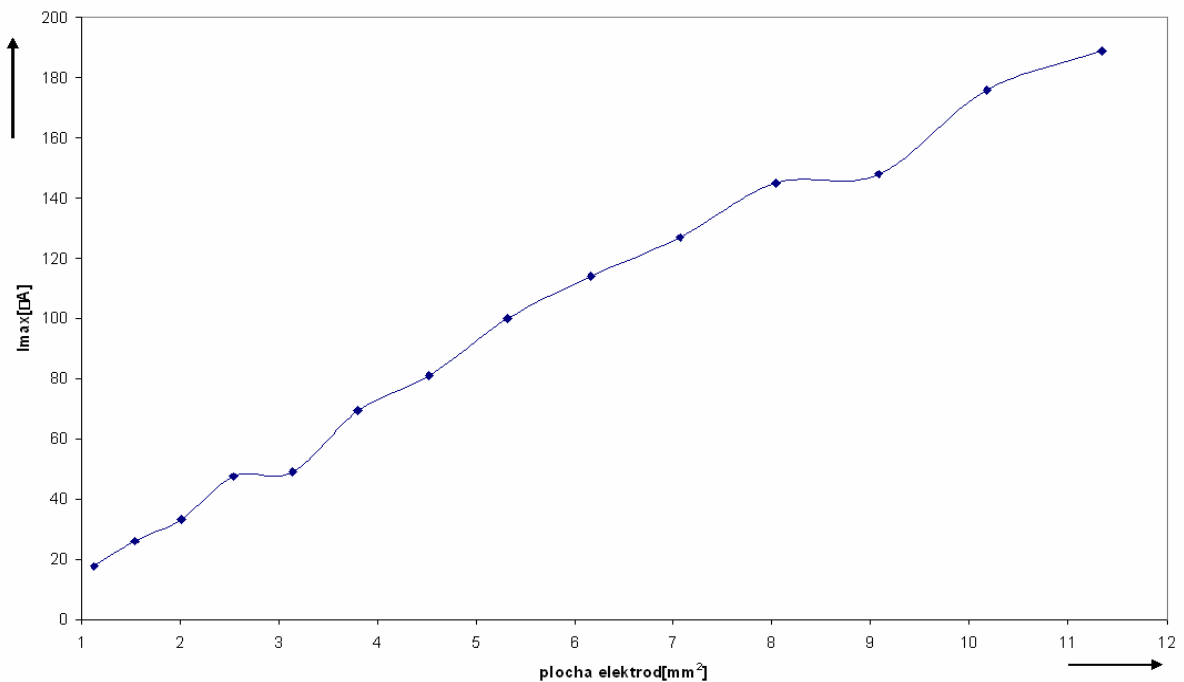
Cílem tohoto měření bylo zjistit závislost proudové odezvy na velikosti plochy všech tří použitých elektrod (tzn. pracovní, referentní a pomocné elektrody). Získané výsledky jsou uvedeny v následujících kapitolách.

### 5.7.1 Vliv plochy pracovní elektrody na výslednou proudovou odezvu

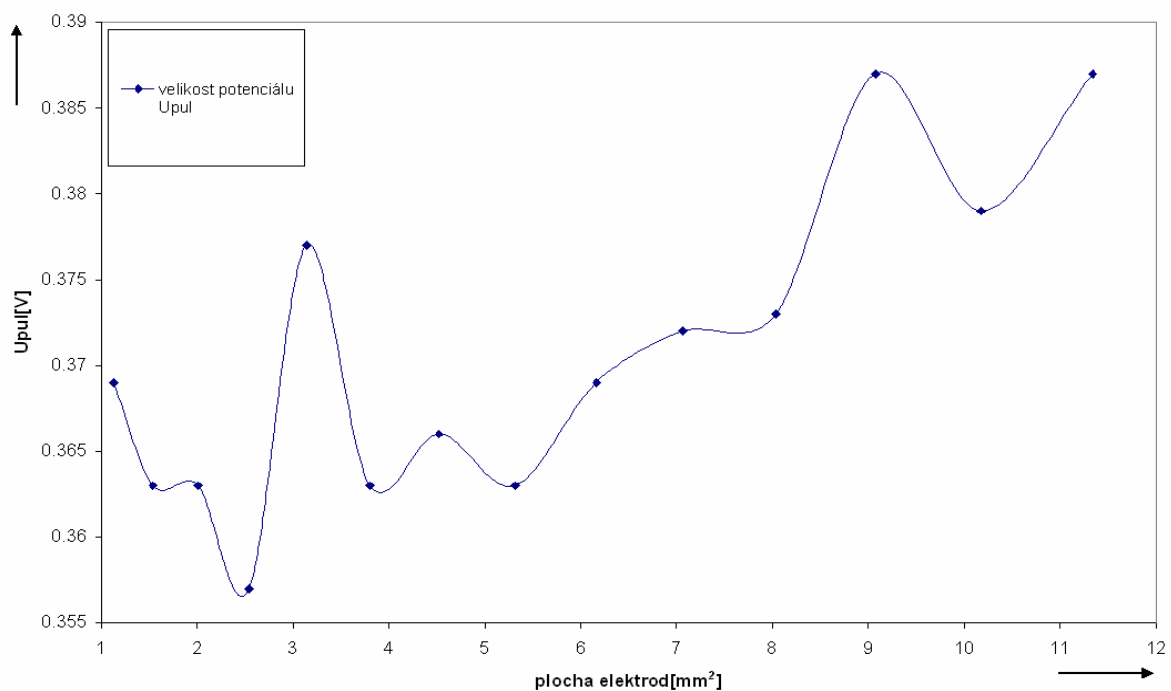
Cílem úlohy bylo zjistit závislost proudové odezvy na velikosti plochy pracovní elektrody. Jako pracovní elektroda byla použita zlatá elektroda s různou plochou své aktivní části (bylo ověřeno, že materiál pracovní elektrody – Au, Pt – nemá pro daný elektrochemický systém významný vliv na výstupní proudovou odezvu). Měření probíhalo v tří elektrodovém systému, kde byly postupně použity již zmiňované pracovní TLV elektrody (viz.obr. 5.2). Jako pomocná elektroda byla použita klasická platinová elektroda (viz. kapitola 5.5) a jako referentní elektroda byla použita klasická Ag/AgCl elektroda (viz. kapitola 5.5). Měření probíhalo podle schématu na obr. 5.8.

Tyto elektrody byly označeny 1a až 14a. Na obr. 5.11 je vidět vliv změny plochy pracovní elektrody na velikost maximální proudové odezvy. Na obr. 5.12 je vidět tento vliv na změnu velikosti půlvlnného potenciálu  $U_{pul}$ . Odečtené parametry jsou uvedeny v Tabulka 3.

**Poznámka:** Jelikož byly tyto grafy (tabulky) podobné i pro ostatní měření (rozumíme i s dalšími sériemi elektrod) nebudou dále uváděny.



**Obr. 5.11:** Vliv plochy pracovní elektrody na velikost proudové odezvy



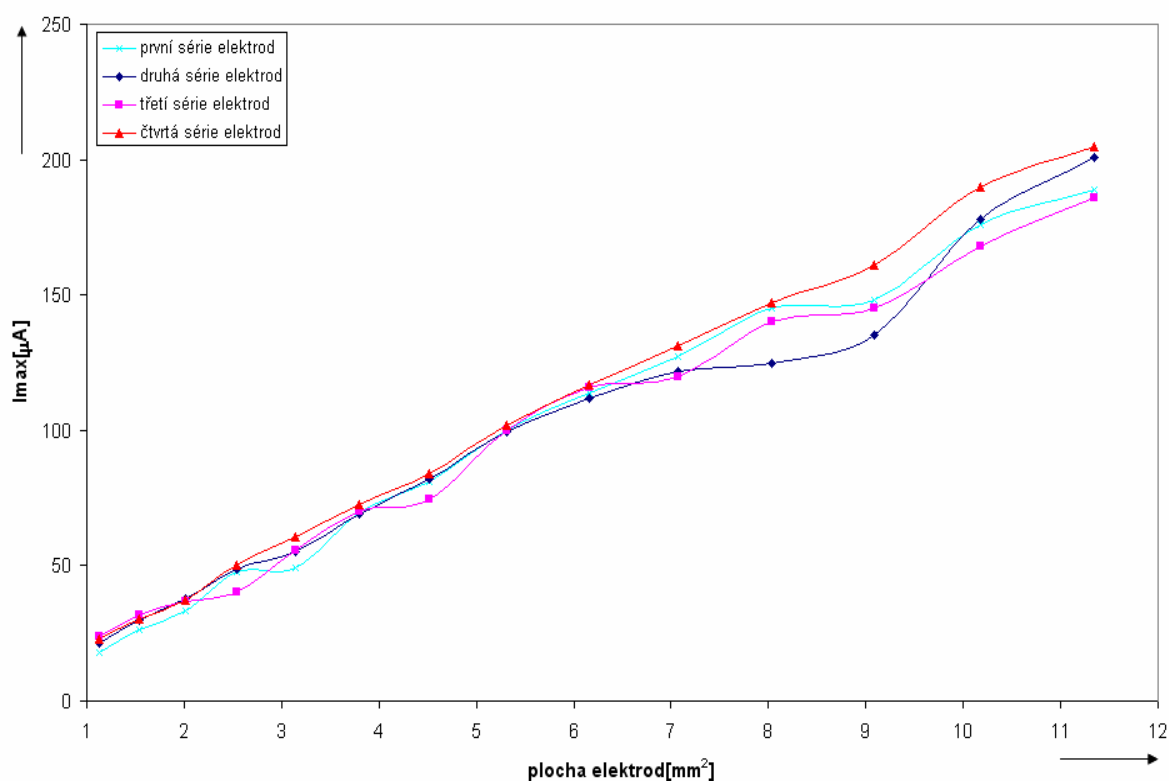
**Obr. 5.12:** Vliv plochy pracovní elektrody na velikost potenciálu  $U_{pul}$

**Tabulka 3: Porovnání jednotlivých elektrod první série**

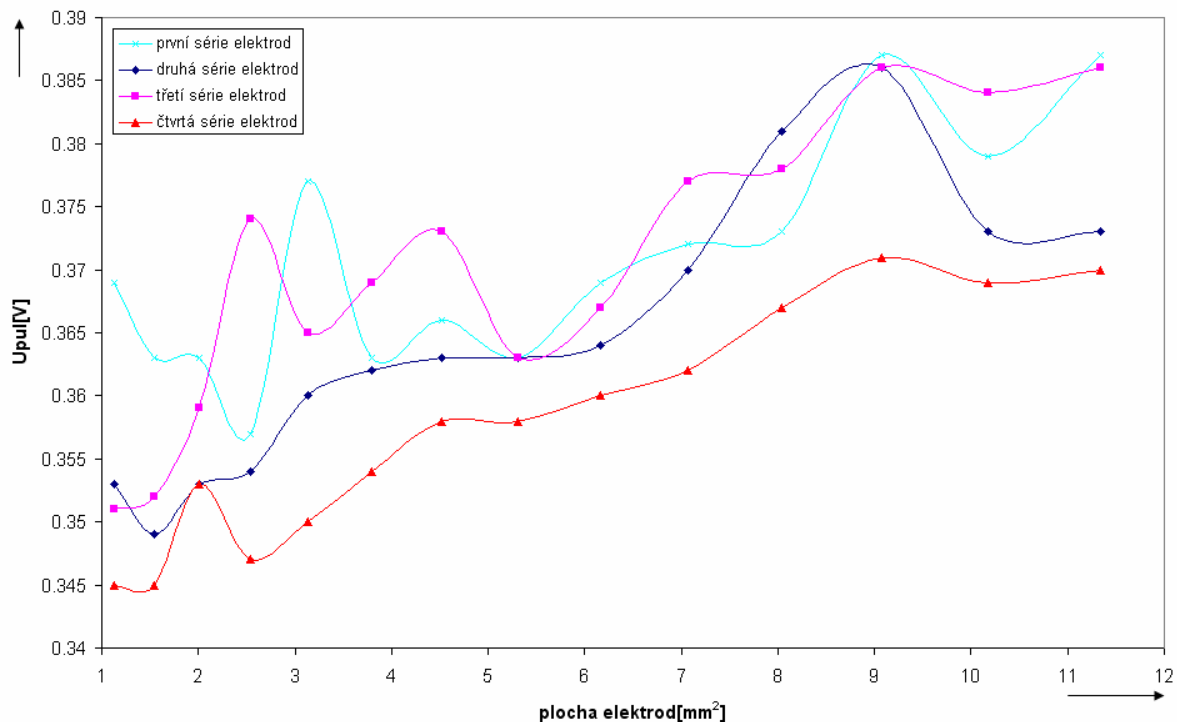
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$U_{pul}[V]$	0,369	0,363	0,363	0,357	0,377	0,363	0,366
$I_{max}[\mu A]$	17,7	26,1	33,3	47,6	49,1	69,4	81,1
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$U_{pul}[V]$	0,363	0,369	0,372	0,373	0,387	0,379	0,387
$I_{max}[\mu A]$	100,0	114,0	127,0	145,0	148,0	176,0	189,0

Jak je z obr. 5.11 patrné dochází při zvětšování plochy pracovní elektrody ke zvětšení maximální proudové odezvy. Vliv na velikost půlvlňného potenciálu je mnohem menší. Dá se říci, že se jeho hodnota se zvyšující se plochou pracovní elektrody nepatrně zvyšuje jak dokládá obr. 5.12.

Na obr. 5.13 a na obr. 5.14 jsou porovnány všechny měřené série elektrod.

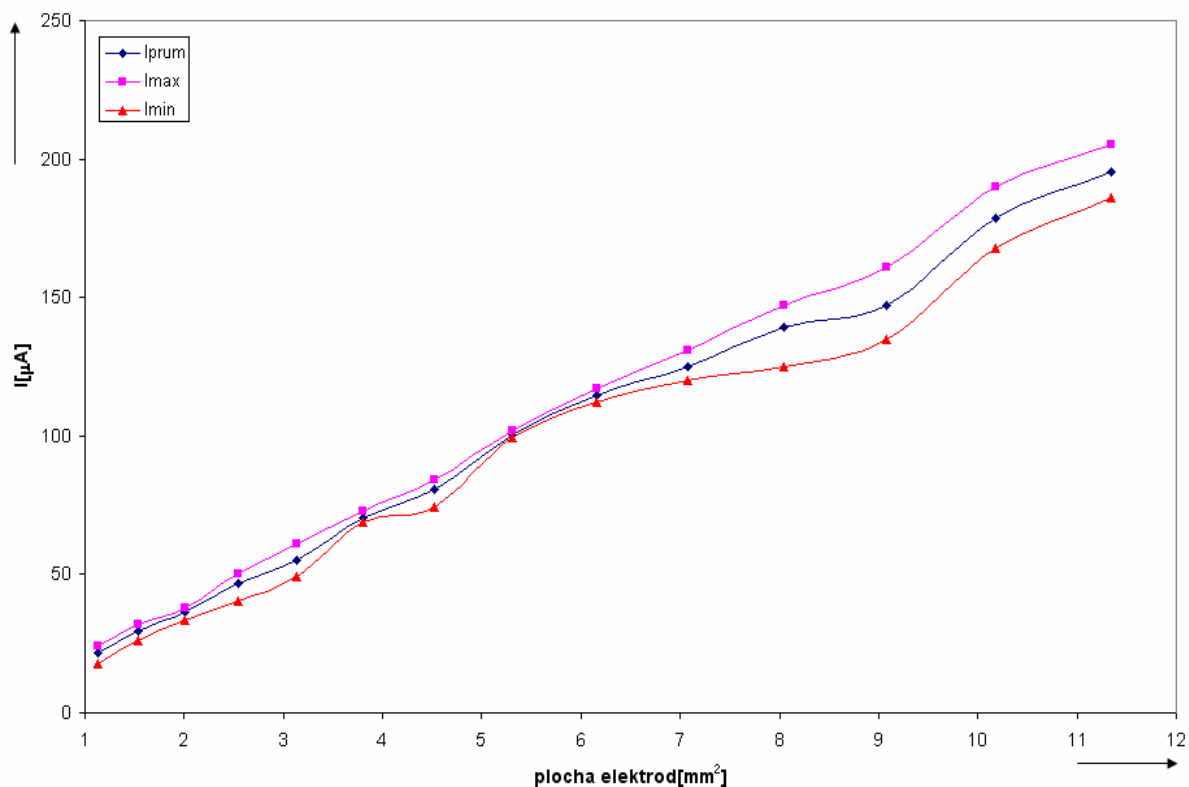


**Obr. 5.13: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska maximální proudové odezvy**



**Obr. 5.14: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska půlvlnného potenciálu**

V grafu na obr. 5.15 je vynesena závislost průměrné hodnoty proudové odezvy a maximální (minimální) proudová odezva jednotlivých elektrod. V Tabulka 4 jsou uvedeny odchylky od průměrné hodnoty proudové odezvy v %.



**Obr. 5.15: Průměrná hodnota proudové odezvy a jednotlivé odchylky**

**Tabulka 4: Relativní chyba (pro proud  $I_{max}$ ) pro jednotlivé elektrody**

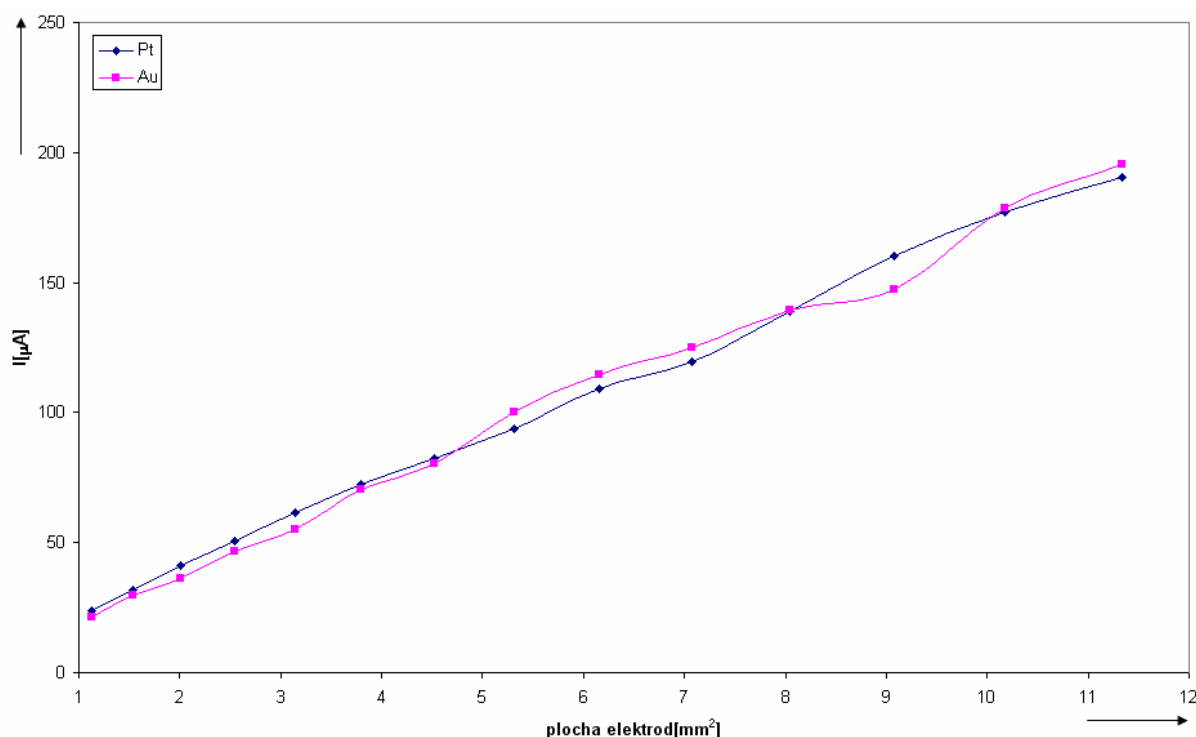
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	11.2 - 17.7	8.1 - 11.8	4.4 - 8.3	7.5 - 13.5	9.9 - 11.2	2.0 - 3.4	4.6 - 7.5
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	0.8 - 1.7	1.9 - 2.4	4.0 - 4.8	5.5 - 10.3	8.4 - 9.3	6.0 - 6.3	4.8 - 5.0

Z obr. 5.13 je patrné, že je u elektrod číslo 1, 2, 3, 6, 8 dosaženo téměř stejných maximálních proudových odezv. Naopak největší odchylka je u elektrod číslo 4, 10, 11, 12, 13, 14. Výpočtem odchylky jednotlivých elektrod od průměrné hodnoty proudové odezvy lze zjistit, že pro elektrody s menší plochou jsou tyto odchylky větší než u elektrod s větší plochou pracovní elektrody (jedná se elektrody s číslem 6 a vyšším - viz.Tabulka 4). Z toho lze usuzovat, že pro lepší reprodukovatelnost měření je lepší používat elektrody s větší plochou pracovní elektrody.

Úplně odlišná situace je patrná z obr. 5.14. Lze říci, že půlvlnný potenciál je různý pro každý typ použité elektrody. Hodnota půlvlnného potenciálu daných elektrod se pohybuje v intervalu od 0.345 V do 0.387 V. Tato odchylka samozřejmě zhoršuje použití elektrod pro další měření.

Na obr. 5.15 je vidět, že při větší ploše pracovní elektrody dochází k většímu rozptylu hodnot získaných z jednotlivých sérií senzorů.

Vliv velikosti plochy pracovní elektrody byl zkoumán i při použití platinové pracovní elektrody. Na obr. 5.16 jsou uvedeny maximální proudové odezvy pro jednotlivé materiály pracovní elektrody.



**Obr. 5.16: Porovnání materiálů elektrod**

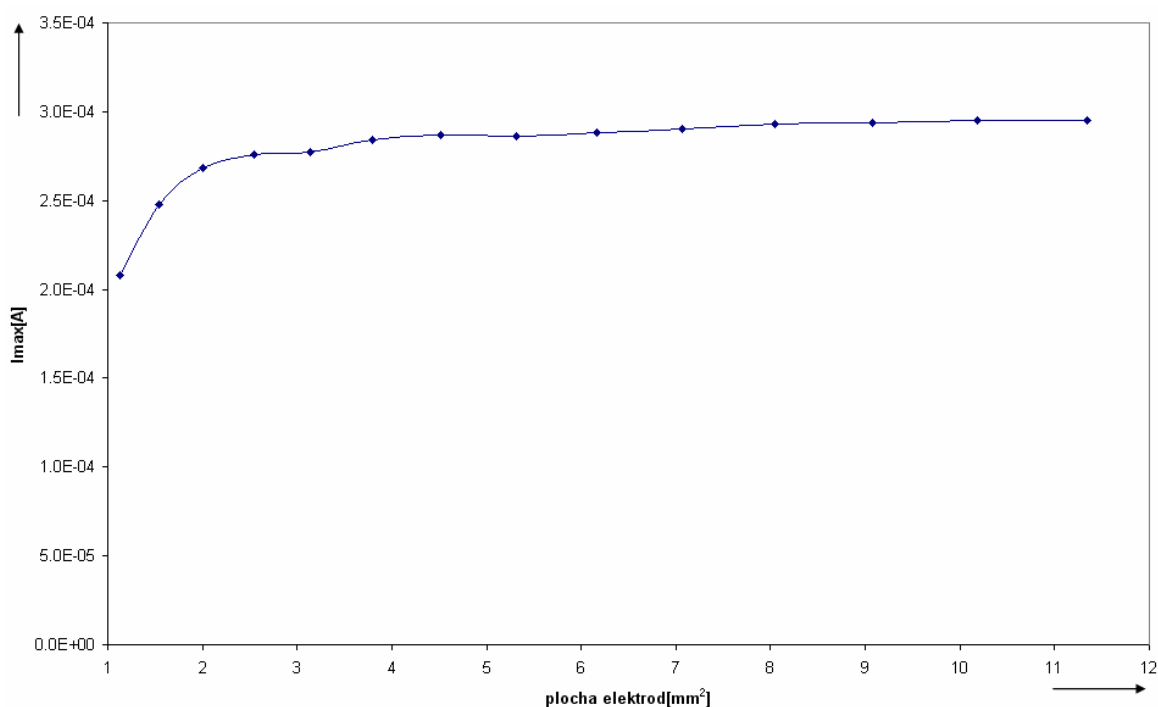
Jak je z obr. 5.16 patrné dosahuje se pro první polovinu elektrod větší proudové odezvy u elektrod vyrobených z platiny naopak v druhé polovině se dosahuje větší proudové odezvy u elektrod, které byly vyrobeny ze zlata. Odchyłka je ovšem tak malá, že to pro použití těchto elektrod v daném roztoku ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného nemá vliv.

### 5.7.2 Vliv plochy pomocné elektrody na výslednou proudovou odezvu

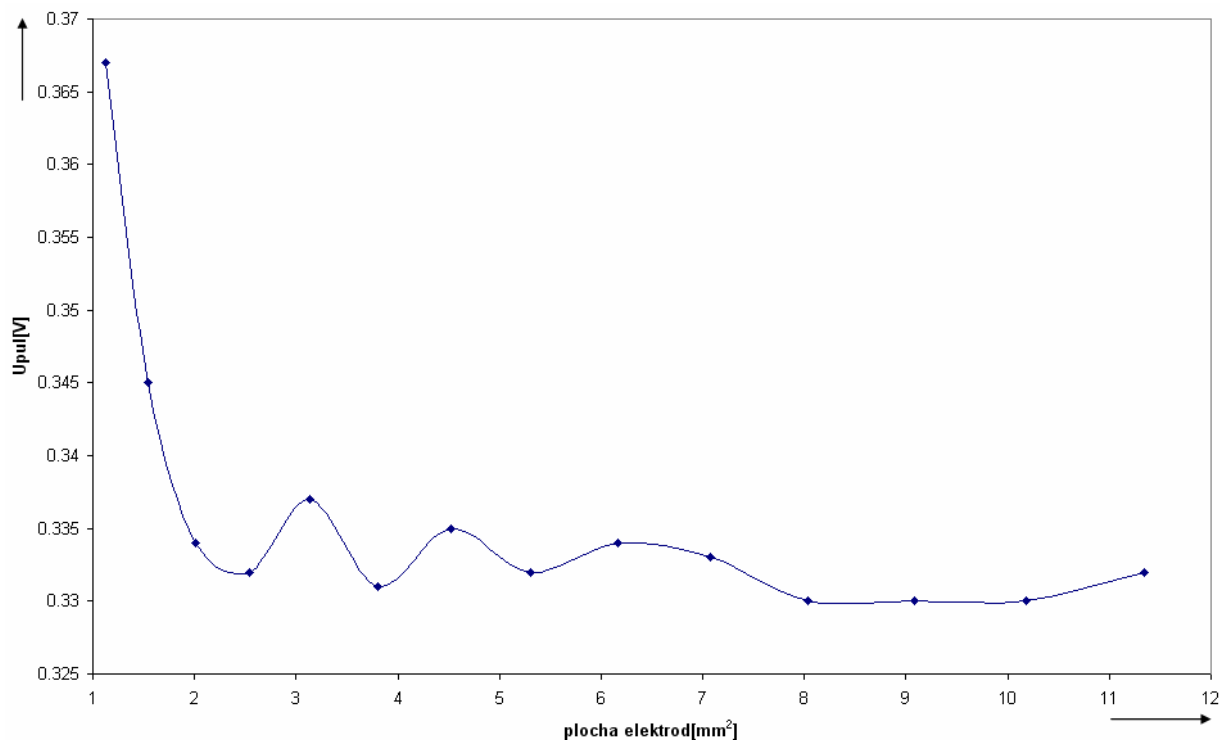
K měření byl použit opět tříelektrodotý systém, kde byla použita klasická zlatá pracovní elektroda (viz. kapitola 5.5), připravené platinové TLV pomocné elektrody (s různou geometrickou plochou) a klasická referentní Ag/AgCl elektroda (viz. kapitola 5.5).

Tyto elektrody byly označeny 1a až 14a. Na obr. 5.17 je vidět vliv změny plochy pomocné elektrody na velikost maximální proudové odezvy. Na obr. 5.18 je vidět tento vliv na změnu velikosti půlvalného potenciálu  $U_{p/2}$ . V Tabulka 5 je pak přehledně uvedeno srovnání všech elektrod.

**Poznámka:** Jelikož byly tyto grafy (tabulky) podobné i pro ostatní měření (rozumíme i s dalšími sériemi elektrod) nebudou dále uváděny.



Obr. 5.17: Vliv plochy pomocné elektrody na maximální proudovou odezvu

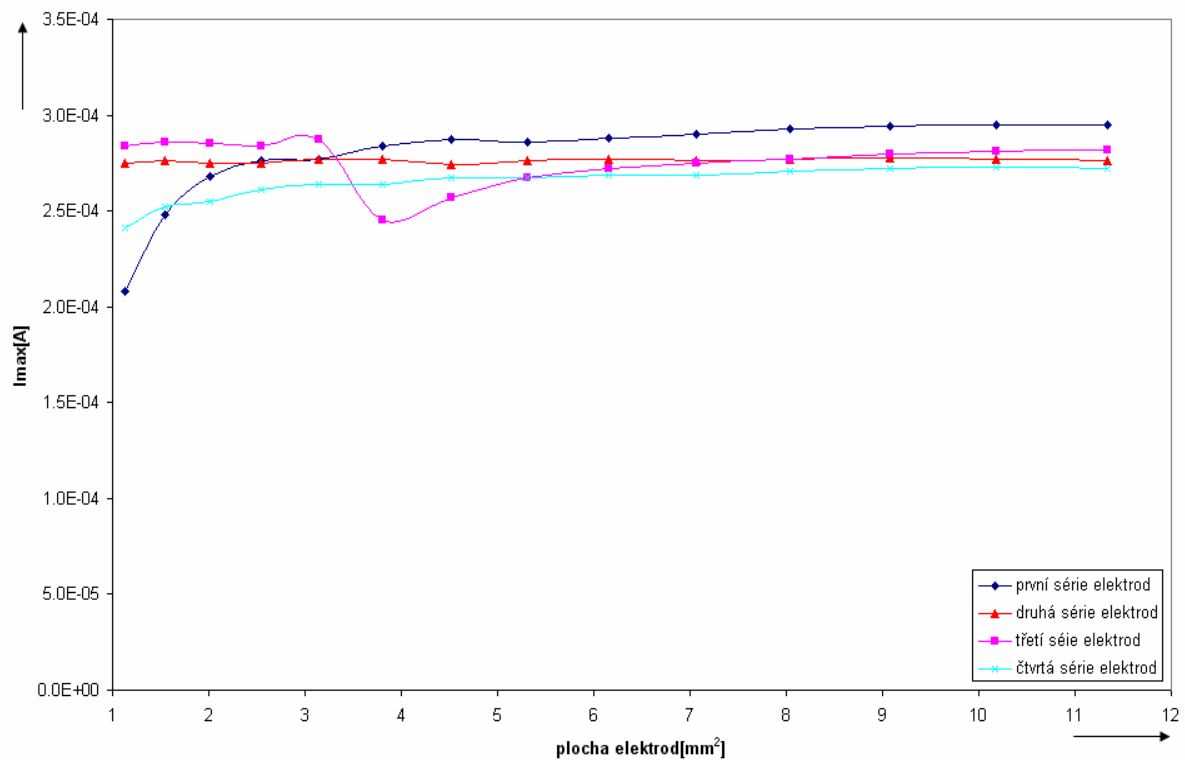


Obr. 5.18: Vliv plochy pomocné elektrody na velikost potenciálu  $U_{pul}$

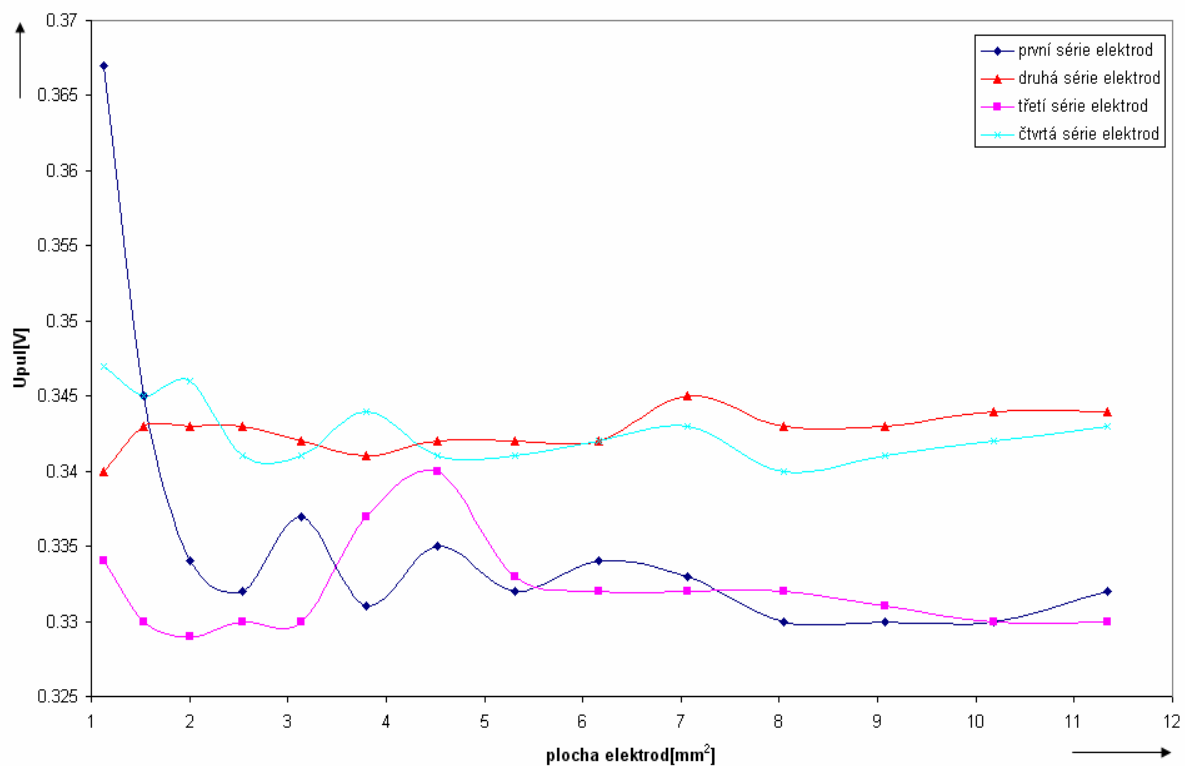
Tabulka 5: Porovnání jednotlivých elektrod první série

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$U_{pul}$ [V]	0.367	0.345	0.334	0.332	0.337	0.331	0.335
$I_{max}$ [ $\mu$ A]	208.0	248.0	268.0	276.0	277.0	284.0	287.0
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$U_{pul}$ [V]	0.332	0.334	0.333	0.330	0.330	0.330	0.332
$I_{max}$ [ $\mu$ A]	286.0	288.0	290.0	293.0	294.0	295.0	295.0

Jak je z uvedených obrázků patrné je změna maximální proudové odezvy (i půlvlnného potenciálu) téměř nezávislá (s výjimkou několika málo elektrod první a třetí série) na ploše pomocné elektrody. Na obr. 5.19 (pro maximální proudovou odezvu) a na obr. 5.20 (pro půlvlnný potenciál) je uvedeno srovnání všech sérií elektrod



Obr. 5.19: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska maximální proudové odezvy



Obr. 5.20: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska potenciálu  $U_{pul}$

V Tabulka 6 jsou uvedeny odchylky od průměrné hodnoty proudové odezvy v %.

**Tabulka 6: Tabulka odchylek pro jednotlivé elektrody – materiál platina**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	12.7 – 17.5	6.6 – 7.7	5.2 – 5.8	3.6 – 4.7	3.9 – 4.5	6.2 – 8.4	5.3 – 5.8
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	2.6 – 4.4	2.7 – 4.2	3.1 – 4.5	3.0 – 4.8	3.2 – 4.6	3.0 – 4.8	3.3 – 4.9

**Tabulka 7: Tabulka odchylek pro jednotlivé elektrody – materiál stříbro**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	17.5 – 19.7	12.1 – 14.7	10.3 – 11.6	8.9 – 10.8	6.5 – 9.5	5.1 – 9.3	5.6 – 8.1
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	6.0 – 7.6	6.7 – 7.3	7.1 – 9.6	8.1 – 12.2	10.7 – 13.6	11.2 – 14.9	13.0 – 16.9

Dané měření bylo provedeno i se stříbrnými pomocnými elektrodami. Měřením se ukázalo, že u dvou sérií elektrod měla charakteristika maximální proudové odezvy stoupající charakter (jedná se o první a čtvrtou sérii elektrod), u jedné série měla charakteristika naopak sestupnou tendenci (třetí série elektrod) a u jedné (druhá série elektrod) byla charakteristika takřka nezávislá na ploše elektrody. Podobně se chovaly i charakteristiky půlvlnných potenciálů.

Bylo zjištěno, že pokud zvolíme za materiál pomocné elektrody platinu dostaneme mnohem menší rozptyl naměřených hodnot než je tomu v případě, kdy je za materiál pomocné elektrody zvoleno stříbro. Ke stejnému výsledku dospějeme i v případě pokud porovnáme Tabulka 6 a Tabulka 7.

Z naměřených hodnot je patrné, že jako materiál pomocné elektrody se platina jeví jako stabilní.

### 5.7.3 Vliv plochy referentní elektrody na výslednou proudovou odezvu

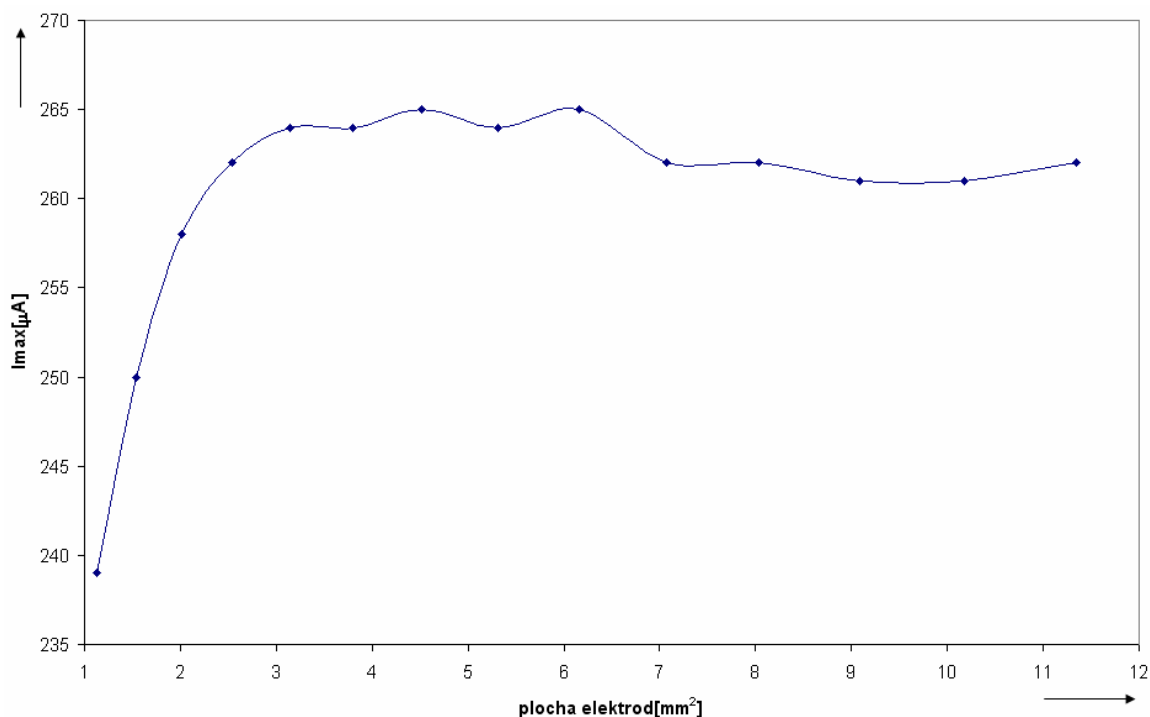
Toto měření probíhalo v tří i dvouelektrodovém systému (schéma uspořádání viz. kapitola 5.5). Pro tříelektrodové uspořádání byla použita klasická zlatá pracovní elektroda (viz. kapitola 5.5), klasická pomocná platinová elektroda (viz. kapitola 5.5) a stříbrná referentní elektroda s měnící se geometrickou plochou. Pro dvouelektrodové uspořádání byla použita jen klasická zlatá pracovní elektroda a stříbrná referentní elektroda.

V tří i dvouelektrodovém zapojení byly měřeny vždy dvě série elektrod (zde je rozdíl oproti předcházejícím měřením).

Natisknuté elektrody se stříbrnou elektrodou, které byly použity ve funkci referentní elektrody vypadaly podobně jako elektrody na obr. 5.2.

### 5.7.3.1 Měření v tříelektrodovém uspořádání

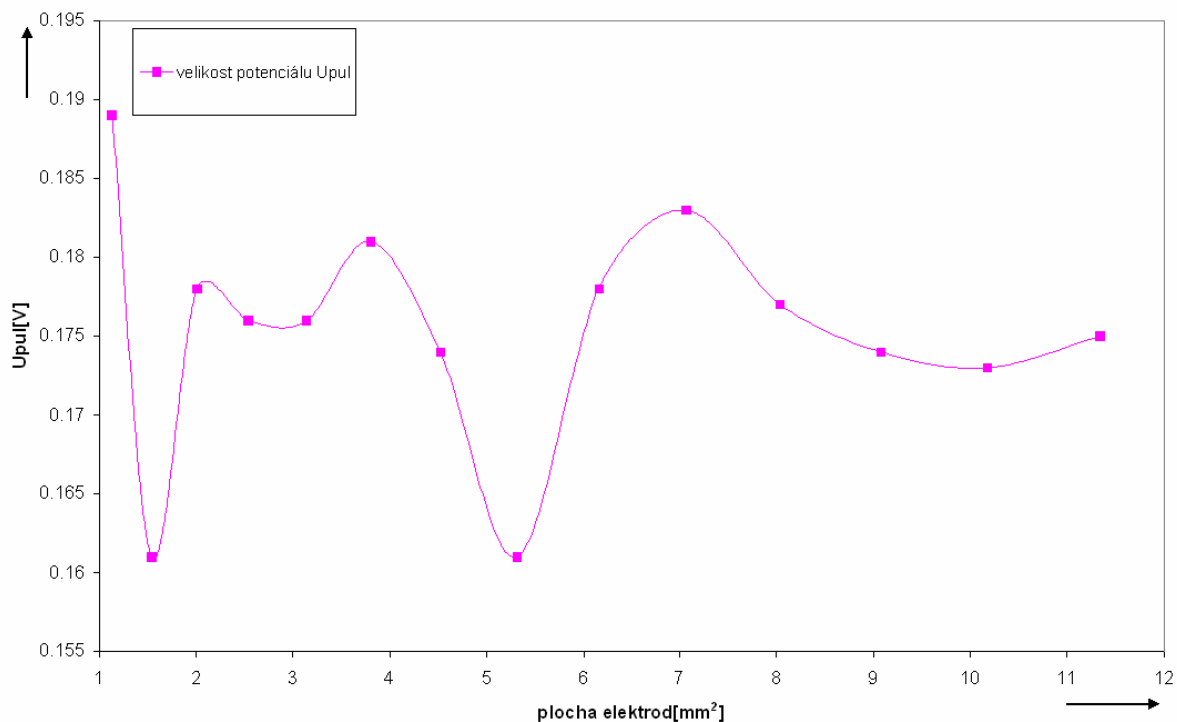
Tyto elektrody byly označeny 1b až 14b. Na obr. 5.21 je vidět změna maximální proudové odezvy pro změnu plochy referentní elektrody. Na obr. 5.22 je pak vidět vliv plochy referentní elektrody na velikost půlvolného potenciálu. V Tabulka 8 jsou přehledně uvedeny velikosti píků pro jednotlivé plochy referentní elektrody a jím odpovídající půlvolné potenciály. Hodnoty platné pro druhou sérii elektrod byly podobné a proto zde nejsou uvedeny



Obr. 5.21: Vliv plochy referentní elektrody na velikost proudové odezvy

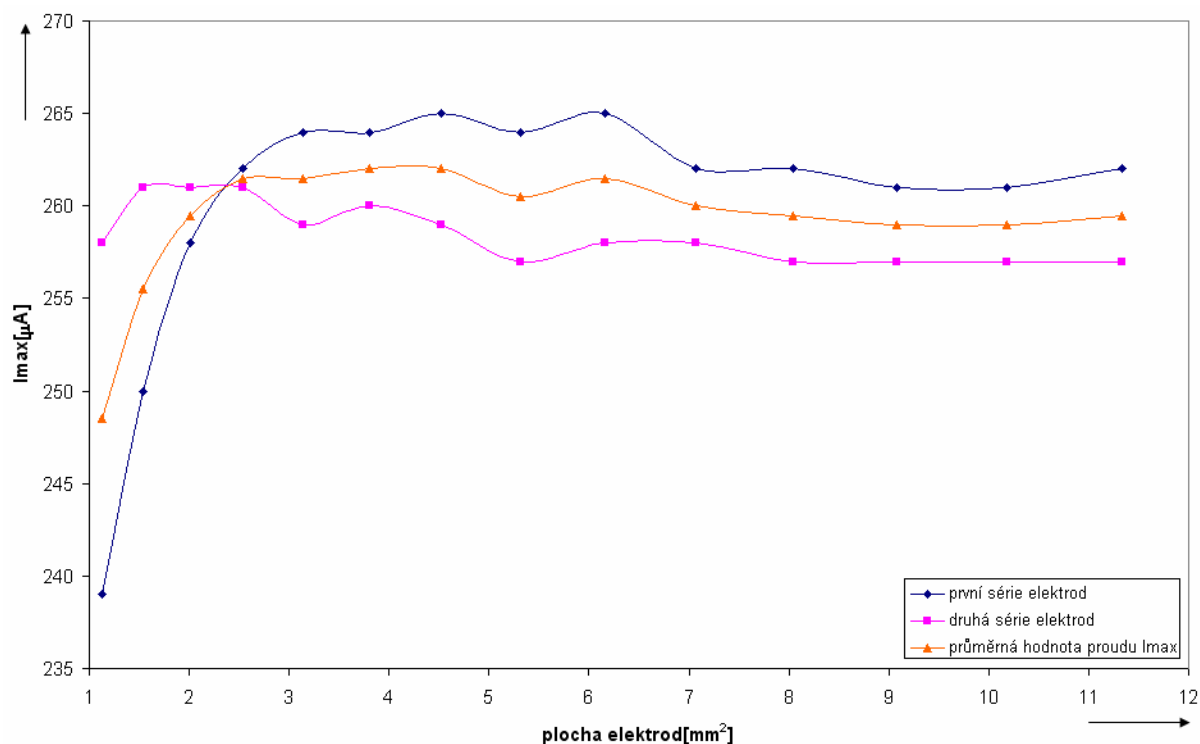
Tabulka 8: Porovnání jednotlivých elektrod první série

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Upul[V]	0,189	0,161	0,178	0,176	0,176	0,181	0,174
Imax[µA]	239	250	258	262	264	264	265
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Upul[V]	0,161	0,178	0,183	0,177	0,174	0,173	0,175
Imax[µA]	264	265	262	262	261	261	262

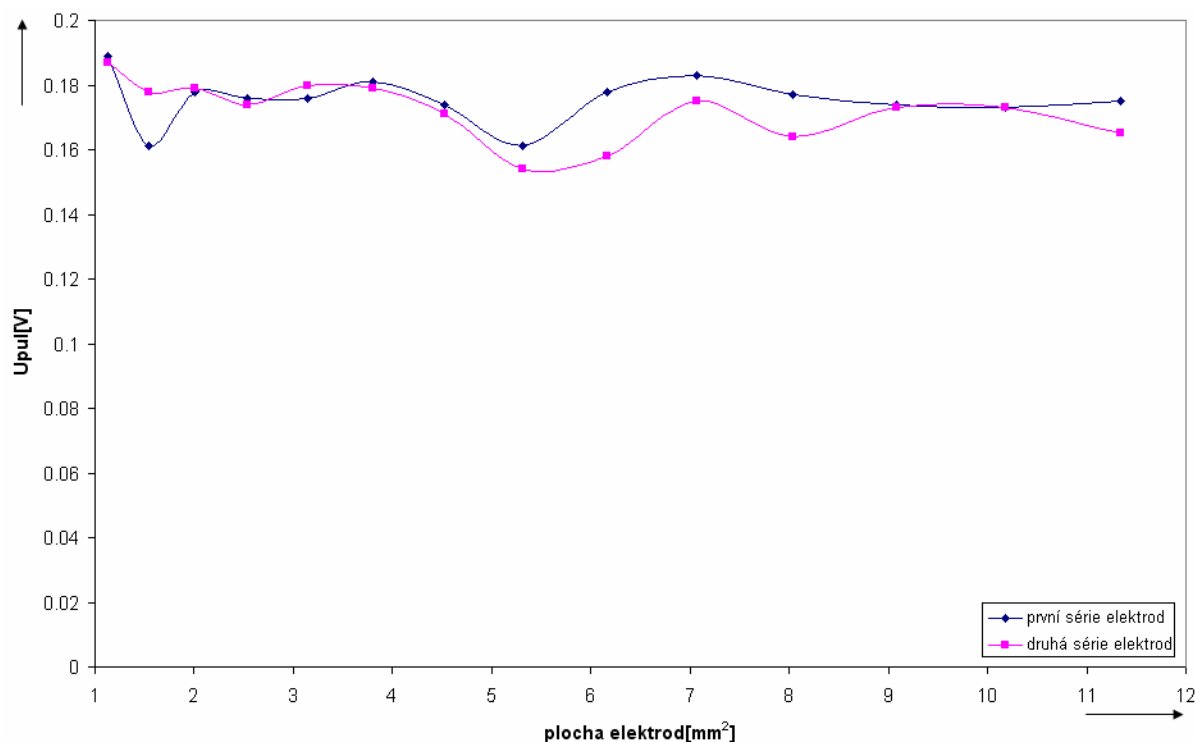


**Obr. 5.22: Vliv plochy referentní elektrody na půlvlnný potenciál**

Celkové porovnání jednotlivých sérií elektrod je uvedeno na obr. 5.23 (pro maximální proudovou odezvu), na obr. 5.24 (pro půlvlnný potenciál). Tabulka 9 a Tabulka 10 udává relativní chyby pro proud  $I_{max}$ .



**Obr. 5.23: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska maximální proudové odezvy**



**Obr. 5.24: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska půlvlnného potenciálu**

**Tabulka 9: Relativní chyby (pro proud  $I_{max}$ ) - první série elektrod**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	8.0	3.8	0.7	0.8	1.6	1.6	2.0
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	1.6	2.0	0.8	0.8	0.4	0.4	0.8

**Tabulka 10: Relativní chyby (pro proud  $I_{max}$ ) - druhá série elektrod**

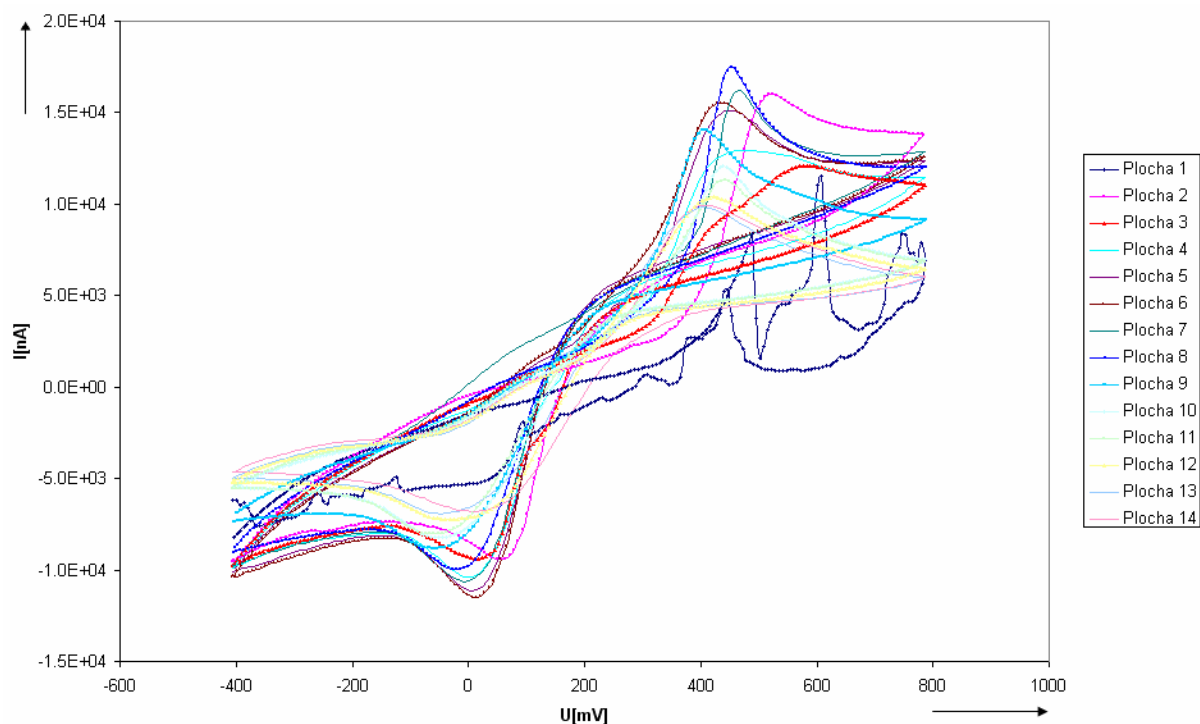
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	0.2	0.9	0.9	0.9	0.2	0.5	0.2
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	0.6	0.2	0.2	0.6	0.6	0.6	0.6

### 5.7.3.2 Měření ve dvouelektrodovém uspořádání

Měření ve dvouelektrodovém uspořádání (viz. kapitola 5.5) bylo na rozdíl od uspořádání tříelektrodového realizováno na polarografu Polarographic Analyzer PA4 od firmy Laboratorní přístroje Praha. Tato změna vyplynula z „horší“ schopnosti polarografu PST 050 od firmy VoltaLab měřit ve dvou elektrodovém zapojení. Toto měření sloužilo pouze ke zjištění, zda by nebylo možné realizovat daná měření ve dvouelektrodovém zapojení.

Při vlastním měření byly elektrody (pracovní a referentní) umístěny pokud možno co nejbližší k sobě, aby se eliminoval vliv odporu elektrolytu.

Tyto elektrody byly označeny 1d až 14d. Vliv velikosti plochy referentní elektrody na výslednou proudovou odezvu ukazuje obr. 5.25.



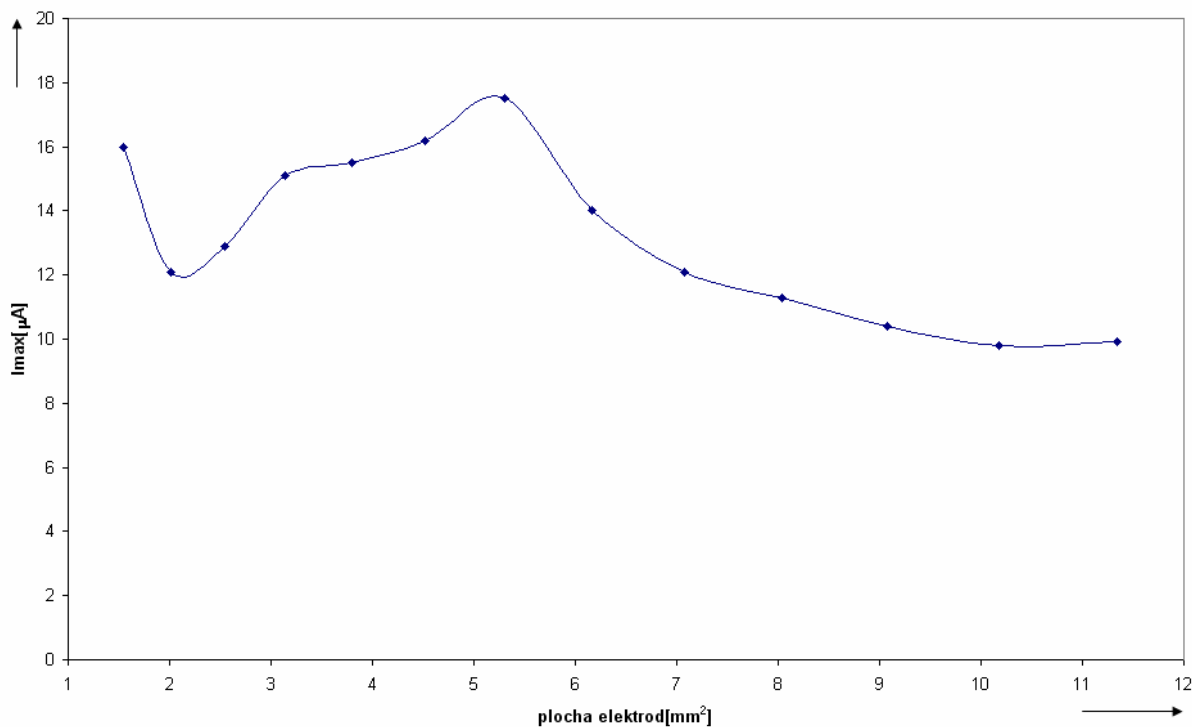
**Obr. 5.25: Vliv plochy referentní elektrody na výsledný voltamogram**

Na obr. 5.26 je vidět vliv změny plochy referentní elektrody na velikost maximální proudové odezvy na obr. 5.27 je vidět vliv změny plochy referentní elektrody na velikost půlvlnného potenciálu. V Tabulka 11 jsou uvedeny maximální hodnoty proudové odezvy a jím odpovídající hodnoty půlvlnného potenciálu  $U_{pul}$ . Hodnoty platné pro druhou sérii elektrod byly podobné a nejsou zde uvedeny.

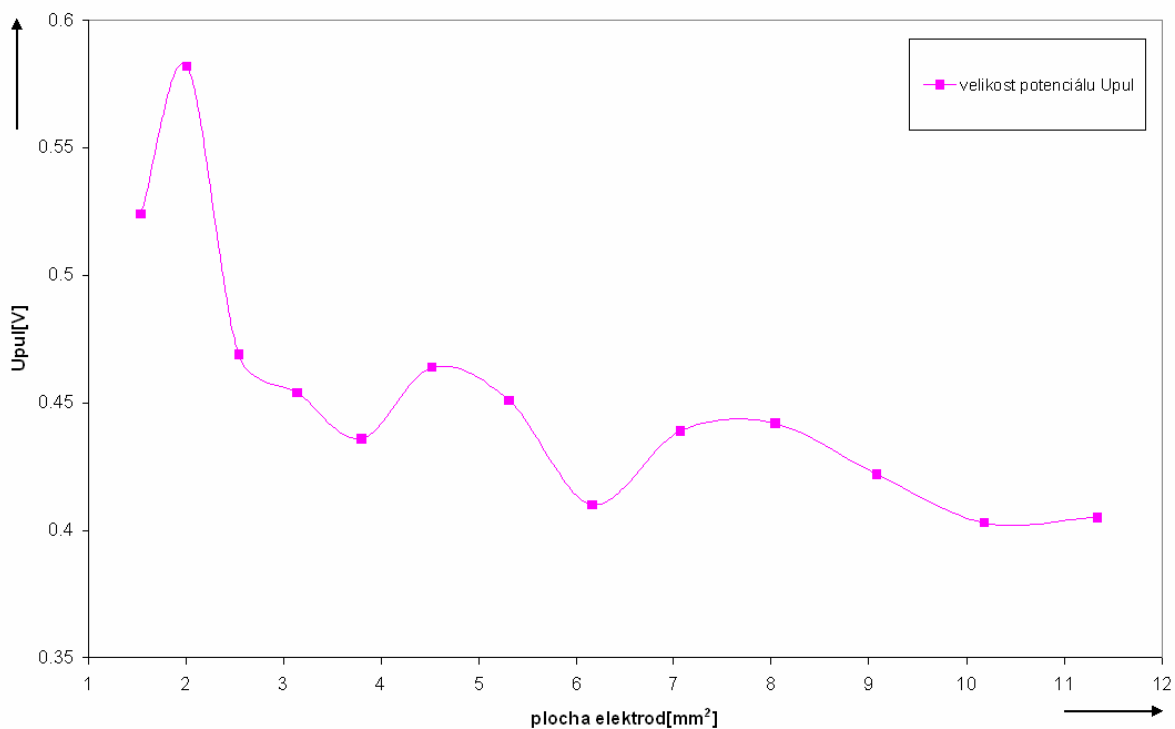
**Tabulka 11: Porovnání jednotlivých elektrod**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$U_{pul}[V]$	-	0,524	0,582	0,469	0,454	0,436	0,464
$I_{max}[\mu A]$	-	16.0	12.1	12.9	15.1	15.5	16.2
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$U_{pul}[V]$	0,451	0,410	0,439	0,442	0,422	0,403	0,405
$I_{max}[\mu A]$	17.5	14.0	12.1	11.3	10.4	9.8	9.9

**Poznámka:** Hodnoty pro elektrodu 1 nejsou v tabulce uvedeny z důvodu nemožnosti odečtu těchto hodnot (viz. obr. 5.25: Vliv plochy referentní elektrody na výsledný voltamogram - Plocha 1).

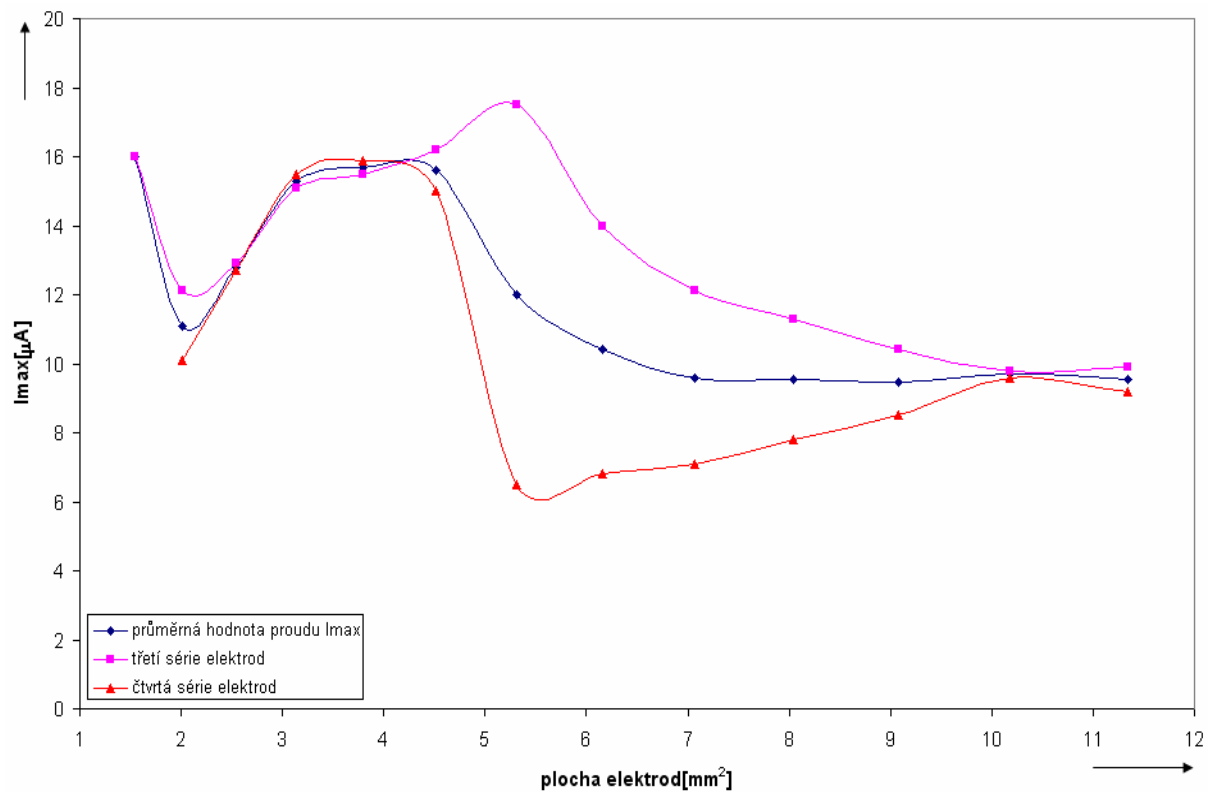


**Obr. 5.26: Vliv plochy referentní elektrody na velikost proudové odezvy**

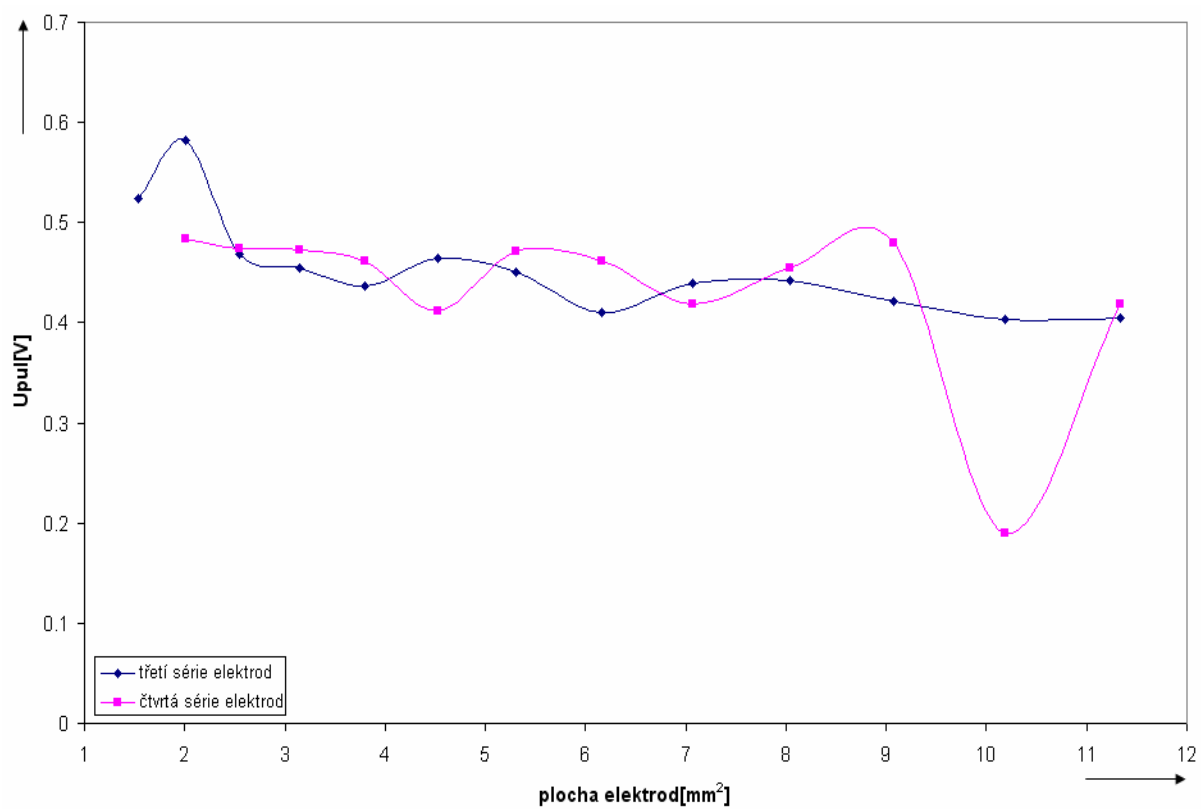


**Obr. 5.27: Vliv plochy referentní elektrody na půlvlnný potenciál**

Celkové porovnání jednotlivých sérií elektrod je uvedeno na obr. 5.28 (pro maximální proudovou odezvu), na obr. 5.29 (pro půlvlnný potenciál). Tabulka 12 a Tabulka 13 udává relativní chyby pro proud  $I_{max}$ .



Obr. 5.28: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska maximální proudové odezvy



Obr. 5.29: Porovnání jednotlivých sérií elektrod z hlediska půlvlnného potenciálu

**Tabulka 12: Relativní chyby (pro proud  $I_{max}$ ) - třetí série elektrod**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	-	20.3	9.0	3.0	13.5	16.5	21.8
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	31.6	5.3	9.0	15.0	21.8	26.3	25.6

**Tabulka 13: Relativní chyby (pro proud  $I_{max}$ ) - čtvrtá série elektrod**

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\delta r[\%]$	-	-	2.9	22.1	49.0	52.9	44.2
	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
$\delta r[\%]$	37.5	34.6	31.7	25.0	18.3	7.7	11.5

Porovnáním získaných hodnot maximální proudové odezvy pro jednotlivé systémy (rozumíme dvou a tříelektrodový) – jedná se o obrázky obr. 5.23 a obr. 5.28 – byl zjištěn jasný rozdíl. V tříelektrodovém uspořádání dosahují jednotlivé proudové odezvy takřka stejných maximálních proudových hodnot zatímco v uspořádání dvouelektrodovém to samé říci nemůžeme. K podobnému závěru dojdeme i pokud se zaměříme na půlvlnný potenciál.

Porovnáním tabulek – Tabulka 9 (respektive Tabulka 10) a Tabulka 12 (respektive Tabulka 13) bylo zjištěno, že v tříelektrodovém zapojení se při změně plochy referenční elektrody dosahuje menších relativních chyb než je tomu v uspořádání dvouelektrodovém. Rozdíl v relativních chybách je v některých případech i o dva řády. Porovnáním půlvlnných potenciálů bylo zjištěno, že jeho změny jsou v tříelektrodovém zapojení podstatně menší než v zapojení dvouelektrodovém. Rozdíl v proudové odezvě je také markantní, ale je potřeba připomenout, že při měření v dvouelektrodovém uspořádání došlo ke změně pracovní elektrody (byla použita zlatá pracovní elektroda tlustovrstvého senzoru). Z tohoto důvodu je vyhodnocování této veličiny zavádějící.

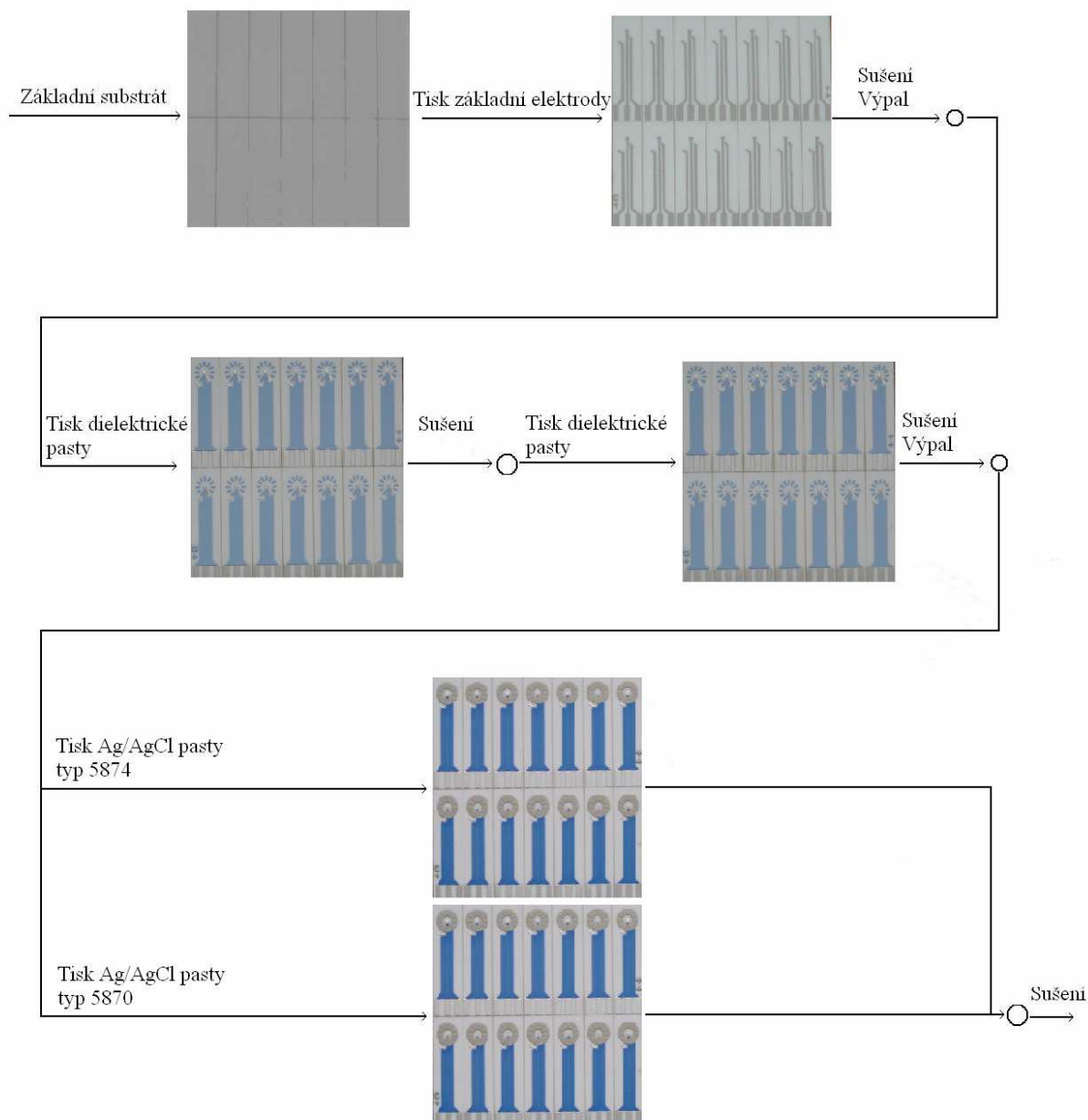
Ze získaných měření je tedy jasné, že tříelektrodové zapojení je co se týká reprodukovatelnosti měření mnohem lepší než zapojení dvouelektrodové. To je také důvod proč se dvouelektrodové zapojení nepoužívá.

## **5.8 Vliv materiálu referenční elektrody na výslednou proudovou odezvu**

Cílem měření bylo zjistit proudové odezvy Ag/AgCl elektrod, které byly vyrobeny různými způsoby. Ag/AgCl vrstva byla vytvořena buď pomocí TLV past nebo elektrochemicky.

Měření probíhalo v tříelektrodovém uspořádání (viz. kapitola 5.5), kde byla použita klasická zlatá elektroda (viz. kapitola 5.5), pomocná klasická platinová elektroda (viz. kapitola 5.5) a již zmiňované referenční elektrody. Jako měřicí roztok byl opět použit standardní elektrochemický roztok ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného.

Technologický postup výroby referenční elektrody je uveden na obr. 5.30.



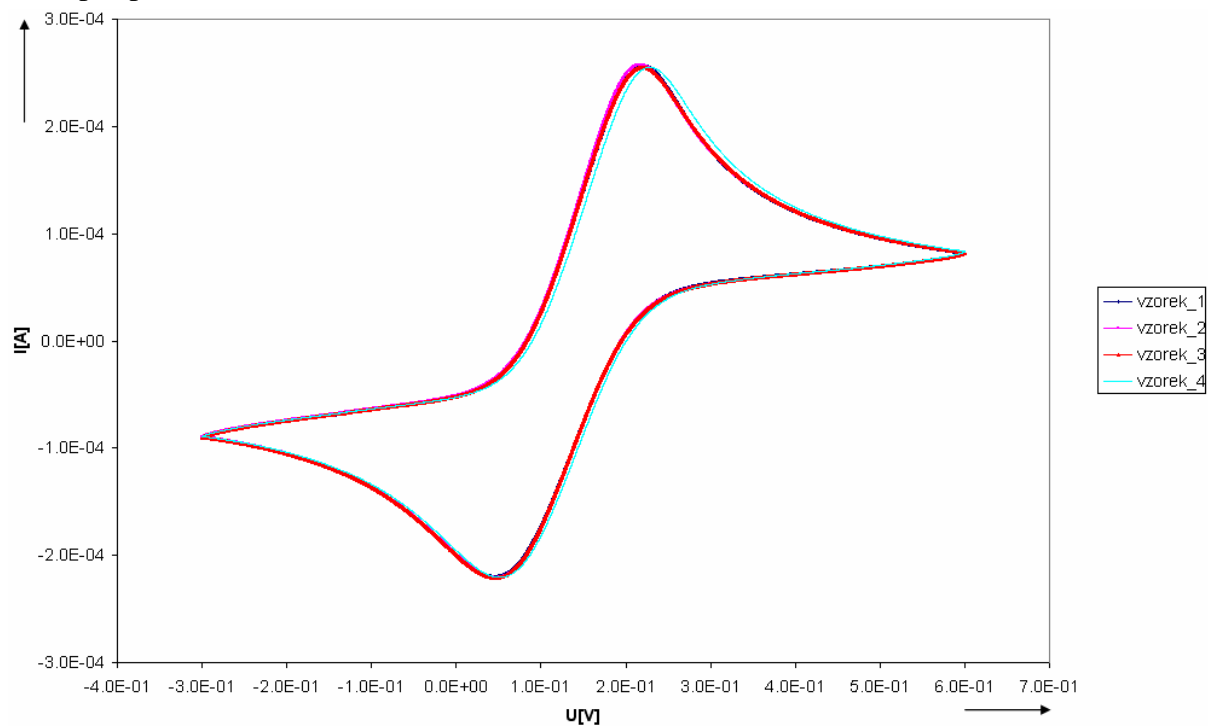
**Obr. 5.30: Technologický postup výroby referenční elektrody realizované komerčními TLV Ag/AgCl pastami od firmy DuPont**

### 5.8.1 Ověření vlastností komerčních TLV Ag/AgCl past

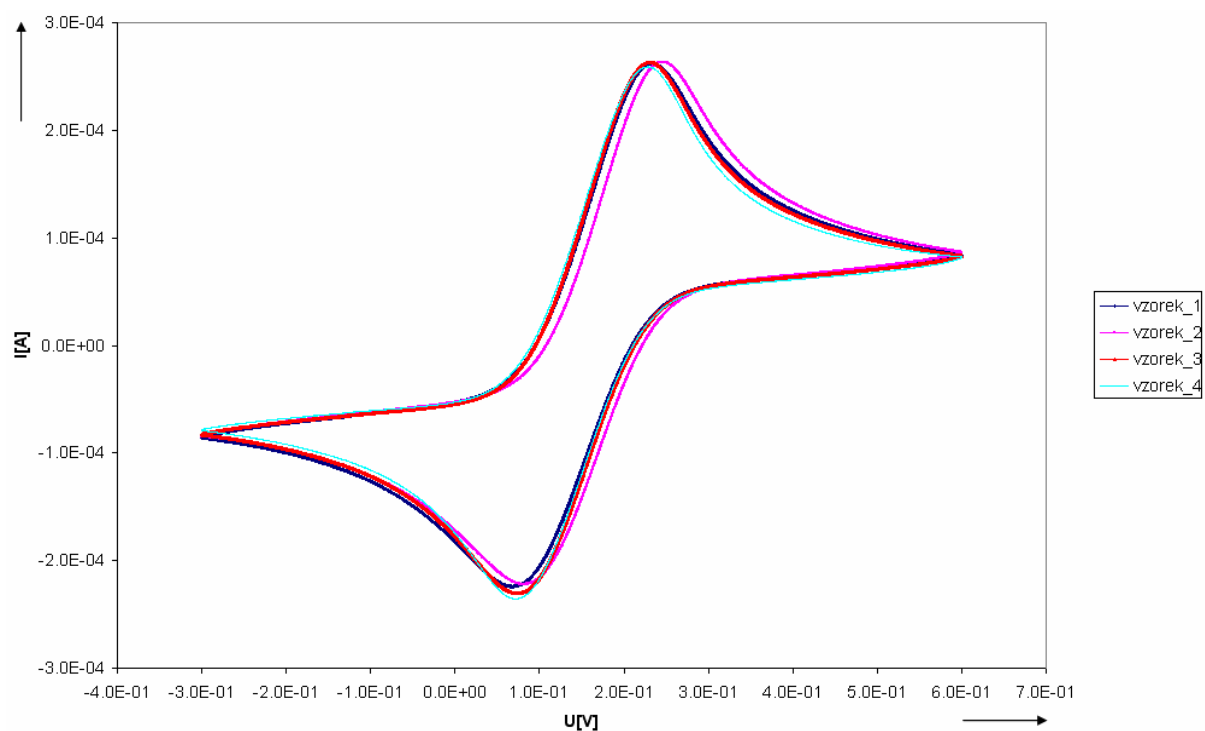
Pro vytvoření Ag/AgCl referenčních elektrod byly použity dva druhy komerčních Ag/AgCl past od firmy DuPont [16]. Jedná se o polymerní pasty což znamená, že se nemusí vypalovat, ale stačí je pouze vysušit při teplotách kolem 125 °C po dobu 15 minut. Použité pasty měly označení 5874 a 5870.

Elektrochemická charakterizace referenčních Ag/AgCl past probíhala v tříelektrodovém uspořádání v elektrochemickém roztoku ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného. Měření probíhalo vždy na čtyřech vzorcích od každého druhu pasty.

Jednotlivé proudové odezvy jsou vyneseny na obr. 5.31 (pro pastu DuPont 5874) a na obr. 5.32 (pro pastu DuPont 5870).

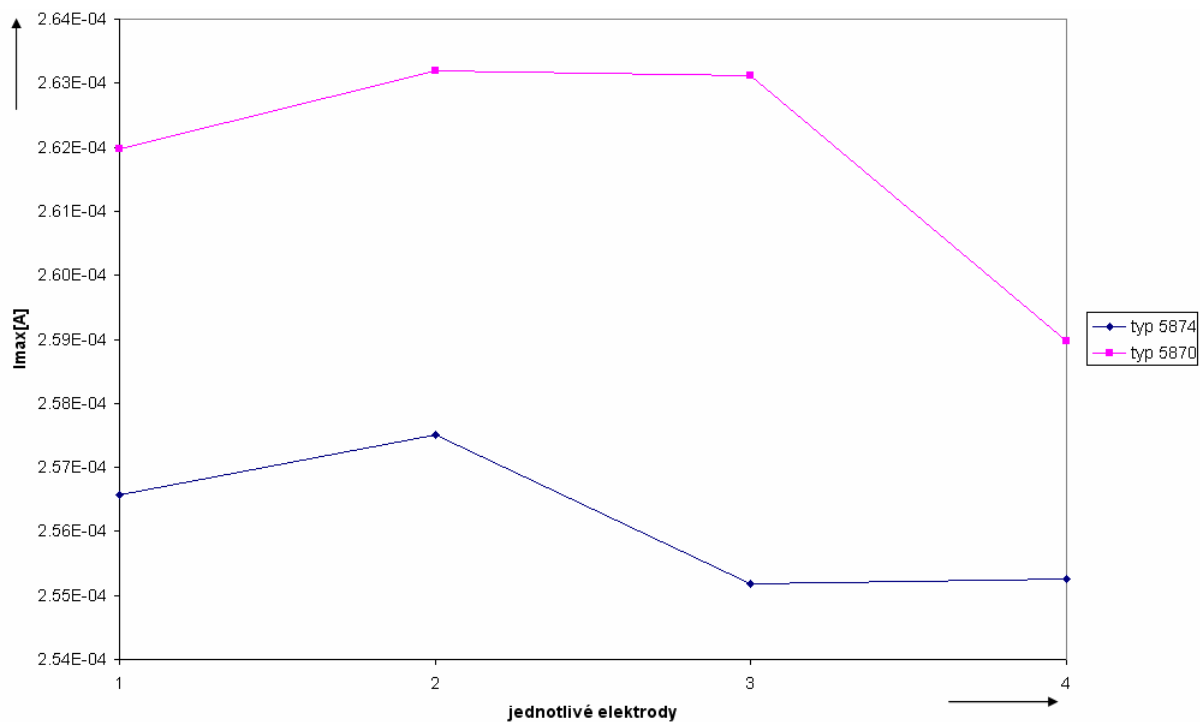


Obr. 5.31: Proudová odezva pro pastu DuPont 5874

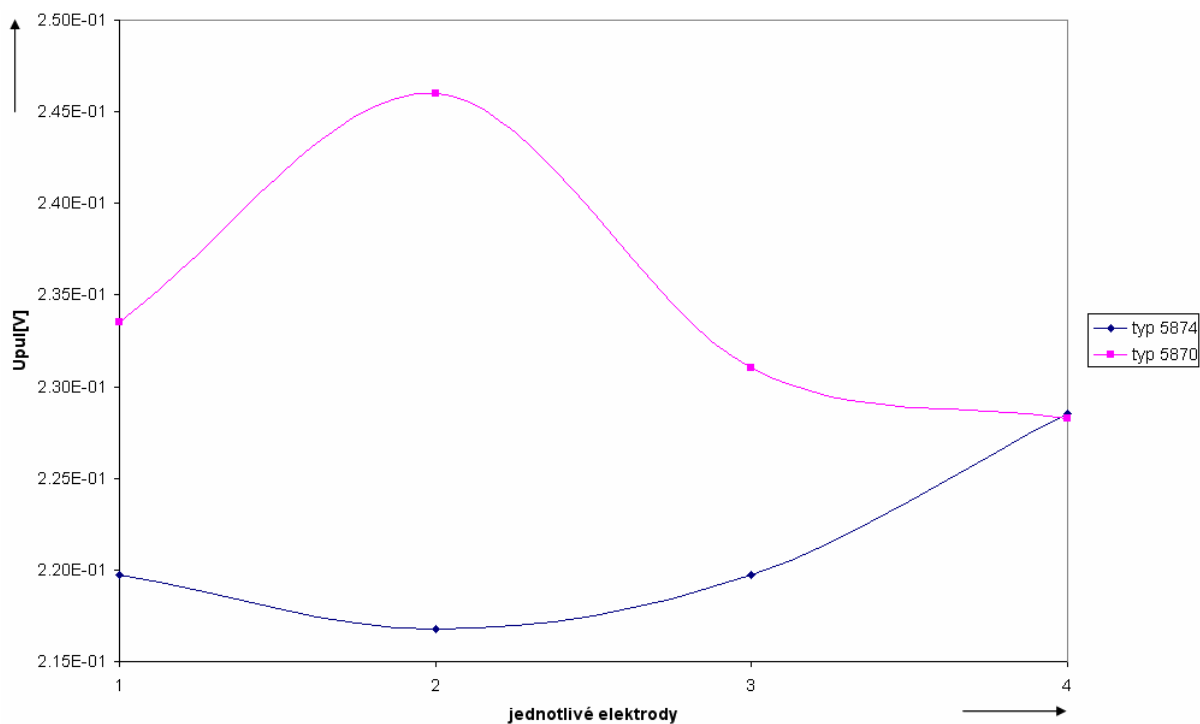


Obr. 5.32: Proudová odezva pro pastu DuPont 5870

Porovnání maximálních proudových odezev pro oba typy past je vidět na obr. 5.33. Na obr. 5.34 je potom srovnání jednotlivých půlvlnných potenciálů.



Obr. 5.33: Srovnání maximálních proudových odezev



Obr. 5.34: Srovnání půlvlnného potenciálu  $U_{pul}$

Z obr. 5.31 a obr. 5.32 je zřejmé, že při použití Ag/AgCl pasty typu 5870 respektive 5874 je při opakovaném měření dosahováno téměř reprodukovatelných výsledků.

Porovnáním obou typů elektrod (obr. 5.33 a obr. 5.34) lze dojít k závěru, že pro měření ve zvoleném typu elektrolytu není podstatné, jakou komerční pastu pro zhotovení referenční

elektrody zvolíme. Z obr. 5.34 rovněž vyplývá, že elektroda zhotovená z pasty typu 5874 lépe „drží“ hodnotu půlvlnného potenciálu.

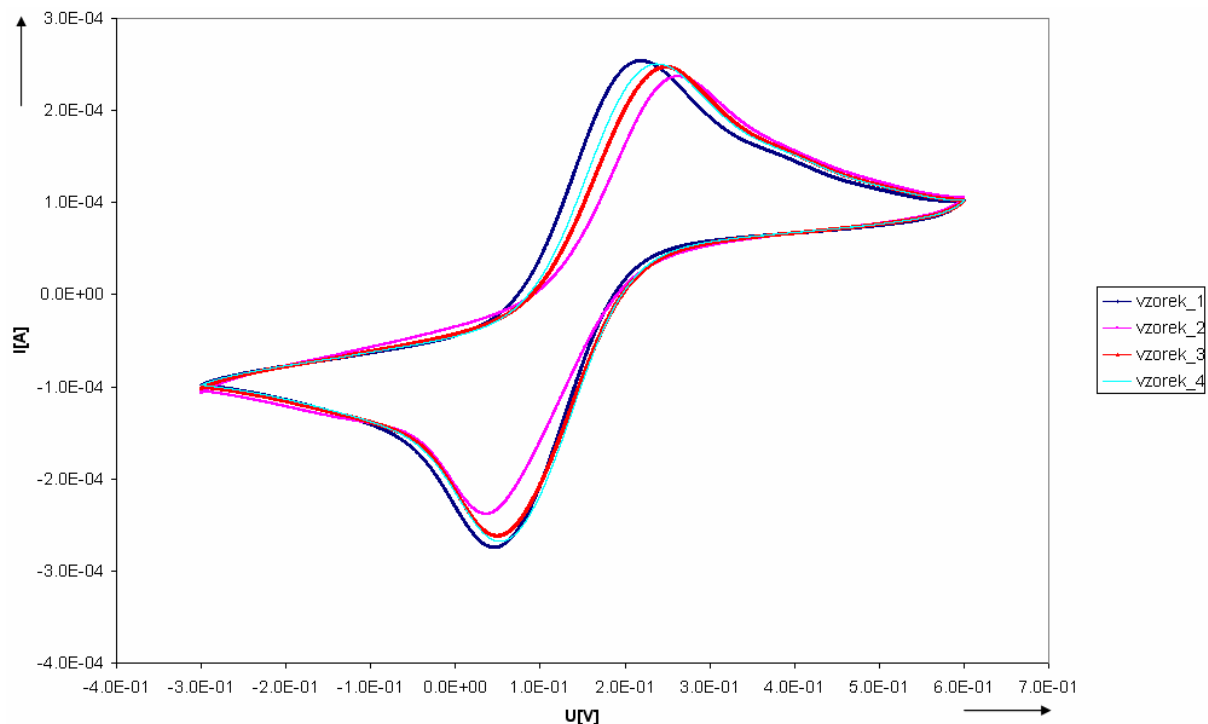
### 5.8.2 Ověření vlastností Ag/AgCl referentních elektrod vytvořených elektrochemicky

Při výrobě těchto elektrod bylo postupováno podle [17]. Příprava spočívala v elektrochemické reoxidaci v roztoku 0,2 M KCl, které mělo pH 2. Toto pH bylo „nastaveno“ přidáním roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl).

Vlastní vytváření Ag/AgCl elektrody probíhalo v tříelektrodovém zapojení, kde byla použita klasická platinová pomocná elektroda (viz. kapitola 5.5), klasická Ag/AgCl referentní elektroda (viz. kapitola 5.5) a ve funkci pracovní elektrody byla použita TLV stříbrná pracovní elektroda (referentní elektroda TLV senzoru na obr. 5.1, na které se elektrochemicky vytvářela vrstva Ag/AgCl). Elektrodotový potenciál byl rozmítán od 0 V do +1,2 V proti Ag/AgCl elektrodě s rozmítací rychlostí 100 mV/s. Počet cyklů byl zvolen 50. Celé elektrochemické vytváření této vrstvy bylo realizováno na polarografu Polarographic Analyzer PA4 od firmy Laboratorní přístroje Praha. Nastavení polarografu PA4 je uvedeno v Tabulce 14. Výslednou proudovou odezvu takto vytvořených elektrod ukazuje obr. 5.35.

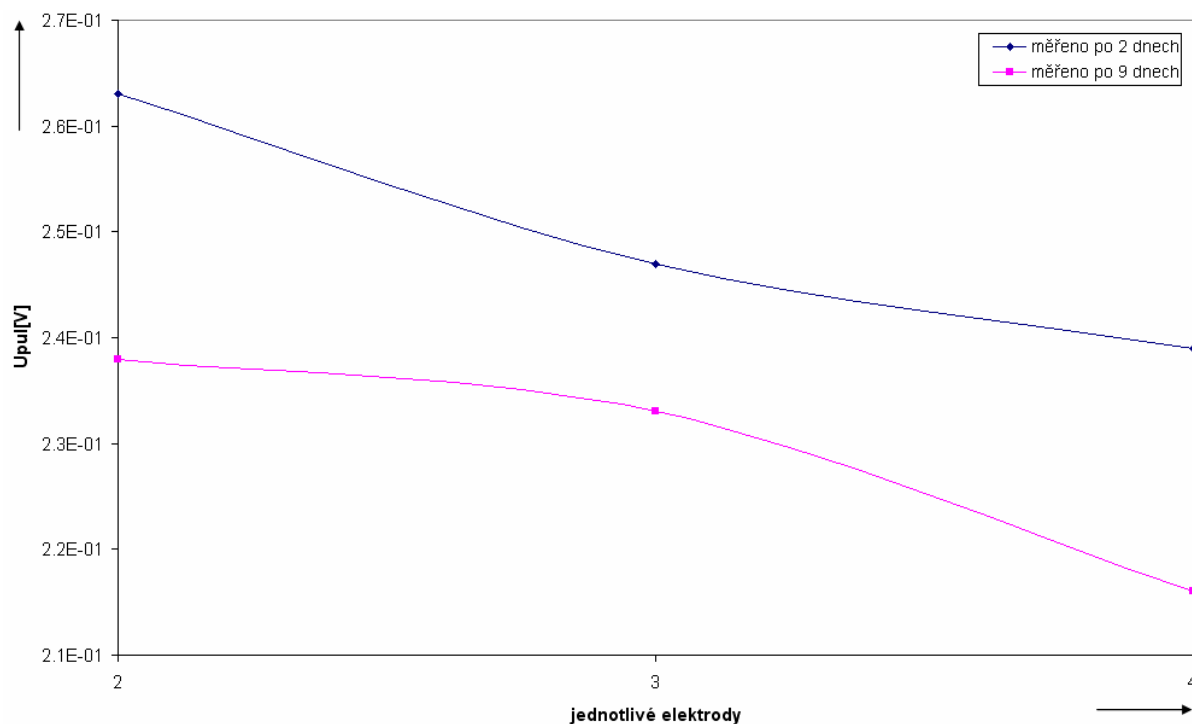
**Tabulka 14: Nastavení polarografu PA4 pro elektrochemické vytváření elektrod**

Nastavovaný parametr	Nastavená hodnota
Clock [s]	FSDPP
Operation mode [-]	DC
Program [-]	0
Deposit time [s]	0
RC [ms]	100
Filter [s]	0.2
Presweep time [s]	3
Scan rate [mV/s]	100
Modulation amplitude [mV]	50
Current range [-]	3

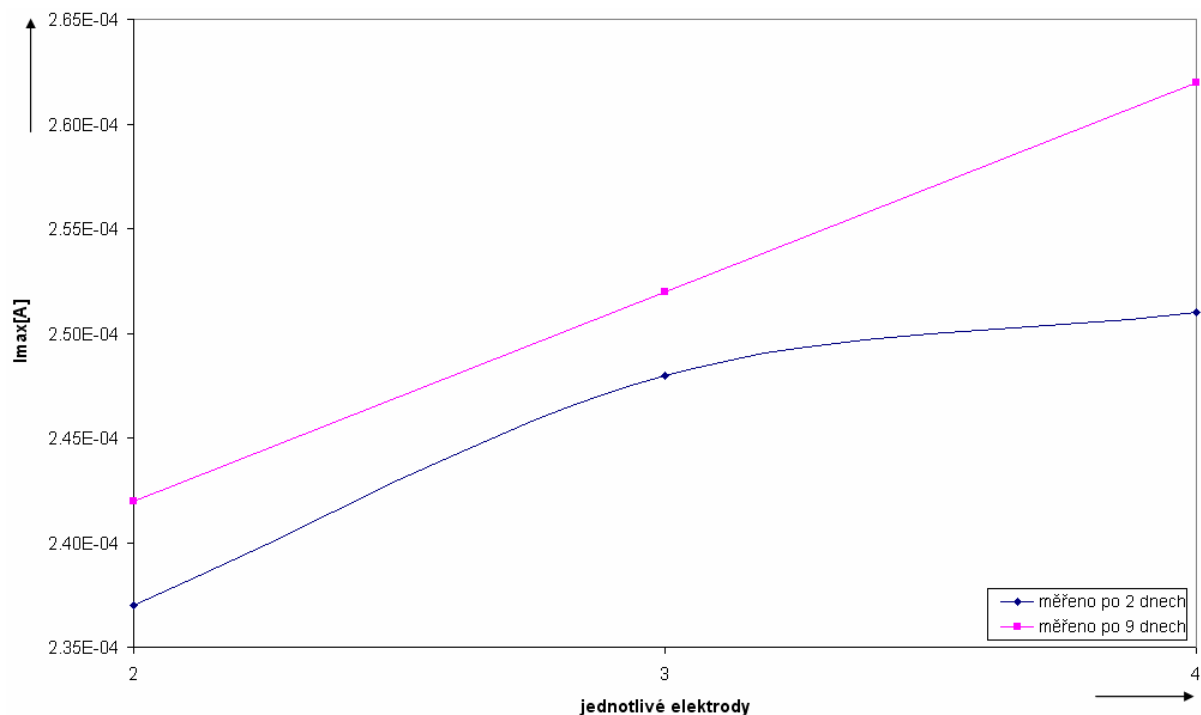


**Obr. 5.35: Proudová odezva elektrochemicky vytvořených elektrod**

Kontrolním měřením elektrochemicky realizovaných referenčních elektrod bylo zjištěno, že s postupem času dochází ke změně jak velikosti maximální proudové odezvy  $I_{max}$ , tak i ke změně velikosti půlvlnného potenciálu  $U_{pul}$ . Bylo proto provedeno srovnávací měření a to po dvou a devíti dnech po vyrobení Ag/AgCl vrstvy. Obr. 5.36 ukazuje vliv stárnutí na velikost půlvlnného potenciálu, obr. 5.37 pak vliv na velikost maximální proudové odezvy.



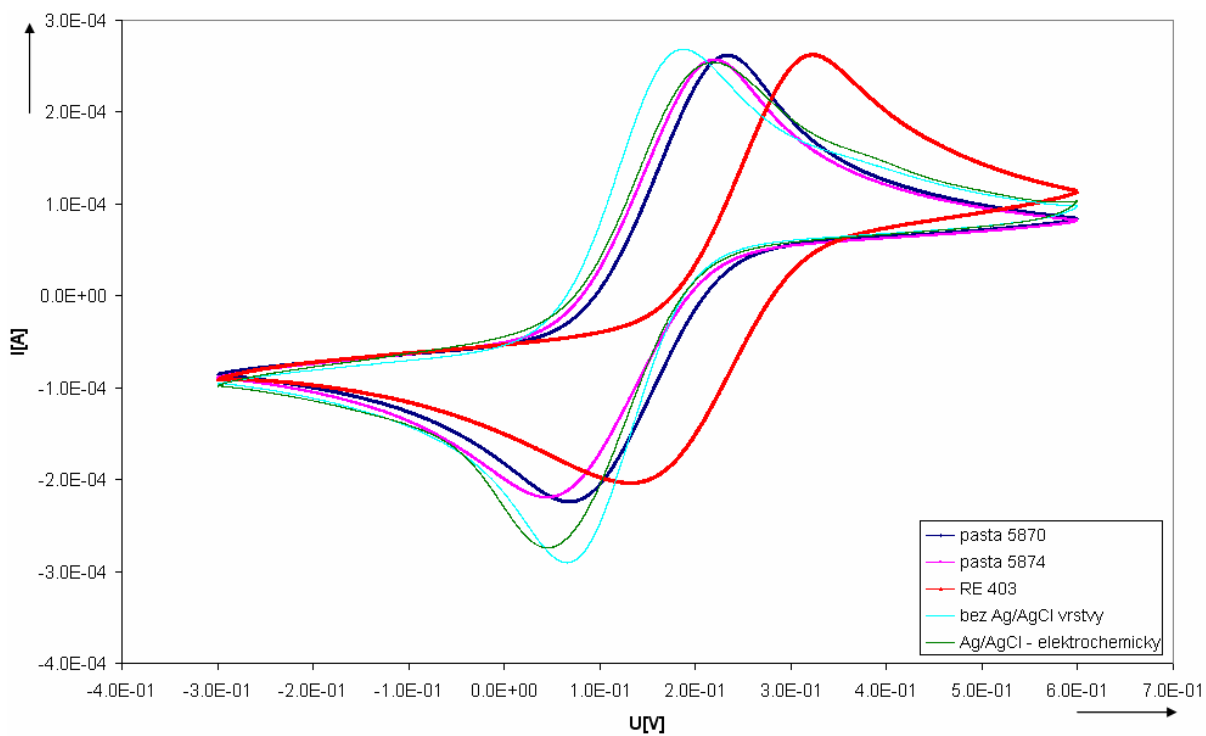
**Obr. 5.36: Vliv stárnutí na velikost půlvlnného potenciálu  $U_{pul}$**



**Obr. 5.37: Vliv stárnutí na maximální proudovou odezvu  $I_{max}$**

Bylo zjištěno (obr. 5.36), že velikost půlvlnného potenciálu se s časem zmenšuje. Opačná situace nastala u maximální proudové odezvy, kde byl pozorován nepatrný nárůst a linearizace křivky po devíti dnech (obr. 5.37).

Na obr. 5.38 je zobrazeno porovnání proudových odezev všech typů použitých referenčních elektrod.



**Obr. 5.38: Porovnání proudových odezev všech referenčních elektrod**

Z obrázku je vidět, že maximální proudové odezvy jsou u všech typů elektrod takřka totožné zatímco půlvlnné potenciály se značně liší, a to především vůči klasické Ag/AgCl elektrodě. To může být způsobeno tím, že se u klasické Ag/AgCl elektrody RE 403 uplatňuje roztok KCl, který je uvnitř skleněné baňky elektrody. Rozdíl půlvlnných potenciálů podle obr. 5.38 mezi komerční elektrodou RE 403 a elektrodami zhotovenými (buď elektrochemicky nebo pomocí tlustovrstvých past) je cca 100 mV. Z tohoto obrázku rovněž vyplývá, že voltamogram, který byl získán pomocí Ag/AgCl elektrody vyrobené tlustovrstvou pastou typu 5874 je dosti podobný (s výjimkou maximální proudové odezvy v záporné oblasti) jako voltamogram, který získáme při použití referentní Ag/AgCl elektrody vyrobené elektrochemicky.

Nejnižší reprodukovatelnosti měření bylo dosaženo u elektrochemicky vyrobených Ag/AgCl referentních elektrod (viz. obr. 5.36 a obr. 5.37). Zde se mohly uplatnit dvě hlediska a to:

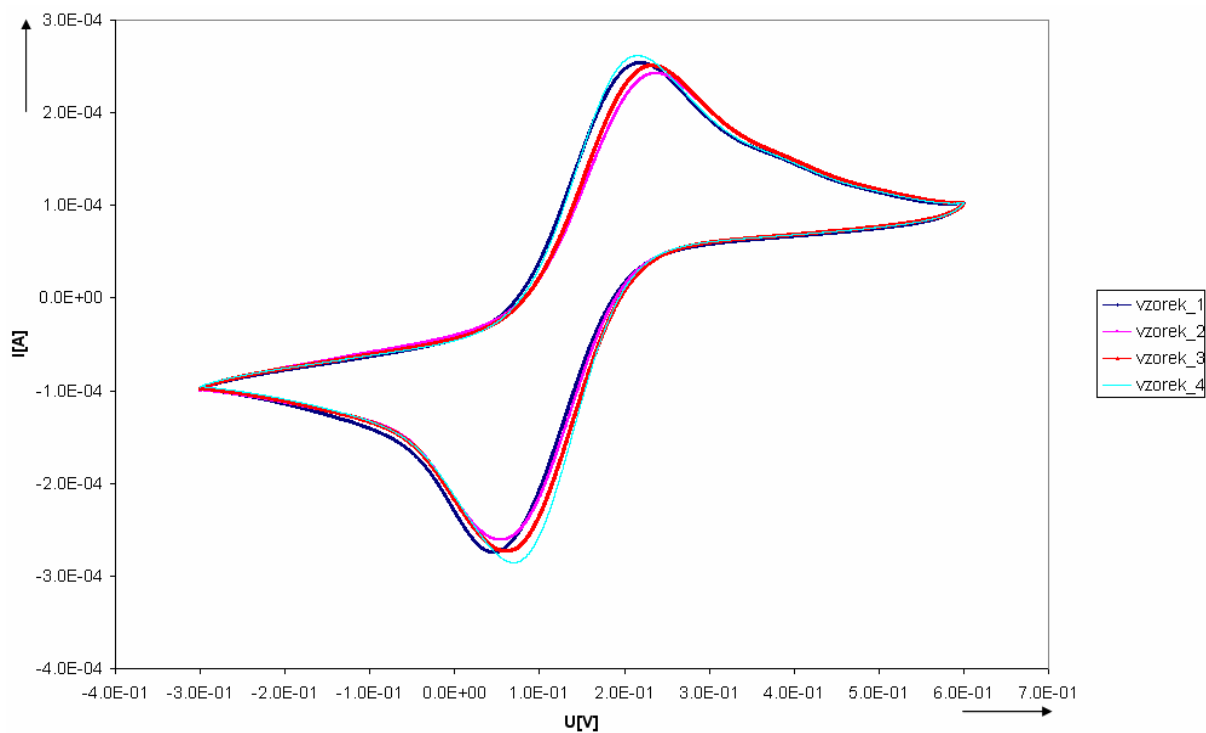
- a) vliv počtu cyklů při výrobě Ag/AgCl vrstvy,
- b) vliv stárnutí.

Add a:

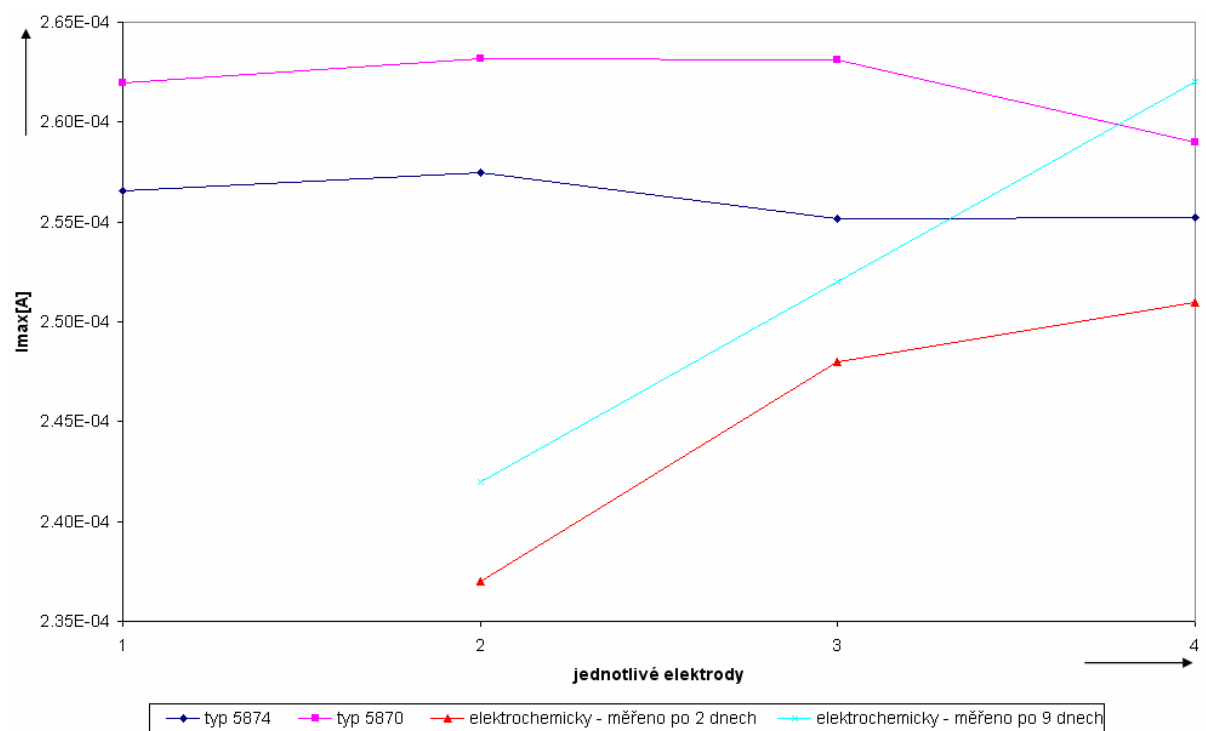
Měřením bylo zjištěno, že vliv cyklování má na reprodukovatelnost měření minimální vliv.

Add b:

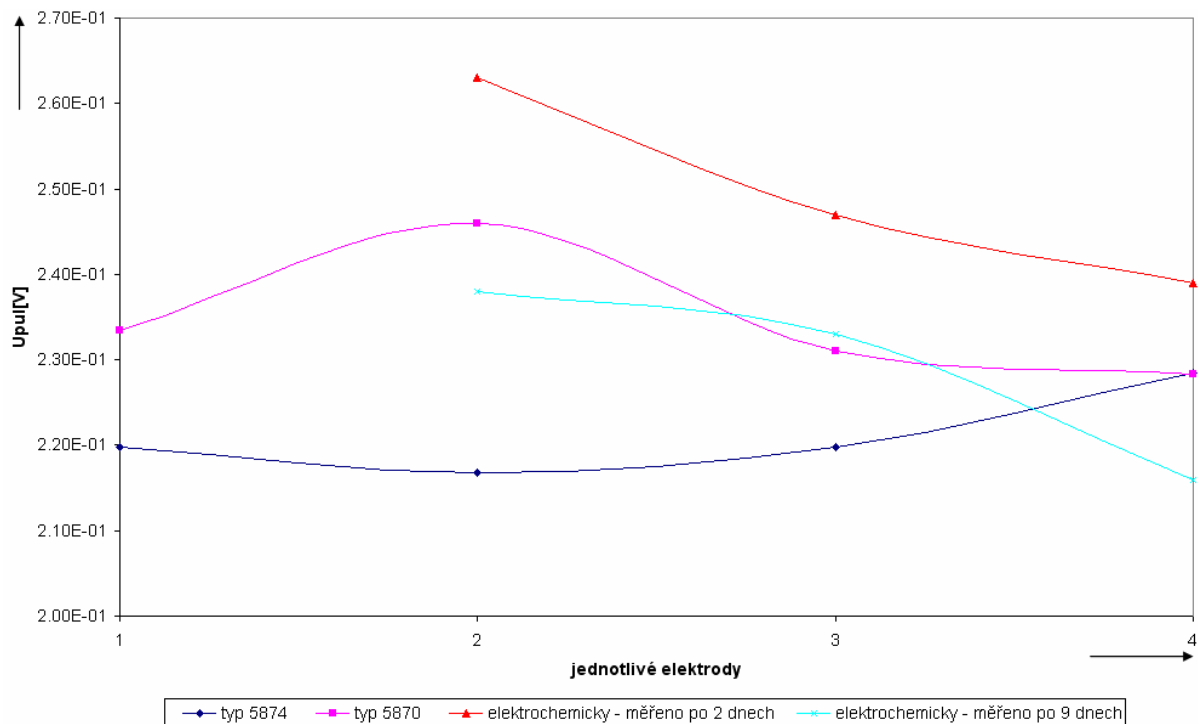
Z obr. 5.36 respektive obr. 5.37 je jasně patrný vliv stárnutí jak na velikost maximální proudové odezvy tak i na hodnotu půlvlnného potenciálu. Je třeba říci, že stárnutím vytvořené Ag/AgCl vrstvy docházelo k ustalování důležitých parametrů ( $I_{max}$ ,  $U_{pul}$ ) směrem k hodnotám, které byly charakteristické pro Ag/AgCl vrstvy vytvořené pomocí komerčních TLV past. Z obr. 5.39 je vidět zlepšení reprodukovatelnosti proudové odezvy elektrod po devíti dnech. Na obr. 5.40 a obr. 5.41 je znázorněno porovnání vůči TLV pastám. Z uvedených výsledků je zřejmé, že dochází k ustalování parametrů na hodnoty, které jsou charakteristické pro Ag/AgCl vrstvy vytvořené pomocí past.



Obr. 5.39: Zlepšení reprodukovatelnosti proudové odezvy elektrod vlivem stárnutí



Obr. 5.40: Vliv stárnutí na hodnotu  $I_{max}$  v porovnání s Ag/AgCl vrstvami vytvořenými pomocí komerčních TLV past

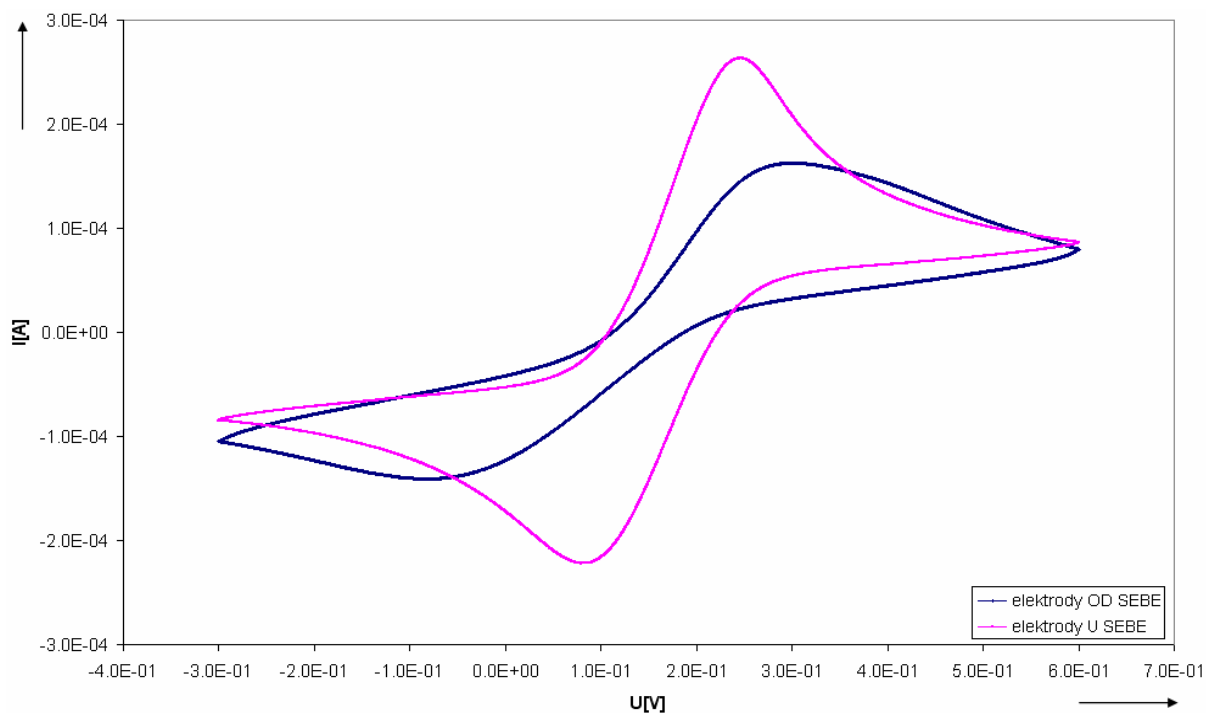


**Obr. 5.41: Vliv stárnutí na hodnotu  $U_{pul}$  v porovnání s Ag/AgCl vrstvami vytvořenými pomocí komerčních TLV past**

Pro lepší zhodnocení těchto vlivů by bylo do budoucna jistě přínosné, kdyby bylo měření provedeno důkladněji tj. elektrody by byly přeměřovány např. každý den po delší dobu (jeden měsíc). Dále by bylo také vhodné lépe zdokumentovat vliv cyklování při výrobě Ag/AgCl vrstvy na výsledné proudové odezvy. Tyto experimenty nebyly hlavní náplní práce a proto nebyly uskutečněny. Do budoucna by bylo jistě přínosné tato měření uskutečnit.

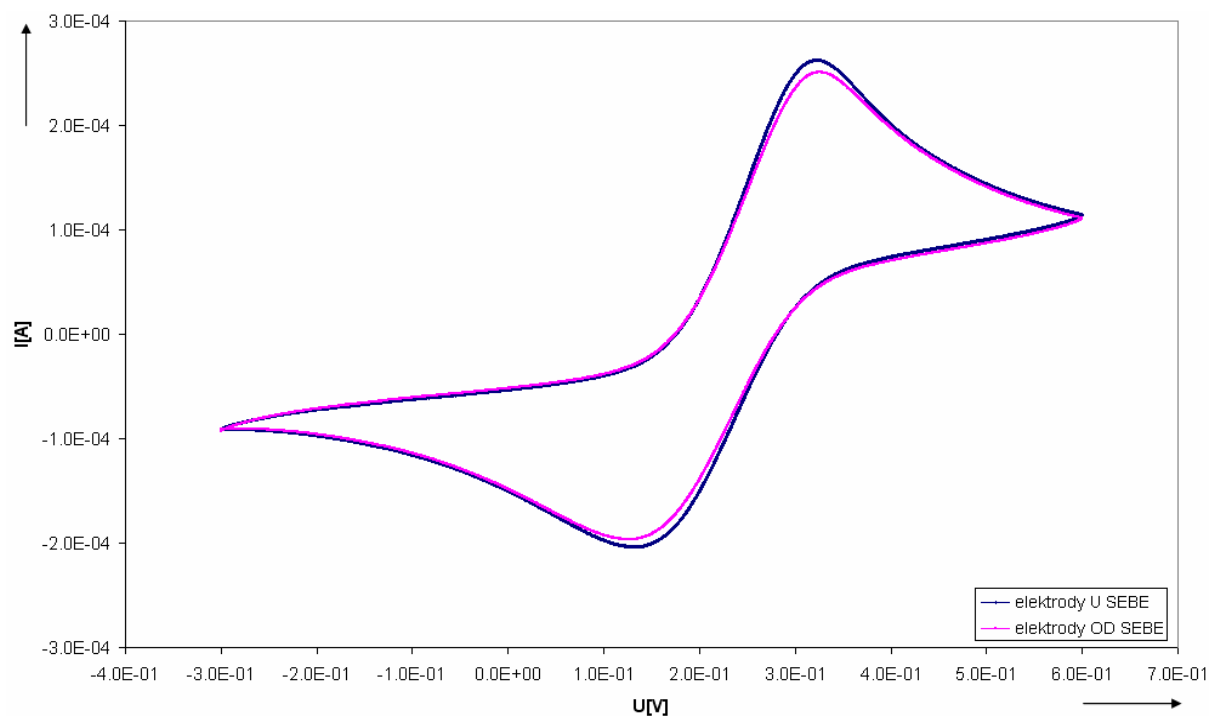
### 5.8.3 Vliv polohy elektrod

Během měření s TLV referentními elektrodami bylo zjištěno, že je nutné dodržovat přibližně stejnou polohu a orientaci elektrod v elektrochemické cele i přes to, že byla všechna měření prováděna v tříelektrodovém systému měření. Vliv polohy elektrod na výstupní proudovou odezvu je zobrazen na obr. 5.42, kde je uvedena proudová odezva systému při elektrodách vzdálených od sebe přibližně 10mm a v případě, kdy byly všechny tři elektrody umístěny co nejbližší u sebe. Maximální proudová odezva je v tomto případě  $I_{max} = 163\mu A$ .



**Obr. 5.42: Vliv umístění elektrod na výslednou proudovou odezvu při použití TLV referentní elektrody realizované z pasty DuPont 5874**

Odlišná situace nastala pokud byla jako referentní elektroda použita komerční elektroda s označením RE 403. Jak je patrné z obr. 5.43 umístění této elektrody k ostatním elektrodám nemělo dle očekávání na výslednou proudovou odezvu téměř žádný vliv.



**Obr. 5.43: Vliv umístění elektrod na výslednou proudovou odezvu při použití referentní elektrody RE403**

Obr. 5.42 dokazuje jak velkou roli hraje samotné umístění měřících elektrod. Při měření jsme museli elektrody umísťovat co nejbližší k sobě jinak došlo ke zkreslení naměřených výsledků. Tento vliv se projevil především u TLV referentních elektrod.

## 6 Měření porovnávací odezvy komerčně dostupných referentních elektrod

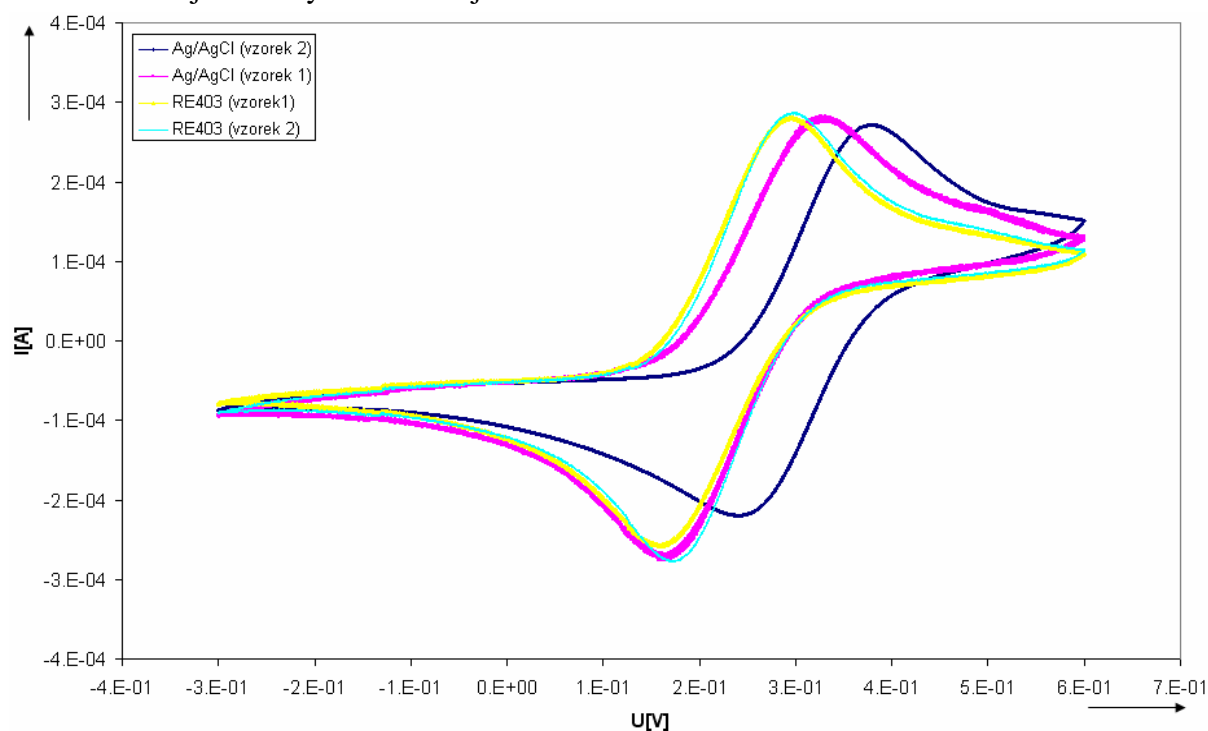
Cílem tohoto měření bylo porovnat různé typy referentních elektrod. Porovnat jejich proudové odezvy z pohledu velikosti procházejícího proudu, tak i hodnoty půlvlnného potenciálu. Měření probíhalo v tříelektrodovém systému (viz. kapitola 5.5), kde byla použita klasická zlatá pracovní elektroda (viz. kapitola 5.5), klasická platinová pomocná elektroda (viz. kapitola 5.5) a dva typy referentních elektrod jak udává Tabulka 15.

Tabulka 15: Přehled použitých elektrod

Typ elektrody	Firma
Theta90 RE 403 (vzorek 1)	Elektrochemické detektory, spol. s r. o. Turnov
Theta90 RE 403 (vzorek 2)	Elektrochemické detektory, spol. s r. o. Turnov
Ag/AgCl (vzorek 1)	Crytus
Ag/AgCl (vzorek 2)	Crytus

**Poznámka:** Všechny sledované elektrody byly argentchloridové. Označení RE 403 je označení elektrody, které udává výrobce. Pro přehlednost bylo toto označení zachováno.

Porovnání jednotlivých elektrod je zobrazeno na obr. 6.1.



Obr. 6.1: Porovnání jednotlivých elektrod

Měřením byly zjištěny velikosti maximální proudové odezvy a velikosti odpovídajících půlvlnných potenciálů, které jsou přehledně shrnuty v Tabulka 16.

**Tabulka 16: Porovnání jednotlivých elektrod**

	Ag/AgCl (1)	Ag/AgCl (2)	RE 403 (1)	RE 403 (2)
$I_{max}$ [A]	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
$U_{pul}$ [V]	0,339	0,38	0,297	0,299

Z obr. 6.1 a Tabulka 16 je zřejmé, že při použití různých typů referentních elektrod bylo oproti očekávaným výsledkům dosaženo jak odlišné hodnoty půlvlnných potenciálů, tak i velikosti maximální proudové odezvy. U velikosti proudové odezvy není rozdíl mezi naměřenými hodnotami tak velký (hodnoty spadají do intervalu  $\pm 4\%$  kolem průměrné hodnoty, která v našem případě činí  $280,25 \times 10^{-4}$  A). U hodnot půlvlnných potenciálů je situace horší, protože zejména referentní Ag/AgCl elektroda (vzorek 1 i 2) značně posouvá hodnotu půlvlnného potenciálu směrem k vyšším hodnotám.

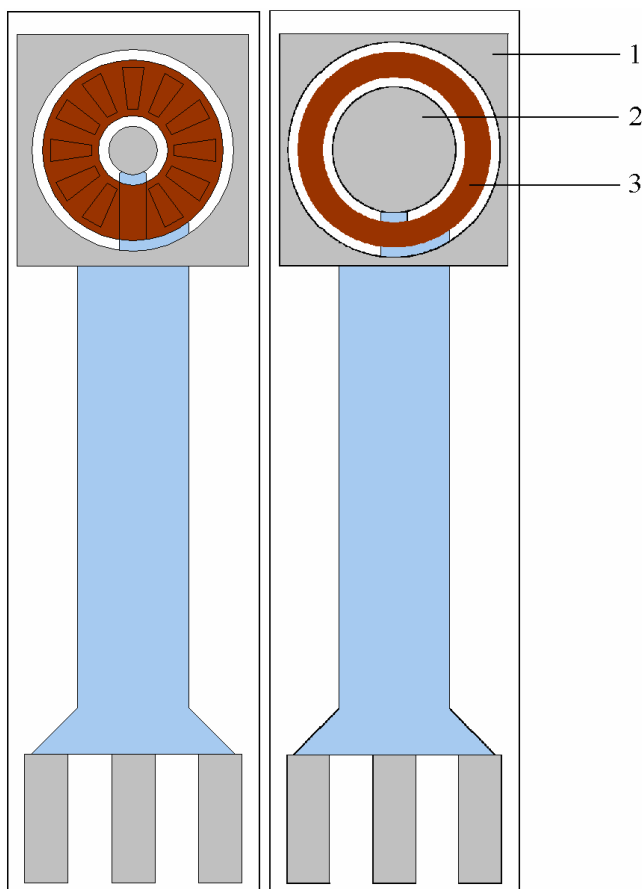
Z obr. 6.1 tedy vyplývá, že relativně reprodukovatelných hodnot (při změně referentní elektrody) bylo dosaženo při použití elektrod typu RE 403 (vzorek 1 a 2) od firmy Elektrochemické detektory, spol. s r. o. Turnov. Při použití těchto dvou elektrod byla velikost maximální proudové odezvy kolem  $285 \mu\text{A}$  při hodnotě půlvlnného potenciálu kolem 300 mV. Při použití Ag/AgCl elektrody by se naměřené charakteristiky (tím i velikost maximální proudové odezvy i velikost charakteristického půlvlnného potenciálu) značně lišily. Rozdíl by mohl být způsobem stářím Ag/AgCl elektrod a tím, že byly hojně využívány pro měřicí účely.

## 7 Návrh optimalizovaného TLV elektrochemického senzoru

Na základě získaných výsledků a závěrů uvedených v předešlých kapitolách byl navržen optimalizovaný elektrochemický senzor. Z uvedených výsledků vyplývá, že optimalizovaný senzor by měl splňovat tyto požadavky:

- Pracovní elektroda by měla mít co největší plochu. Z hlediska materiálového nemá pro daný elektrochemický systém význam zda, bude ze zlata nebo platiny
- Pomocná elektroda by měla být z platiny a její plocha není závislá na výsledné proudové odezvě. To je vyhovující při konstrukci tlustovrstvého senzoru, protože nám to dovolí vyrobit větší pracovní elektrodu.
- Při použití stříbrné referenční elektrody by její plocha měla být alespoň  $3,14 \text{ mm}^2$  to nám zaručí maximální proudovou odezvu. Použité materiály nebudou mít téměř žádný vliv na maximální proudovou odezvu, ale budou mít vliv na hodnotu půlvlnného potenciálu.

Návrh tohoto senzoru je vidět na obr. 7.1 (vpravo). V levé části obrázku je uveden návrh senzoru, který se používá na Ústavu mikroelektroniky v současné době. V Tabulka 17 jsou uvedeny plochy jednotlivých elektrod a materiály, ze kterých jsou dané elektrody realizovány.



**Obr. 7.1: Návrh optimalizovaného senzoru**

1 – pomocná elektroda, 2 – pracovní elektroda, 3 – referenční elektroda

**Tabulka 17: Plocha a použitý materiál u navrženého senzoru**

Číslo elektrody	Materiál elektrody	Plocha elektrody [mm <sup>2</sup> ]
1	Platina	14,17
2	Zlato, Platina	10,18
3	Stříbro	10,78

Jelikož návrh vycházel ze senzoru, který se běžně používá na Ústavu mikroelektroniky bylo nutné dodržet rozteče přívodních kontaktů a umístění elektrod.

## 8 Závěr

Podle zadání byly prostudovány běžně používané analytické metody a typy elektrod a senzorů, které tyto metody pro svou činnost využívají. Byla prostudována i tlustovrstvá technologie, která je použita při konstrukci tlustovrstvých elektrod a senzorů, které jsou využívány v daných měřeních. V teoretické části práce je daná problematika popsána obecně. Jsou zde uvedeny typy analytických metod a v neposlední řadě také používané typy elektrod. Jak již bylo zmíněno v úvodu, výsledkem práce měla být optimalizace elektrod pro dosažení co nejlepšího detekčního limitu a citlivosti tlustovrstvých senzorů.

Pro optimalizaci elektrod byla provedena řada měření, která byla věnována všem třem elektrodám tříelektrodového elektrochemického systému (tzn. pracovní, pomocné a referenční elektrodě). Všechna měření byla provedena s využitím standardního roztoku 0,04M KOH + 0,01M  $K_4[Fe(CN)_6]$  + 0,01M  $K_3[Fe(CN)_6]$  ferrokyanidu – ferrikyanidu draselného.

Pro optimalizaci pracovní elektrody platí, že pro získání větší proudové odezvy by měly být použity elektrody s větší plochou své aktivní části (platí: čím větší plocha bude, tím lepší). Z hlediska použitého materiálu elektrod nemá pro daný elektrochemický standard význam, zda se bude jednat o zlato, či platinu (jak je vidět z obr. 5.16). Porovnáním Tabulka 9 (respektive Tabulka 10) a Tabulka 12 (respektive Tabulka 13) bylo zjištěno, že tříelektrodové uspořádání vykazuje menší relativní chyby v naměřených hodnotách a to je také důvod proč se v současné době používají zapojení tří i více elektrodová.

Pro optimalizaci pomocné elektrody bylo měřením zjištěno, že pokud zvolíme za materiál pomocné elektrody platinu dostaneme mnohem menší rozptyl naměřených hodnot než je tomu v případě, kdy je za materiál pomocné elektrody zvoleno stříbro. Ke stejnému výsledku dospějeme i při porovnání Tabulka 6 a Tabulka 7. Dále je z grafu na obr. 5.19 zřejmé, že velikost maximální proudové odezvy je nezávislá (s výjimkou několika málo elektrod v první a třetí sérii) na aktivní ploše použitých elektrod.

Při zkoumání vlivu plochy referenční elektrody na výslednou proudovou odezvu bylo zjištěno, že vliv plochy na proudovou odezvu je od elektrody číslo 5 (což odpovídá ploše  $3,14 \text{ mm}^2$ ) zanedbatelný (platí pro stříbrnou referenční elektrodu). Pro ostatní materiály referenční elektrody nebyl tento vliv zkoumán). Vše je vidět na obr. 5.23. Opět i zde platí, že při měření ve tříelektrodovém uspořádání je dosahováno menších relativních chyb v naměřených hodnotách. Z obr. 5.31 a obr. 5.32 vyplývá, že při použití komerční Ag/AgCl pasty typu 5870 respektive 5874 je dosaženo reprodukovatelného měření. V rámci řešení práce bylo zjištěno, že na výstupní proudovou odezvu má velký vliv samotné umístění měřících elektrod v elektrochemické cele. Při měření bylo nutné elektrody umísťovat co nejblíže k sobě, jinak došlo ke zkreslení naměřených výsledků. Tento vliv se projevil především u tlustovrstvých referenčních elektrod. Vše dokazuje obr. 5.42. Porovnání proudových odezev všech typů použitých referenčních elektrod je uvedeno na obr. 5.38. Z obrázku je zřejmé, že maximální proudové odezvy jsou u všech typů elektrod takřka totožné, zatímco půlvlnné potenciály se značně liší, především pak oproti klasické komerční elektrodě RE 403. To může být způsobeno tím, že se u klasické elektrody navíc uplatňuje roztok KCl, který je uvnitř skleněné baňky elektrody.

Dále bylo provedeno srovnávací měření, při kterém byly porovnávány klasické komerční referentní Ag/AgCl elektrody. Při porovnávání jednotlivých vzorků referentních elektrod (viz. obr. 6.1) lze dojít k závěru, že je velice důležité provádět daná měření vždy se stejnou referentní elektrodou. Jak je z obr. 6.1 patrné, dosahuje se s elektrodami RE 403 téměř stejných naměřených výsledků, zatímco při použití Ag/AgCl elektrody by se naměřené charakteristiky (tím i velikost maximální proudové hustoty i velikost charakteristického půlvlnného potenciálu) značně lišily. To je pravděpodobně způsobeno stářím těchto elektrod a jejich využitím při mnoha různých experimentech.

Na závěr byl na základě uvedených doporučení navržen optimalizovaný senzor, který je uveden na obrázku obr. 7.1. Lze předpokládat, že podle tohoto návrhu realizovaný TLV senzor bude mít v použitém standardu nejlépe dosažitelný detekční limit a citlivost.

## 9 Seznam použité literatury

- [1] Klouda, P. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Nakladatelství Pavel Klouda, 2005. 132 stran. ISBN 80-86369-07-2
- [2] Polarografie [pdf]. [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.upce.cz/priloha/kalch-anal2lab-uloha3>
- [3] Barek, J. Postavení polarografie a voltametrie na rtuťových kapkových elektrodách v moderní analytické chemii. *Chemické listy* [PDF dokument]. 1997, [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_12\\_1038-1042.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_12_1038-1042.pdf)
- [4] Kinetika elektrodových dějů [MS Word dokument]. 2006, [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.chemie.upol.cz/skripta/fch/Keld.doc>
- [5] Skládal, P. *Biosenzory*. [PDF dokument]. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2002, [cit. 2008-05-19] Dostupné z WWW: [https://stagweb.upol.cz/prohlizeni/pg\\$\\_prohlizeni.sylabus?kat=KBC&predm=BIOS&rok=2005](https://stagweb.upol.cz/prohlizeni/pg$_prohlizeni.sylabus?kat=KBC&predm=BIOS&rok=2005)
- [6] Bard, A.J., Faulkner, L.R. *Electrochemical methods*. New York: Wiley and Sons, 2001. 718 stran. ISBN 0-471-05542-5
- [7] Roubík, K. *Fyzikální chemie I – elektrochemie a elektrody*. Praha: ČVUT ÚBMI v Praze, 2004. 145 stran. ISBN 978-80-01-03788-1
- [8] Sommer, L. a kol. *Základy analytické chemie II*. Brno: Nakladatelství Vutium, 2000. ISBN 80-214-17423-0
- [9] *2Theta* [online]. [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://2theta.cz/nabidka/spotrebni/elektrody.htm>
- [10] Vydra, F., Štulík, K., Juláková, E. *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL (1977)
- [11] Tlusté vrstvy – Tisk, vytvrzení, měření [PDF dokument]. 2006, [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrstvy.pdf>
- [12] Szendiuch, I. a kol. *Technologie elektronických obvodu a systému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 379 stran. ISBN 80-214-3292-6
- [13] *Sigma Aldrich* [online] [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: [http://www.sigmaaldrich.com/Local/SA\\_Splash.html](http://www.sigmaaldrich.com/Local/SA_Splash.html)
- [14] *Millipore* [online] [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.millipore.com>
- [15] Křivka, J. *Optimalizace analytického zařízení pro měření s tlustovrstvými senzory* Brno, 2006. 55 s. Bakalářská práce na fakultě Elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického na Ústavu mikroelektroniky. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.

- [16] *Dupont* [online]. [cit. 2008-05-19]. Dostupné z WWW: <http://www.dupont.com>
- [17] Lanz, M., Schürch, D., Calzaferri, G. Photocatalytic oxidation of water to O<sub>2</sub> on AgCl-coated electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 120 (1999) 105-117