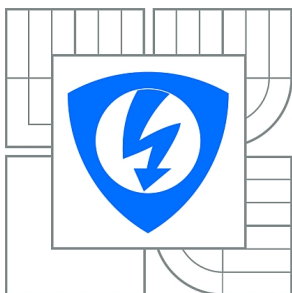


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**
ÚSTAV BIOMEDICÍNSKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF BIOMEDICAL ENGINEERING

MODIFIKACE PRACOVNÍCH ELEKTROD ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ PRO DETEKCI BIOLÁTEK

**MODIFICATION OF ELECTROCHEMICAL SENSORS WORKING ELECTRODES FOR
BIOLOGICAL SUBSTANCES DETECTION**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

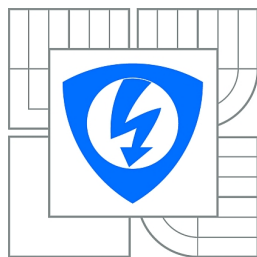
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VOJTĚCH WEISS

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETRA MAJZLÍKOVÁ

BRNO 2014



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav biomedicínského inženýrství

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor

Biomedicínská technika a bioinformatika

Student: Vojtěch Weiss

ID: 136495

Ročník: 3

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

Modifikace pracovních elektrod elektrochemických senzorů pro detekci bioláték

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1) Prostudujte problematiku elektrochemických senzorů a proveďte literární rešerši na možné techniky modifikace povrchů pracovních elektrod uhlíkovými nanotubicemi pro detekci bioláték. 2) Na základě literární rešerše zvolte vhodné techniky a modifikujte povrch uhlíkových pracovních elektrod mnohostěnnými uhlíkovými nanotubicemi. 3) Modifikované povrchy pracovních elektrod charakterizujte pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie. 4) Na základě získaných výsledků proveďte srovnání použitých technik modifikace a diskutujte jejich vhodnost pro modifikaci tištěných elektrod elektrochemických senzorů.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

- [1] KUMAR, C. Nanomaterials for biosensors. Weinheim: Wiley-VCH, 2007, 408 s. ISBN 35-273-1388-5.
[2] BARD, Allen J a Larry R FAULKNER. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2001, 833 s. ISBN 04-710-4372-9.

Termín zadání: 10.2.2014

Termín odevzdání: 30.5.2014

Vedoucí práce: Ing. Petra Majzlíková

Konzultanti bakalářské práce:

prof. Ing. Ivo Provazník, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou tištěných elektrochemických senzorů a možností jejich modifikace uhlíkovými nanotubicemi. V teoretické části práce je popsána problematika senzorů, jejich rozdělení a technologie tlustých vrstev. Dále jsou zde zmíněny vlastnosti, využití a výroba uhlíkových nanotubic a vybrané elektrochemické metody. V experimentální části práce jsou popsány tři metody modifikace pracovních uhlíkových elektrod uhlíkovými nanotubicemi a charakterizace modifikovaných i nemodifikovaných elektrod metodou cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a rastrovací elektronové mikroskopie. V závěru práce jsou shrnuty a diskutovány získané výsledky.

Abstract

The aim of this work is modification of working electrode surface of screen-printed electrochemical sensors using carbon nanotubes. General knowledge about sensors, their categorization, thick-film technology, properties, preparation and utilization of carbon nanotubes and selected electrochemical methods are reported in theoretical part. Three different methods of working electrodes modification with carbon nanotubes are described in the experimental part of the thesis. Furthermore characterization of modified and unmodified electrodes using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy is presented. All results are summarized and discussed in the conclusion of this work.

Klíčová slova

Elektrochemické senzory, tištěné elektrody, uhlíkové nanotubice, cyklická voltametrie.

Key words

Electrochemical sensors, screen-printed electrodes, carbon nanotubes, cyclic voltammetry.

Bibliografická citace

WEISS, V. *Modifikace pracovních elektrod elektrochemických senzorů pro detekci bioláték*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petra Majzlíková.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma *Modifikace pracovních elektrod elektrochemických senzorů pro detekci biolátek* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské 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 části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009Sb.

V Brně 23. 5. 2014

Vojtěch Weiss

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí své práce, paní Ing. Petře Mejzlíkové za velkou trpělivost, rady a hlavně odbornou pomoc, které mi poskytla při zpracování bakalářské práce.

V Brně 23. 5. 2014

Vojtěch Weiss

Obsah

1.	Úvod	8
2.	Teoretická část	9
2.1	Senzory.....	9
2.1.1	Rozdělení senzorů.....	9
2.1.2	Základní parametry senzorů	10
2.2	Chemické senzory.....	10
2.3	Elektrodové systémy.....	11
2.3.1	Pracovní elektrody	12
2.3.2	Referenční elektrody.....	12
2.3.3	Pomocné elektrody	12
2.4	Elektrodová reakce	12
2.5	Voltametrie	13
2.5.1	Cyklická voltametrie.....	13
2.5.2	Randles-Ševčíkova rovnice	15
2.6	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	15
2.7	Tlustovrstvá technologie	17
2.7.1	Pasty pro tlustovrstvé technologie	17
2.7.2	Nanášení past.....	18
2.7.3	Tlustovrstvé senzory	18
2.8	Uhlíkové nanotrubic.....	19
2.8.1	Vlastnosti a využití	21
2.8.2	Příprava uhlíkových nanotrubic	21
2.9	Modifikace elektrod uhlíkovými nanotrubicemi	22
2.9.1	Depozice uhlíkových nanotrubic	23
3.	Praktická část	24
3.1	Použité elektrody	24
3.1.1	Spray – coating	24
3.1.2	Drop – coating	24
3.1.3	Objemová modifikace	24
3.2	Příprava roztoků pro elektrochemická měření	25
3.3	Elektrochemická měření.....	25

4.	Výsledky a diskuze.....	27
4.1	Cyklická voltametrie	27
4.2	Elektrochemická impedanční spektroskopie	34
4.3	Charakterizace povrchů elektrod rastrovacím elektronovým mikroskopem.....	36
5.	Závěr.....	39
6.	Literatura.....	41
7.	Seznam zkratek	43

1. Úvod

Senzory mají velmi široké uplatnění v celé škále aplikací. Elektrochemické senzory, které spadají do skupiny chemických senzorů, jsou často využívány v elektroanalytické chemii. Pro voltametrická měření se obvykle využívají tříelektrodové systémy tvořené pracovní elektrodou, referenční a pomocnou elektrodou.

Jednou z možností, jak lze elektrochemické senzory miniaturizovat je využít technologie tlustých vrstev. Planární elektrodové systémy (senzory) založené na tlustovrstvých technologiích lze využít pro detekci anorganických i organických látek včetně bioláték. Pro účely detekce bioláték jsou obvykle využívány pracovní elektrody tvořené komerčními pastami (např. na bázi uhlíku), jejichž povrch může být dále modifikován. Jedním z důvodů modifikace může být nutnost zvětšení aktivní plochy elektrody. Za tímto účelem jsou planární elektrody často modifikovány vhodně zvoleným nanomateriálem. Jedním z takových materiálů, který lze použít pro modifikaci, jsou uhlíkové nanotrubicе. Důvodem modifikace pracovních elektrod uhlíkovými nanotubicemi jsou jejich unikátní vlastnosti, které zvyšují přenos náboje na povrchu elektrod a také umožňují další modifikace, protože jejich povrch lze snadno funkcionalizovat. Uhlíkové nanotrubicе mají navíc velmi dobrou biokompatibilitu a afinitu k mnoha biologickým látkám.

Bakalářská práce se zabývá tištěnými pracovními elektrodami planárních elektrochemických senzorů a možnostmi modifikace jejich povrchu uhlíkovými nanotubicemi. Cílem práce je porovnání a zhodnocení tří různých metod modifikace tištěných uhlíkových pracovních elektrod uhlíkovými nanotubicemi. Vlastnosti modifikovaných pracovních elektrod elektrochemických senzorů budou charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie.

2. Teoretická část

2.1 Senzory

Senzor je zařízení snímající fyzikální, chemickou nebo biologickou vstupní veličinu a podle definovaného principu ji převádí fyzikálním převodem na výstupní veličinu, která je často elektricky kvantitativní [1].

Citlivá část senzoru, kterou označujeme jako snímač nebo převodník, sleduje stav sledované veličiny. Výstupem je změna měřené veličiny, která se dále převádí a zpracovává vyhodnocovacím obvodem senzoru. Výstupní informaci v podobě kvantitativně měřeného elektrického signálu lze dále zpracovat dalšími obvody. Snahou je, aby senzor poskytoval informaci o měřené veličině přímo, a to nejlépe v požadovaných jednotkách, a aby pracoval bez nutnosti obsluhy [1].

Konstrukce senzorů mohou být různě složité. Výstupní veličina snímače je často neelektrická a u složitějších senzorů může být transformována převodníkem na jiné neelektrické veličiny. Výstupní signál převodníku bývá zesílen v analogovém zesilovači na signál vhodný pro další zpracování. Zesilovač zajišťuje odstup mezi signálem a šumem způsobeným zesilovačem a senzorem nebo vnějšími podněty jako elektrické a magnetické pole či působení zemních smyček. Kvůli těmto vlivům se konstruují speciální zesilovače a bývá realizováno frekvenční omezení signálu, modulace signálu s následnou synchronní demodulací nebo se signál číslicově zpracovává, atd. [1].

Zpracování signálu probíhá analogovými obvody nebo je signál převeden na digitální formu a zpracování probíhá číslicovou technikou. Výhodou převodu neelektrických veličin na elektrické je právě následná možnost číslicového zpracování (sčítání, odčítání, násobení, integrování,...) a signálových operací (autokalibrace, číslicová a analogová filtrace, frekvenční analýza,...). Další výhodou je větší přesnost a citlivost, možnost dálkového měření a rychlost měření. Číslicový signál je zpracován číslicovým systémem pro zpracování dat nebo jiným komunikačním rozhraním [1].

2.1.1 Rozdělení senzorů

Senzor můžeme chápat jako převodník mezi snímaným podnětem v podobě měřené veličiny a naměřenou veličinou na výstupu. Na základě této představy lze senzory dělit následovně:

Podle převodu neelektrické veličiny na

- senzory s jednoduchým převodem – měřená veličina se mění přímo na veličinu výstupní,
- senzory s několikanásobným převodem – měřená veličina je převedena na veličinu jinou, ta se mění ve výstupní (chemo a biosenzory).

Podle principu převodu na senzory

- s fyzikálním převodem – převod pomocí zvoleného fyzikálního děje (mechanicko-elektrický, piezoelektrický,...),
- s chemickým převodem – převod je založen na chemické reakci odehrávající se na rozhraní mezi analytem a senzorem,
- s biochemickým převodem – na rozdíl od předchozího využívá biologicky aktivní látky.

Podle styku s prostředím na

- dotykové,
- bezdotykové.

Podle vstupní veličiny na senzory

- geometrické – měření polohy, posunutí,
- mechanické – rychlost, síla, tlak,
- teplotní – teplota, atp.,
- elektrické a magnetické,
- intenzity vyzařování – elektromagnetické, radiační,
- chemické – měření koncentrace, pH,
- biologické – koncentrace enzymů.

Dále senzory rozdělujeme podle výstupní veličiny, podle chování výstupu nebo podle výrobní technologie [1].

2.1.2 Základní parametry senzorů

Vždy je třeba zvolit kompromis mezi cenou a přesností senzoru. Toto jsou nejčastější obecné požadavky [1]:

- závislost výstupní veličiny na měřené,
- vysoká citlivost senzoru,
- vhodný průběh statických charakteristik,
- přesnost a časová stálost,
- malá závislost na okolním prostředí mimo měřené veličiny,
- malé zatížení měřeného objektu,
- spolehlivost,
- nízká pořizovací cena a provozní náklady,
- jednoduchá obsluha a údržba.

2.2 Chemické senzory

Nejen v oblasti životního prostředí je důležité sledovat jak prvky škodlivé, tak prvky žádoucí. Chemické senzory se využívají pro měření koncentrací výskytu látek doprovázejících různé procesy. Chemosenzory jsou speciální druhy senzorů. K fyzikálnímu

převodníku (odporový, kapacitní, piezoelektrický,...) je nutná rekogniční část. Ta je tvořena citlivou vrstvou nebo membránou, která je více nebo méně selektivní pro sledovaný analyt [1].

Tyto senzory mohou být elektrochemické, gravimetrické, teplotní, optické nebo fluorescenční. Elektrochemické senzory s přímým převodem jsou založeny na elektrochemickém převodníku, kdy není na rozdíl od ostatních chemických senzorů potřeba rekogniční část. Převodník je složen z elektrod, mezi kterými je elektrolyt. Jedná se o elektrochemický článek. Elektrolyt může být v pevné nebo kapalně fázi. S pomocí elektrod převádí neelektrickou veličinu na elektrickou. Signál se z elektrod vyhodnocuje metodou měření, ze které vyplývá počet potřebných elektrod, jejich druh, citlivost a parametry, které měříme. Pokud je substrát z vodivého materiálu, tak se musí nejprve na povrchu vytvořit nevodivá vrstva. Elektrody mají vývody, které slouží k propojení s elektronickým detektorem. Nejspolehlivější spojení bez termických šumů je zlatým drátkem. Jestliže elektrody nedokážou měřit elektrickou veličinu přímo, je zde deponován rekogniční převodník (např. membrána z polymeru) [1].

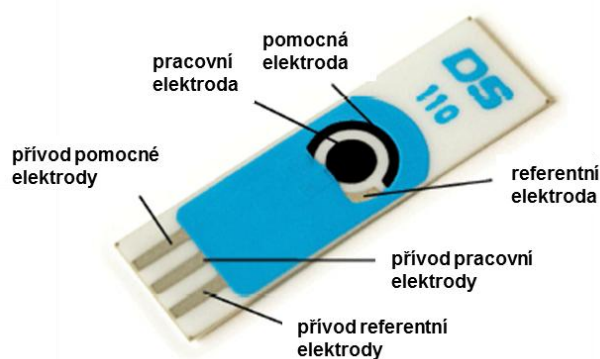
2.3 Elektrodové systémy

Při elektrochemických analýzách se využívá elektrochemický článek pro voltametrická měření tzv. voltametrická cela. Tento systém může být dvoelektrodový nebo tříelektrodový. Dvoelektrodové systémy využívají elektrody pracovní (měřicí) a referenční (srovnávací), která je většinou s analyzovaným roztokem spojená solným můstkem. Jestliže přidáme třetí (pomocnou) elektrodu, získáme systém tříelektrodový. Napětí ze zdroje na pracovní a referenční elektrodě se měří voltmetrem, proud procházející článkem je měřen ampérmetrem. Referenční elektroda je nepolarizovatelná a potenciál je na ní konstantní [2].

U dvoelektrodového systému není potenciál přesně znám, protože se část napětí ztratí na odporu analyzovaného vzorku. V praxi se proto častěji využívá tříelektrodové zapojení. Proud prochází mezi pomocnou a pracovní elektrodou a potenciál se měří mezi měřicí a srovnávací elektrodou za bezproudového stavu. Jako zdroj napětí se používá potenciostat, který udržuje potenciál pracovní elektrody na požadované hodnotě. Potenciostat neustále srovnává nastavený potenciál s aktuálně změřeným potenciálem a úbytek napětí na odporu roztoku ihned vyrovnává změnou napětí na pomocné elektrodě [2]. Příklad tištěného tříelektrodového systému od firmy DropSens je ukázán na Obr. 2.1.

2.3.1 Pracovní elektrody

Pracovní elektroda slouží k měření a je polarizovatelná. Elektroda musí být stabilní, aby vydržela velký potenciálový rozsah. Využívají se ušlechtilé kovy jako zlato, stříbro nebo platina, dále uhlík, vodivé polymery a soli, kompozitní směsi nebo rtuť. Záleží na metodě a využití. Důležitá je také případná modifikace elektrody, která může značně ovlivnit výsledky [2, 3].



Obr. 2.1 Tlustovrstvý tříelektrodový systém [4]

2.3.2 Referenční elektrody

Referenční elektroda slouží ke srovnávání při měření a nastavuje se na ní potenciál pracovních elektrod. Potenciál je podle dané techniky přesně definovaný. Neprotéká přes ni proud. Využívá se vodíková elektroda složená z Pt, H_2/H^+ , dále kalomelová ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$), argentchloridová ($Ag/AgCl/KCl$), u amperometrických biosenzorů stříbrná a další typy elektrod [3].

2.3.3 Pomocné elektrody

Tyto elektrody se vyskytují u tříelektrodových systémů. Slouží k odvádění proudu z referenční elektrody, aby nedocházelo ke změnám a bylo možné na referenční elektrodě měřit potenciál. U pomocných elektrod je třeba, aby byly elektrochemicky neaktivní a dobře vodivé. Využívá se platina nebo pro zjednodušení nerezový drát. Obvykle mají větší povrch než pracovní elektroda. Od analyzovaného vzorku mohou být odděleny přepážkou, která ovšem nebrání průchodu proudu [2, 3].

2.4 Elektrodová reakce

Popisuje děje na pracovní elektrodě za předpokladu vhodné referenční elektrody s konstantním potenciálem. Předpokládá přítomnost dostatečně velkého množství elektrolytu a poté je možné zanedbat některé vlivy [2].

Na pracovní elektrodě probíhá **redoxní reakce** popsaná rovnicí:



kde *Ox* je oxidovaná forma, *Red* je redukovaná forma látky, *n* je počet vyměněných elektronů. k_k a k_a jsou rychlostní konstanty katodické a anodické reakce [2]. Tento děj probíhá současně, oxidace zvyšuje oxidační číslo a atom ztrácí elektrony, při redukci právě naopak.

Pro elektrodovou redoxní reakci platí Nernstova rovnice [2]:

$$E_c^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_a^0}{k_k^0}, \quad (2)$$

kde E_c^0 je roven normálnímu potenciálu, *R* je molární plynová konstanta ($R=8,31441 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), *T* je absolutní teplota [K], *n* je počet vyměněných elektronů, *F* je Faradayova konstanta ($F=9,648.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$), k_k a k_a jsou opět rychlostní konstanty katodické a anodické reakce [2].

2.5 Voltametrie

Voltametrie patří k nejpoužívanějším technikám v elektrochemii. Využívá tříelektrodový systém (viz podkapitola 2.3). Je to metoda, která sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který je vložen na tuto elektrodu z vnějšího zdroje. Vzniklá závislost je nazývána polarizační křivka (voltamogram) a signálem je velikost proudu procházejícího elektrodou v přítomnosti analytu při vhodném potenciálu [2].

Při voltametrické analýze se zpravidla polarizuje elektroda v obou směrech (od kladných k záporným potenciálům a naopak) a v roztoku tak dochází k oxidačně redukčním reakcím [5].

2.5.1 Cyklická voltametrie

Tato metoda se využívá především při vývoji a optimalizaci elektrod. Při cyklické voltametrické (CV) je vložen na elektrody potenciál, který je plynule zvyšován od počátečního (angl. initial) až ke zlomovému (angl. vertex) potenciálu. Tento děj se nazývá dopředný scan (angl. forward). Ze zlomového bodu je potenciál snižován ke konečnému (angl. final) potenciálu. Tohle se nazývá zpětný (angl. reverse) scan [6].

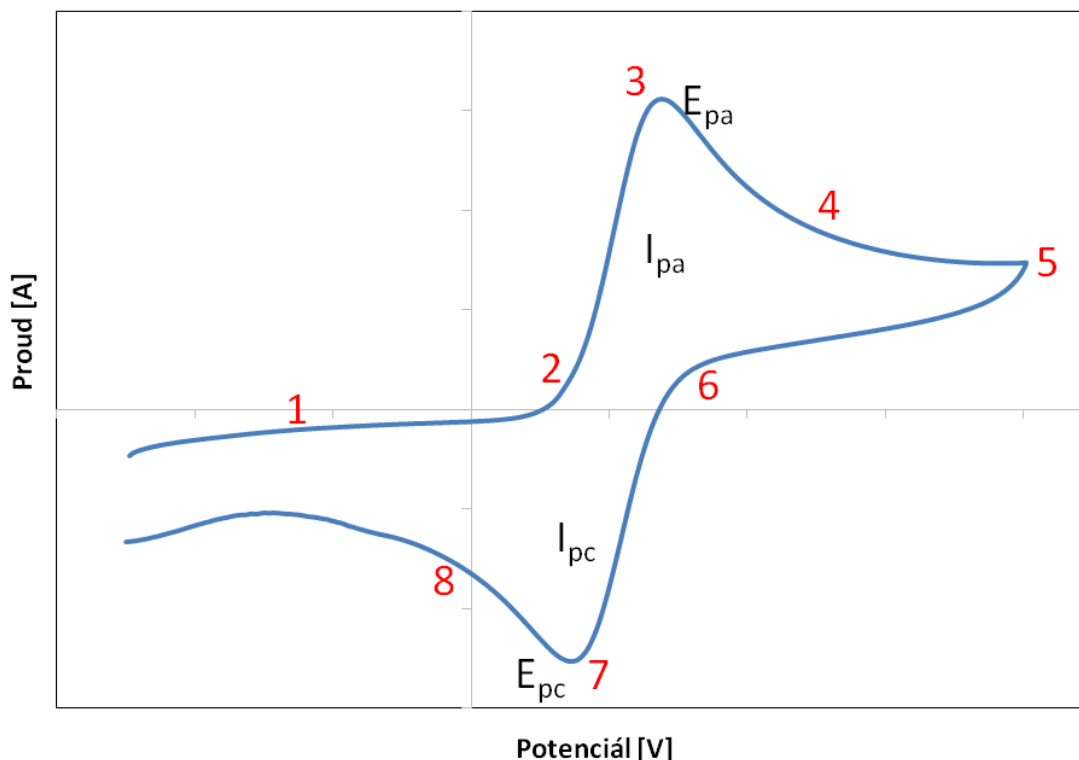
Takto může proběhnout jeden nebo více cyklů. Pokud je na určenou metodu zvolena pouze polovina cyklu – dopředná – jedná se o LSV techniku (angl. linear sweep voltammetry) [6].

U cyklické voltametrie je důležitá rychlost změny potenciálu (angl. scan rate). Proudová odezva voltamogramu je lineárně závislá na rychlosti polarizace [6].

Při CV se používá tříelektrodové zapojení. Potenciostat nastavuje mezi pracovní a pomocnou elektrodou takový proud, aby mezi pracovní a referenční elektrodou byl

požadovaný potenciál. Potenciál je nejprve zvyšován až do vertex potenciálu, poté snižován a odečítá se jeho proudová odezva. Průběh redox reakce se na voltamogramu projevuje proudovým píkem. Pozice píku (potenciál) charakterizuje měřenou látku kvalitativně a výška píku (proudová odezva) je přímo úměrná koncentraci měřené látky – charakterizuje látku kvantitativně [6].

Při voltametrických měřeních musí roztok kromě měřené látky obsahovat nadbytečné množství pomocného elektrolytu. Ve vodě to obvykle bývá vhodná sůl jako KCl, KNO_3 nebo nějaký pufr [6].



Obr. 2.2 Voltamogram redoxních procesů (upraveno podle [7])

Na Obr. 2.2 je zobrazen modelový voltamogram zobrazující závislost proudové odezvy na potenciálu. Děje na elektrodě popisují červená čísla [7]:

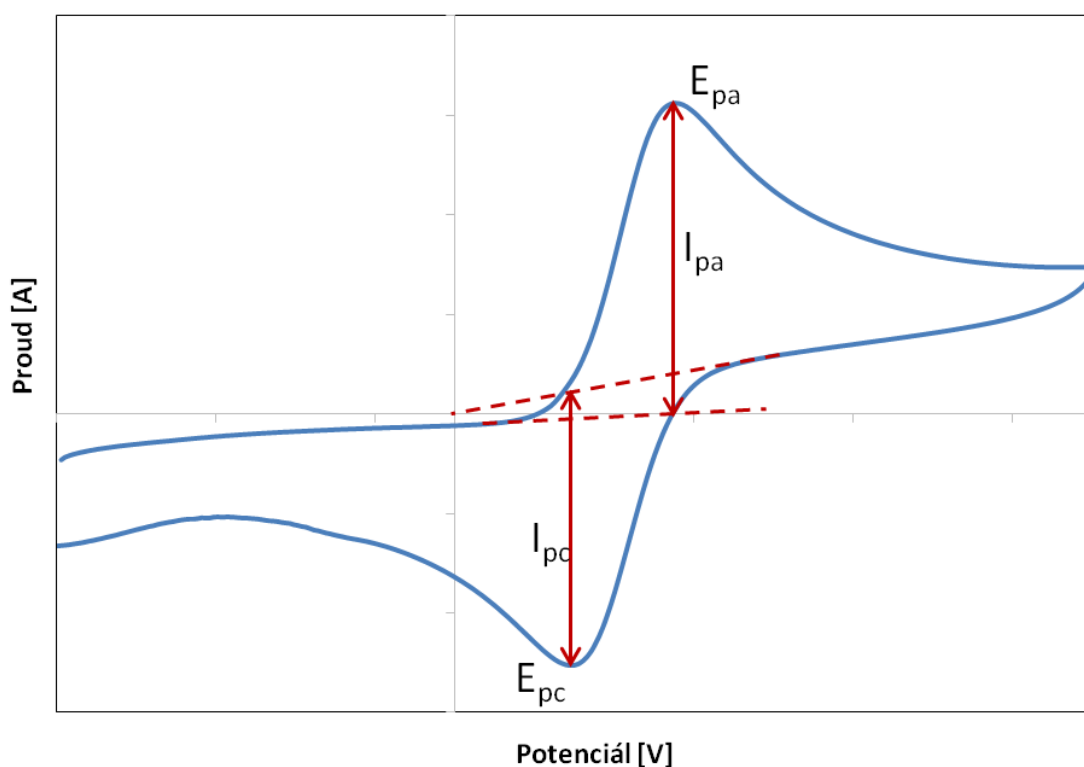
- 1 Nепrobíhá žádný redoxní děj (začíná v initial potenciálu).
- 2 Začíná probíhat oxidační děj – proud narůstá.
- 3 Maximum proudu I_{pa} při napětí E_{pa} .
- 4 Pokles proudu s vyčerpáním oxidované formy.
- 5 Mění se směr potenciálu (vertex potenciál).
- 6 Objevuje se katodický proud, redukce oxidované formy, nárůst záporného proudu.
- 7 Maximum proudu I_{pc} při napětí E_{pc} .
- 8 Pokles katodického proudu – v ideálním případě návrat do výchozího stavu až k final potenciálu.

2.5.2 Randles-Ševčíkova rovnice

Tato rovnice slouží ke stanovení aktivní plochy elektrody. V praxi je snaha o dosažení co největší aktivní plochy elektrody při zachování geometrických rozměrů. Toho je dosahováno různými způsoby modifikace. Aktivní plocha elektrody se poté počítá pomocí Randles-Ševčíkovy rovnice (3). Podmínkou této rovnice je reverzibilita voltamogramu, tedy rozdíl $E_{pc} - E_{pa}$ musí být asi do hodnoty 70 mV. V opačném případě se rovnice rozšiřuje o koeficient přenosu, počet elektronů při přechodu náboje a mění se konstanta. Způsob odečítání jednotlivých hodnot je zobrazen na Obr. 2.3 [6].

$$I_{pc} = I_{pa} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^2 \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot v^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

kde I_{pa} [A] je anodický iontový proud, I_{pc} [A] je katodický iontový proud, A [cm²] je aktivní plocha elektrody, n je počet vyměňovaných elektronů, D je difúzní koeficient, c [mol.cm⁻³] je objemová koncentrace, v [V.s⁻¹] je rychlost scanu, E_{pa} [V] je anodický potenciál a E_{pc} [V] je katodický potenciál.

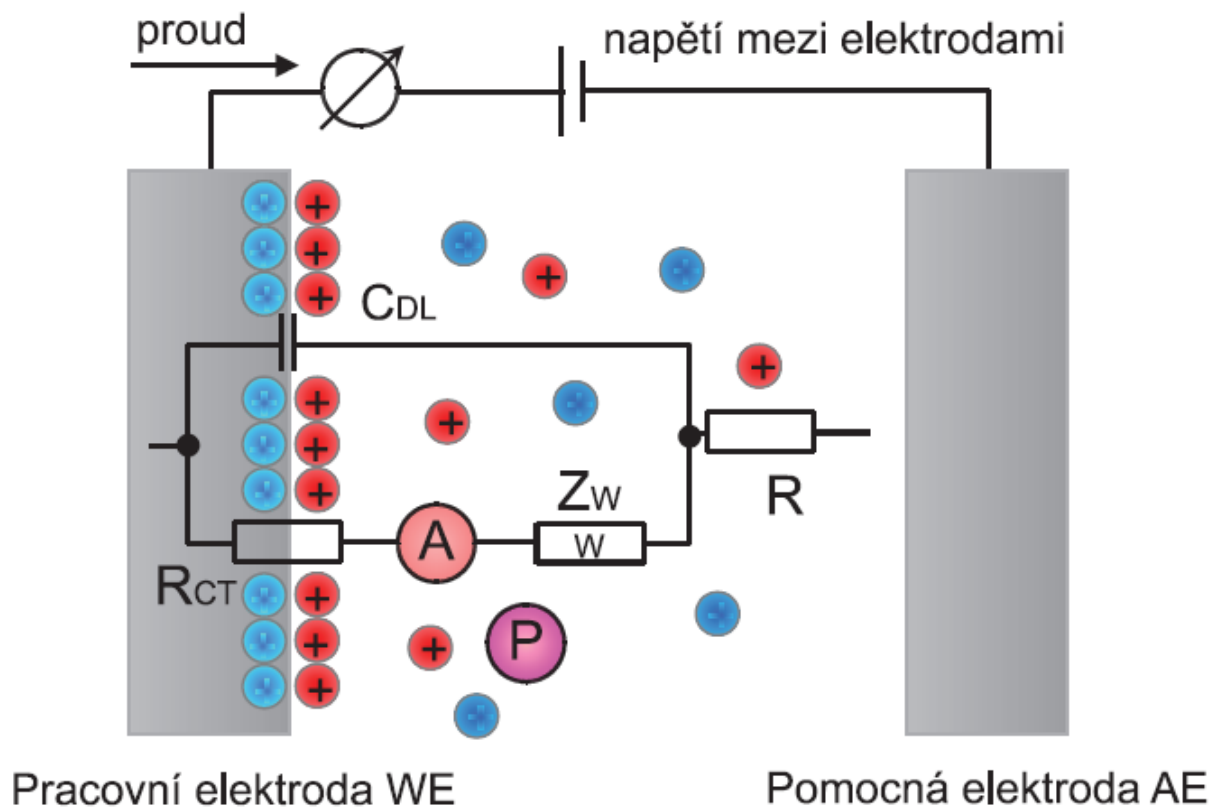


Obr. 2.3 Voltamogram - určení proudů I_{pa} a I_{pc} (upraveno podle [6])

2.6 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Mezi elektrodami prochází článkem elektrický proud. Za těchto podmínek na elektrodách dochází k polarizačním jevům, které brání průchodu proudu. Příčinou je pomalý děj při elektrodovém procesu. Kroky jako koncentrační, aktivační a ohmická polarizace přispívají

k celkové polarizaci při přenosu elektroaktivních částic mezi povrchem elektrody a roztokem. Tyto jednotlivé kroky elektrodového procesu ovlivňující velikost proudu procházejícího elektrodou si lze představit jako impedanci ve voltametrické cele. Jsou popsány náhradním elektrickým obvodem tzv. Randlesovým ekvivalentním obvodem uvedeným na Obr. 2.4 [2].



Obr. 2.4 Randlesův ekvivalentní obvod [8]

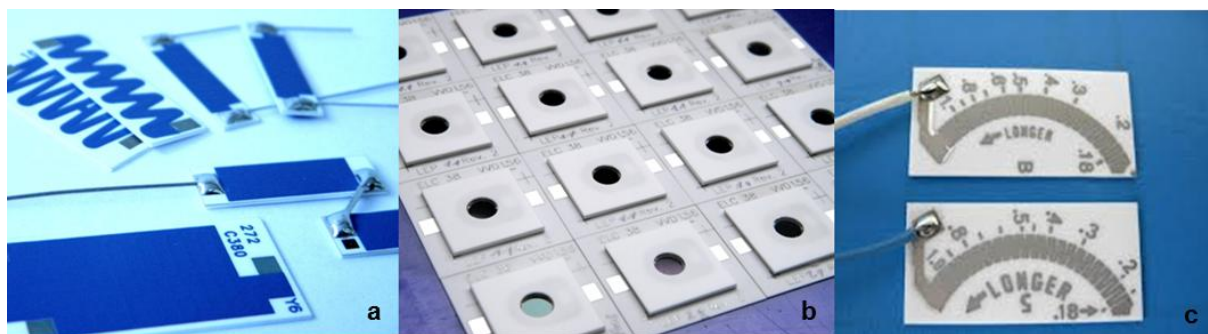
Randlesův ekvivalentní obvod je popsán kapacitou elektrické dvojvrstvy – C_{DL} , odporem elektrolytu – R , reakčním odporem – R_{CT} a Warburgovou impedancí – Z_W , která popisuje transport reagující částice z roztoku k povrchu elektrody (A – částice reagující na elektrodě, P – produkt elektrodové reakce) [2].

Jestliže takto charakterizovanou elektrodou prochází střídavý proud o předem nastavené frekvenci (jednotky mHz až stovky kHz), tak se jednotlivé komponenty projevují při různých frekvencích různě. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) se zabývá fázově citlivým usměrněním proudu, vhodným zobrazením a interpretací získaných dat, kterou jsou získány hodnoty jednotlivých komponent náhradního obvodu. Tímto způsobem jsou charakterizovány vlastnosti studovaných elektrod [2].

Celkovou impedanci obvodu Z , lze vyjádřit součtem reálné a imaginární složky. Reálná složka je frekvenčně nezávislá, imaginární složka je frekvenčně závislá. V EIS se zobrazuje závislost složky reálné na imaginární při různých frekvencích pomocí Nynquistova grafu (reálná složka Z' , imaginární složka $-Z''$) [2].

2.7 Tlustovrstvá technologie

Technologie tlustých vrstev (TLV technologie) je specifická vytvářením vrstev o tloušťce desítek μm a to nevakuovou technikou. Vedle technologie tenkých vrstev byla původně využívána v hybridních integrovaných obvodech. V těchto obvodech byly touto metodou vytvářeny pasivní sítě, vodivé cesty, odpory a kondenzátory. TLV technologie byla využita v aplikacích, kde nebylo možné použít monolitické integrované obvody. Vytváření vrstev touto metodou je jednoduché, levné a dalším kladem je snadná kombinace s elektrickými součástkami nebo obvody. Díky všem uvedeným přednostem se tato metoda dostala do popředí zájmu a dnes se používá při aplikaci v různých oblastech, kde je třeba vysoká spolehlivost a dlouhá životnost. TLV technologie nachází uplatnění ve výrobě optických displejů, topných elementů, solárních článků, antén pro čipové karty, vysokonapěťových izolací, rychlých TLV pojistek, vysokoteplotních supravodičů, piezoreproduktorů atd. (příklad viz Obr. 2.5). Další oblastí, ve které se v současnosti tato technologie využívá, je vývoj a výroba senzorů či elektrodových systémů [1].



Obr. 2.5 Ukázka a)tlustovrstvých senzorů, b)solárních článků a c)potenciometrů [9]

2.7.1 Pasty pro tlustovrstvé technologie

Materiál, který se využívá k vytváření vrstev tlustovrstvou technologií, se označuje jako pasta. Tato pasta se skládá ze tří složek – funkční, tavivové a pojivové.

Funkční složka určuje charakter pasty. Vodivé materiály obsahují drahé kovy a izolační materiály obsahují dielektrické částice a skelné frity. Odporové materiály závisí na použitém odporovém systému, jehož základ může být tvořen směsí drahých kovů nebo oxidy. Velikost částic musí být menší než velikost oka síta [10].

Tavivová složka vytváří vazbu mezi funkční složkou a substrátem. Používá se nízkotavných skel s teplotou měknutí již od $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Je důležité, aby se tato část stala při vypálení podporou funkční složky [10].

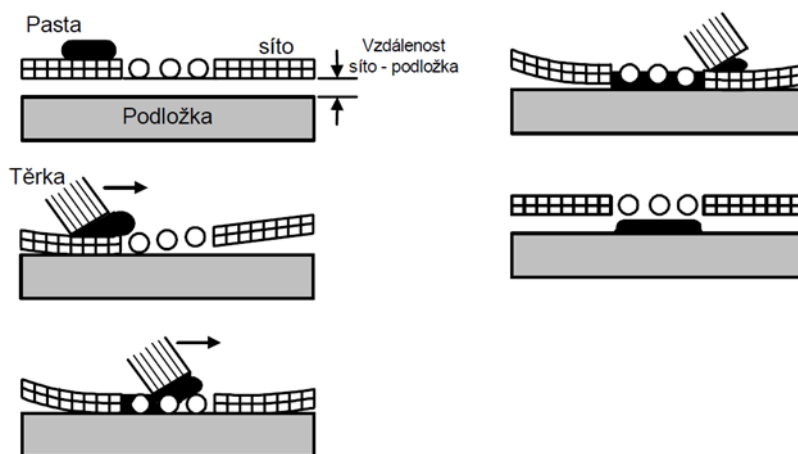
Pojivová složka dodává pastě viskózní vlastnosti důležité pro tisk. Bývá tvořena organickými látkami (např. terpinol). Tato složka se při tepelném zpracování odpaří a další funkčnost v pastě tím ztrácí [10].

2.7.2 Nanášení past

Metodou, která se využívá nejčastěji, je **sítotisk**. Sítotisková šablona určí tvar obrazce, který nanese na substrát (viz Obr. 2.6). Šablona je vytvořena ze syntetických vláken nebo nerezové oceli a umístěna v pevném rámečku. Přes tuto šablonu se pasta nanáší ručně či strojově [10].

Šablonový tisk na rozdíl od sítotisku používá vytvořený motiv na kovové šabloně. Do volných prostor je nanese pasta. Tento způsob je vhodný k nanášení souvislých ploch, ale naopak není vhodný pro dlouhé nebo složité čáry [10].

Nejpřesnější metodou je **popis**. Programově řízený diamant svým hrotem nanáší na substrát pastu s přesností několika mikrometrů. Tento způsob nanášení je však velmi nákladný [10].



Obr. 2.6 Princip sítotisku [11]

Po natisknutí pasty na substrát se vrstva zasušuje, čímž se odstraní těkavé látky. Teplota sušení se pohybuje od 100°C do 150°C a doba sušení 5 až 15 minut. Poté následuje výpal. Při něm je nejdůležitější atmosféra a teplotní profil závisející na použité pastě. Běžné pasty se vypalují při teplotách od 600°C do 1100°C po dobu 10 minut. V první fázi jsou vypálena organická pojiva a rozpouštědla, dále jsou sintrovány kovové prvky, přičemž keramické a skleněné složky vytvářejí vazbu mezi kovy a substrátem [1].

2.7.3 Tlustovrstvé senzory

Výhody TLV senzorů jsou hlavně nízká výrobní cena, jednoduchá výroba, vysoká chemická, elektrická a mechanická odolnost a poměrně snadná návaznost na další obvody. Podle funkčního principu se dělí na dva typy. První je založen na **obvodovém principu**, kdy využívá změny některého z elektrických parametrů (odpor, kapacita). Obvod je vytvořen z vodivé, odporové nebo dielektrické pasty (běžné pasty) [1].

Druhý princip senzorů využívá různé **vlastnosti past**. Bývá měněn nějaký parametr elektrického prvku v obvodu, který může být tvořen jak běžnou pastou, tak pastou speciální,

která interaguje s okolními podmínkami. Tyto speciální pasty mohou být termorezistivní, piezorezistivní, enzymové nebo jiné [1].

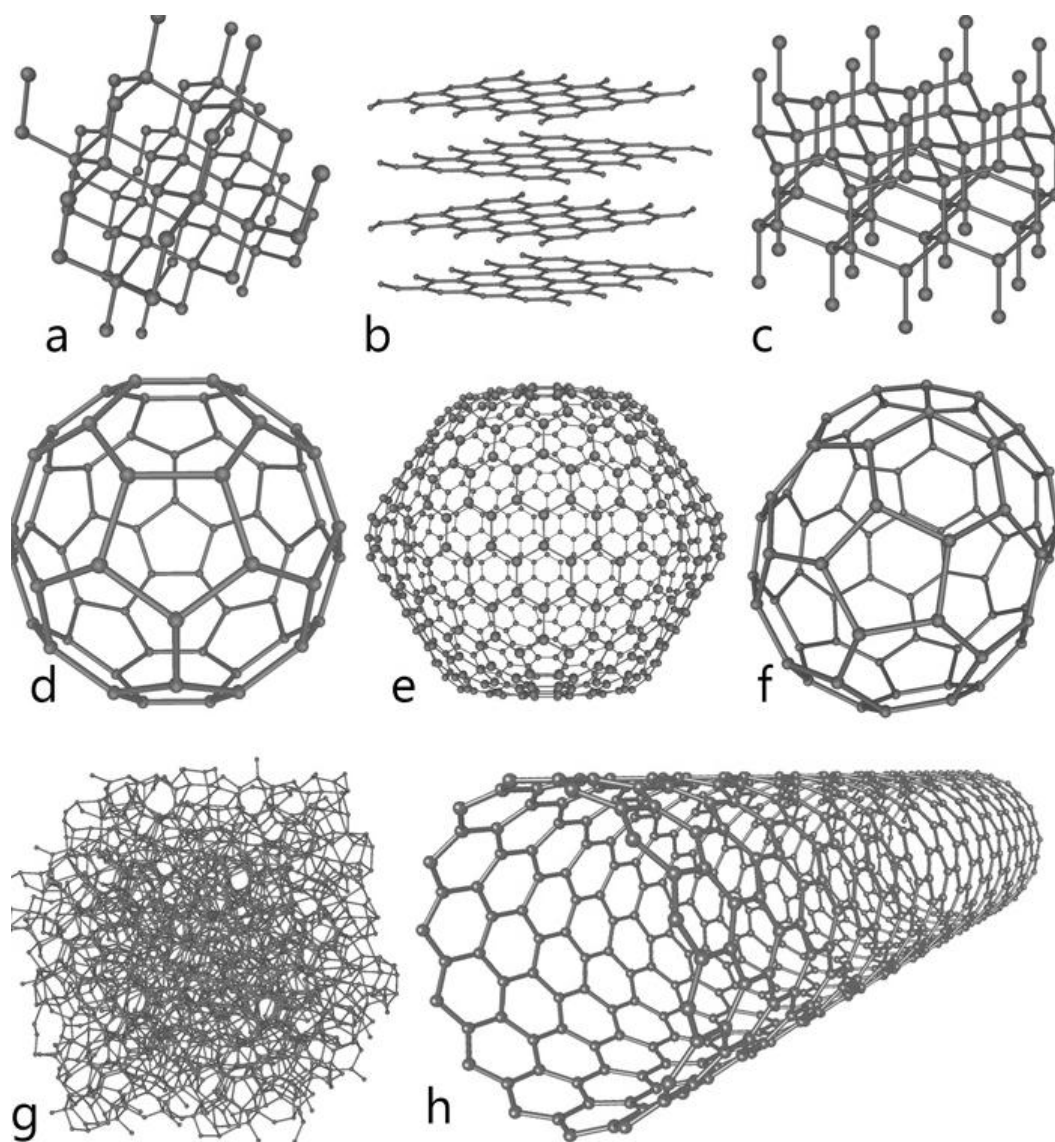
Tlustovrstvé senzory založené na vlastnostech past mají schopnost reagovat na podněty vnějšího okolí změnou některých svých parametrů. Tlusté vrstvy si přesto zachovávají původní rysy jako je vysoká odolnost a stabilita. Díky této jejich schopnosti lze získat reprodukovatelnost těchto senzorů. Pasty využívané v oblasti těchto senzorů lze rozdělit na standardní a speciální. Standardní pasty jsou vodivé, odporové nebo dielektrické. Speciální pasty se připravují přímo pro dané senzorické aplikace [1].

2.8 Uhlíkové nanotrubic

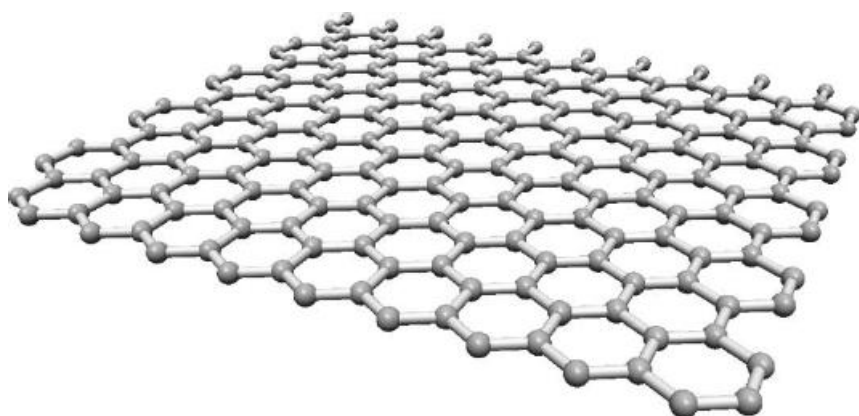
Uhlíkové nanotrubic (carbon nanotubes – CNTs) byly objeveny v roce 1991 (prof. Iijima). Mají jedno z nejjednodušších chemických složení i vazebnou konfiguraci atomů. Od doby objevu se díky jejich unikátní struktuře staly velmi zkoumaným materiálem v mnoha oborech. Důležité jsou jejich elektrické a mechanické vlastnosti [12].

Základním stavebním prvkem uhlíkových nanotubic je uhlík. Tento prvek má velice zajímavé vlastnosti. Vyskytuje se ve všech organických sloučeninách a tvoří také několik sloučenin anorganických. Je schopen tvořit jeden z nejměkčích nerostů – grafit (viz Obr. 2.7b) a zároveň nejtvrdší – diamant (viz Obr. 2.7a). Podle stupňů tvrdosti má grafit tvrdost 1 – 2 a diamant 10. Není všeobecně známo, že ještě tvrdší je fullerit, jehož krystalová struktura je tvořena fullereny C_{60} , které jsou tvořeny 60 atomy uhlíku uspořádanými do tvaru koule (Obr. 2.7d) [13].

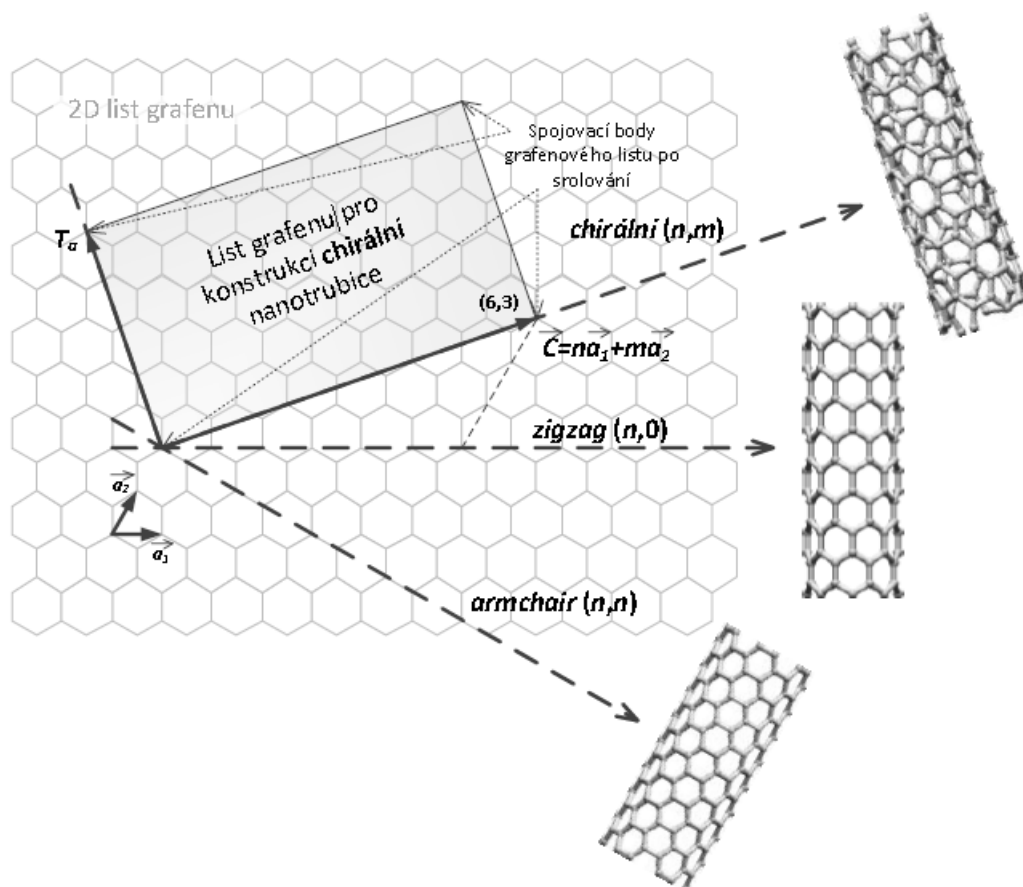
Další významnou uhlíkovou strukturou je grafen (viz Obr. 2.8), který představuje jednu atomární vrstvu grafitu. Je tvořen atomy uhlíku vytvářející plochu šestiúhelníků, kdy jeden šestiúhelník je vedle druhého a má s ním jednu společnou stranu. Stočením grafenu do válce vzniká nanotrubic (viz Obr. 2.7h), která může být z jedné či obou stran uzavřena polovinou fullerenu. Podle směru srolování se mohou CNTs vyskytovat ve třech strukturách – armchair, zigzag, chirální (viz Obr. 2.9). CNTs dále mohou být jednostěnné (single - wall CNTs – SWCNTs) nebo víceštěnné (multi - wall CNTs – MWCNTs). Jdnostěnné je složitější vyrobit – jsou tedy dražší. Pokud atomy netvoří šestiúhelníky, ale pěti nebo sedmi úhelníky, tak dochází k různým defektům [14].



Obr. 2.7 Alotropy uhlíku – a) diamant, b) grafit, c) lonsdaleit, d-f) fullerény, g) amorfní uhlík, h) CNT [15]



Obr. 2.8 Struktura grafenu [16]



Obr. 2.9 Struktury CNTs [16]

2.8.1 Vlastnosti a využití

CNTs můžeme považovat za polovodiče v případě, kdy je jejich struktura zigzag nebo chirální. Pokud mají strukturu armchair, tak patří mezi vodiče. Vazby typu σ (sigma) způsobují to, že jsou CNTs prakticky nejpevnější materiály na světě. Pevnost v tahu je 150 GPa, tedy asi 150-ti násobek pevnosti oceli. Vlivem defektů se tato pevnost snižuje. Vlivem elastické deformace uvolňující napětí jsou CNTs 15 krát odolnější než pevné materiály [14].

Uhlíkové nanotrubičky se využívají jako emisní zdroje pro mikroskopy, jako studené katody v displejích, vodivé vrstvičky, solární články, palivové články, superkondenzátory, tranzistory, paměti, displeje, separační membrány a filtry, akumulátory, čisticí systémy, oblečení, hroty pro AFM (mikroskopie atomárních sil) či v lékařství [14, 16]. Využití je možné také ve stavebnictví, kde zlepšuje vlastnosti betonu [17]. Pro své výjimečné vlastnosti jsou CNTs hojně studovány v oblasti elektrochemické analýzy při vývoji a výrobě senzorů [12, 18, 19].

2.8.2 Příprava uhlíkových nanotrubic

Poprvé byly CNTs připraveny v roce 1991 profesorem Iijimou CNTs **obloukovým výbojem** mezi dvěma uhlíkovými elektrodami. Tato metoda probíhá v inertní atmosféře při sníženém tlaku a mezi elektrodami je stejnosměrné napětí 10 – 20 V a proud 100 A. Jsou li

použity čisté uhlíkové elektrody, na stěnách reaktoru vzniknou fullereny. Z části materiálu, který se uvolní z anody, pak vzniknou na katodě MWCNTs. Pokud je na uhlíkovou anodu přidán kovový katalyzátor (Fe, Ni,...), tak se výbojem vytvoří SWCNTs. MWCNTs je lepší vyrábět v plynech jako je CH_4 obsahujících vodík, naopak fullereny je lepší vyrábět v heliové atmosféře. Zároveň vzniká amorfní uhlík nebo zbytky přidaného kovu, které lze jednoduše odstranit IR zářením, ohřevem vzduchu na 500°C nebo propláchnutím slabou kyselinou [14].

Laserová ablace uhlíkového terče využívá rozrušování (ablaci) bloku grafitu laserem. Tento blok se skládá z uhlíkové pasty, uhlíkového cementu a kovu, který je vytvrzen zapékáním. Vytvrzený blok je umístěn do pece, kam je ve směru působení laseru vháněn argon. Působením laseru dochází k uvolňování materiálu z bloku a vznikají nanotrubice, které jsou argonem odnášeny na chlazený měděný kolektor. Teplota v peci je asi 1200°C a tlak 66 kPa. Takto se CNTs vyrábí s malým obsahem nečistot. Teplotou lze ovlivnit průměr CNTs. Metoda byla poprvé využita prof. Smalleyem v roce 1995 [14].

Chemická depozice z plynné fáze (CVD) probíhá za nižších teplot a vyšších tlaků než dvě předchozí metody, což má za následek snížení kvality vzniklých nanotrubic. Při tomto procesu musí mít CVD systém dostatečnou teplotu, musí být přítomen katalyzátor (Fe, Ni, Co,...) a zdroj uhlíku např. jako CH_4 , C_2H_2 nebo CO. Tato metoda umožňuje produkovat trubice o různém uspořádání, rozměrech a vrstvách, ale reakční čas je podstatně delší než u ablace a výboje. Katalyzátor rozkládá uhlovodík na jednotlivé atomy, uvolňuje se uhlík, který difunduje do katalytické částice. Precipitací vytváří uhlíkové vlákno, kopírující částici a končí, až je částice pokryta. Růst závisí na adhezi katalyzátoru k substrátu. Při reakci je nutná přítomnost vodíku, který stabilizuje konec nanotrubice, aby nedošlo k jejímu „uzavření“ [14].

Plazmochemická depozice z plynné fáze k výrobě CNTs využívá plazmatu, které excituje molekuly a atomy a tím dochází ke snížení teploty aktivující katalytické reakce. Substrát je zahříván pouze plazmatem. Mikrovlnný generátor má frekvenci jednotek GHz a výkon až 2 kW. Tento výkon se přenáší vlnovodem přes feritový cirkulátor, kde jsou vlny zesíleny, na trysku. Vnitřní vodič je dvoustěnná trubice, která slouží pro přívod plynu. V reakční komoře je proti trysce umístěn držák na vzorek, k jeho zajištění slouží závaží uvnitř tohoto držáku. Na křemíkové destičce je napařená vrstva železa jako katalyzátoru, kde bude následně růst CNTs. Středovou tryskou je vypouštěn pracovní plyn argon, který způsobuje výboj. Bočními otvory je vháněna reaktivní směs plynů H_2/CH_4 . Uhlík slouží k tvorbě nanotrubice a vodík způsobuje stabilizaci a vylepšení jejich struktury [14].

2.9 Modifikace elektrod uhlíkovými nanotrubicemi

Výjimečné vlastnosti uhlíkových nanotrubic je předurčují pro významné aplikace v různých oborech. V elektroanalýze jsou čím dál častěji studovány a využívány při přípravě elektrod a senzorů. Modifikace standardních tuhých elektrod uhlíkovými nanotrubicemi přináší elektrokatalytickou aktivitu v případě elektrooxidace biomolekul. V případě tištěných elektrod modifikace CNTs navíc zvětšují aktivní plochu elektrody a tím elektrochemickou odezvu. Elektrochemické senzory využívající CNTs jsou v poslední době velmi rozvíjené. Tyto modifikované elektrody se využívají při separačních technikách jako je vysokoúčinná

kapalinová chromatografie (HPLC) nebo kapilární elektroforéza. Důležité je využití enzymových elektrod, DNA biosenzorů a imunosenzorů [18, 19].

2.9.1 Depozice uhlíkových nanotubic

Spray – coating je jedna z metod nanášení tenkých vrstev stříkáním. Zde se využívá selektivní depozice přes šablonu. Tloušťku vrstvy můžeme ovlivnit dobou nanášení, velikostí a množstvím částic v suspenzi. Nevýhodou jsou kapilární jevy, které mohou způsobit podtékání masky. Další nevýhodou této metody nanášení je nemožnost nanesení a také určení přesného množství MWCNTs naneseného na povrch elektrody [1].

Drop – coating je metoda, při které je použito přímé nakapávání vzorku. Nakapává se množství řádově v jednotkách mikrolitrů. Koncentrace uhlíkových nanotubic určuje výslednou aktivní plochu elektrody. Nevýhodou může být různá smáčivost povrchu uhlíkové pasty [1].

Pro obě tyto metody je nutné uhlíkové nanotrubice rozdispergovat ve vhodném prostředí. V literatuře se často objevují látky jako DMF, chitosan, nafion atd.

Objemová modifikace je metodou, při které se do komerčních uhlíkových tlustovrstvých past přimíchávají CNTs a následně se nanáší sítotiskem. Touto metodou lze provést modifikaci i jiných nekomerčních materiálů nebo vytvořit elektrody tvořené směsí samotných CNTs s vhodným obvykle polymerním pojivem.

3. Praktická část

Cílem praktické části bylo srovnání tří různých technik modifikací tištěných elektrod elektrochemických senzorů na základě jejich elektrochemické odezvy.

3.1 Použité elektrody

Byly srovnávány tištěné elektrody s platinovým kontaktem, na který byly tlustovrstvou technologií nanесeny dvě komerční uhlíkové pasty jako pracovní elektrody. Konkrétně se jedná o pasty 7102 a BQ 221 od firmy DuPont. Povrch těchto elektrod byl následně modifikován mnohostěnnými uhlíkovými nanotubicemi (MWCNTs od firmy Aldrich, s obsahem uhlíku > 95 %) pomocí technik popsaných v kapitole 2.9. Seznam srovnávaných modifikovaných a nemodifikovaných elektrod je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 Označení připravených elektrod

Zkrácené popisky	Přívod	Uhlíková pasta	Modifikace
Pt – BQ221	Pt	BQ 221	
Pt – BQ221 + SC	Pt	BQ 221	spray – coating 0,5 ml MWCNTs v DMF
Pt – BQ221 + DC	Pt	BQ 221	drop – coating 2 μ l MWCNTs v DMF
Pt – (BQ221+CNTs)	Pt	BQ 221	do pasty přimíchány MWCNTs
Pt – 7102	Pt	7102	
Pt – 7102 + SC	Pt	7102	spray – coating 0,5 ml MWCNTs v DMF
Pt – 7102 + DC	Pt	7102	drop – coating 2 μ l MWCNTs v DMF
Pt – (7102+CNTs)	Pt	7102	do pasty přimíchány MWCNTs

3.1.1 Spray – coating

Suspenze na nanášení byla připravena z rozpouštědla 20 ml DMF a především 100 mg MWCNTs. Dále byla dispergována 60 minut v ultrazvukové vodní lázni.

Tenká vrstva je nanášena airbrush pistolí. Využívala se selektivní depozice přes šablonu na připravené elektrody s uhlíkovou pastou. Na každou destičku se sedmi elektrodami bylo nanášeno množství 0,5 ml MWCNTs v DMF.

3.1.2 Drop – coating

Z MWCNTs a DMF byla připravena suspenze v poměru 1 mg MWCNTs na 1 ml DMF, která byla dispergována 60 minut v ultrazvukové lázni. Na povrch elektrody bylo nakapáváno množství 2 μ l vzniklé suspenze MWCNTs v DMF.

3.1.3 Objemová modifikace

Do komerčních uhlíkových past bylo přimícháno 5 hmot. % MWCNTs. Tato směs byla tlustovrstvou technologií nanесena na platinový přívod. V tabulkách a grafech je tento způsob modifikace označen **Pt + (7102 + CNTs)**, **Pt + (BQ221 + CNTs)**. Závorka zde označuje přimíchání MWCNTs přímo do uhlíkové pasty na rozdíl od ostatních způsobů modifikace.

3.2 Příprava roztoků pro elektrochemická měření

Při elektrochemických měřeních byly použity dva roztoky. Základním elektrolytem byl roztok KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Jako analyt byl zvolen roztok směsi hexakyno-železitanu draselného (ferrikyanidu draselného – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) a hexakyno-železnatanu draselného (ferrokyanidu draselného – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) o koncentraci $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Obě látky byly v hmotnostním poměru 1:1. Systém $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ patří mezi elektrochemické standardy.

Navážka KCl na přípravu roztoku 0,1M KCl

$$M(\text{KCl})=74,551$$

200 ml 0,1 M KCl:

- 1,491 g KCl
- 200 ml dd H_2O

Navážky pro přípravu roztoku 2,5mM ferro – ferrikyanidu draselného

$$M(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])=329,249$$

$$M(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O})=422,392$$

200ml 2,5mM ferro – ferri:

- 0,16462 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 0,21120 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$
- 200 ml 0,1M KCl

3.3 Elektrochemická měření

Elektrochemické měření bylo provedeno ve Faradayově kleci, z důvodů odstínění vnějších vlivů. K počítači byl připojen přístroj $\mu\text{AUTOLAB TYPE III}$, který je ovládán softwarem NOVA verze 1.10.

Na přístroj Autolab byly připojeny elektrody tříelektrodového systému voltametrické cely. Pracovní elektrody byly použity dle tabulky Tab. 1. Referenční elektroda byla argentchloridová, pomocná platinová, obě od značky Metrohm.

Roztok KCl slouží k ustálení elektrody, kdy v tomto roztoku chloridu draselného proběhlo 10 cyklů cyklické voltametrie. V tomto roztoku se elektroda ustálí a aktivuje se její povrch, dále se zde odečítá tzv. základní křivka (angl. baseline), která je výchozím bodem k dalším měřením.

V dalším kroku byl roztok KCl vyměněn za roztok ferro-ferrikyanidu draselného. Teprve poté byla provedena samotná charakterizace elektrody. Nejprve bylo provedeno měření EIS. Postupně je elektroda měřena od frekvence 500 000 Hz do 0,1 Hz. Při vysokých frekvencích dochází k přenosu náboje na elektrodové dvouvrstvě a při nízkých frekvencích dochází k difúzi iontů z roztoku k elektrodě.

Cyklická voltametrie byla prováděna pro různé rychlosti polarizace od rychlosti 200 mV.s^{-1} , přes 100 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} , 25 mV.s^{-1} a na závěr při 10 mV.s^{-1} . Vzhledem k různým vlastnostem uhlíkových past byly také zvoleny a nastavovány různé potenciálové rozsahy, viz Tab. 2.

Tab. 2 Potenciálové rozsahy při charakterizaci studovaných elektrod

WE	Initial/final potencial [V]	Vertex potencial [V]
Pt – BQ221	-0,5	1,0
Pt – BQ221 + SC	-0,5	0,8
Pt – BQ221 + DC	-1,0	1,2
Pt – (BQ221+CNTs)	-0,5	0,8
Pt – 7102	-1,0	1,2
Pt – 7102 + SC	-1,0	1,0
Pt – 7102 + DC	-1,0	1,2
Pt – (7102+CNTs)	-0,8	1,2

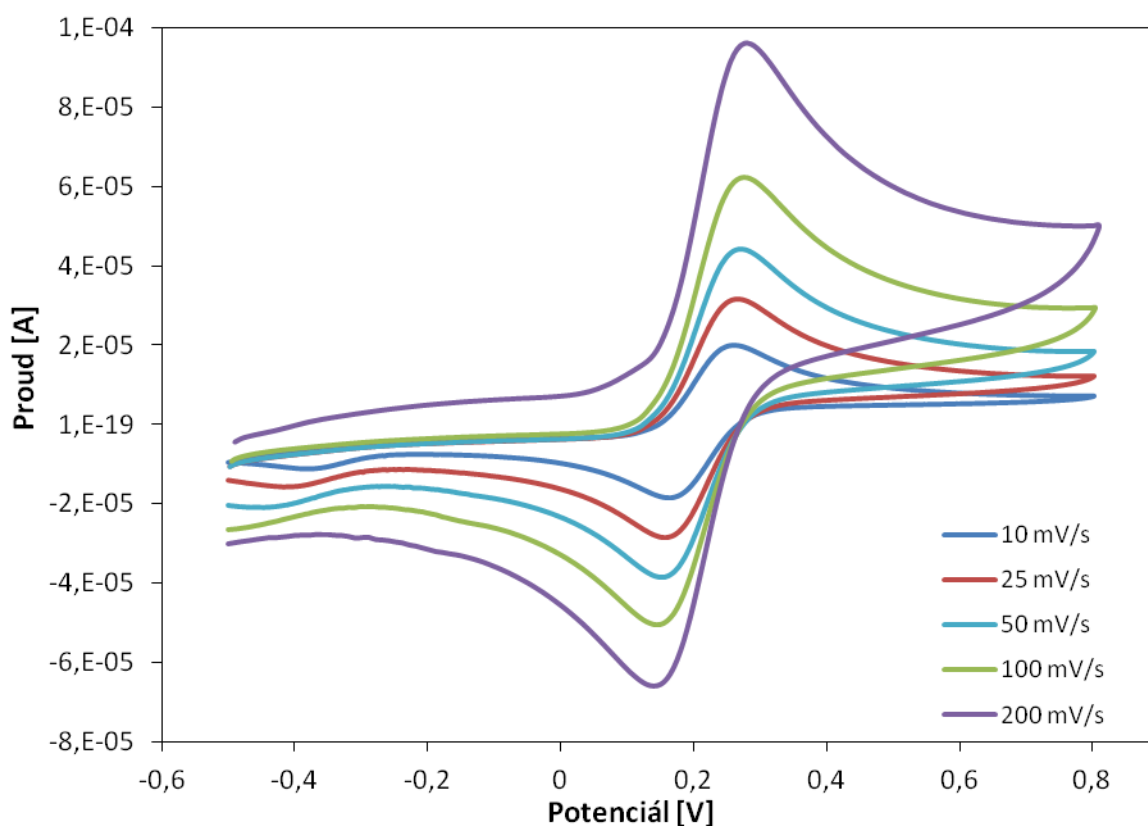
4. Výsledky a diskuze

V experimentální části byly charakterizovány pracovní elektrody s nemodifikovanými a modifikovanými povrchy na základě dvou různých uhlíkových past, 7102 a BQ 221. Přehled studovaných elektrod shrnuje Tab. 1. Charakterizace byla provedena pomocí cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a povrch elektrod byl sledován pod rastrovacím elektronovým mikroskopem.

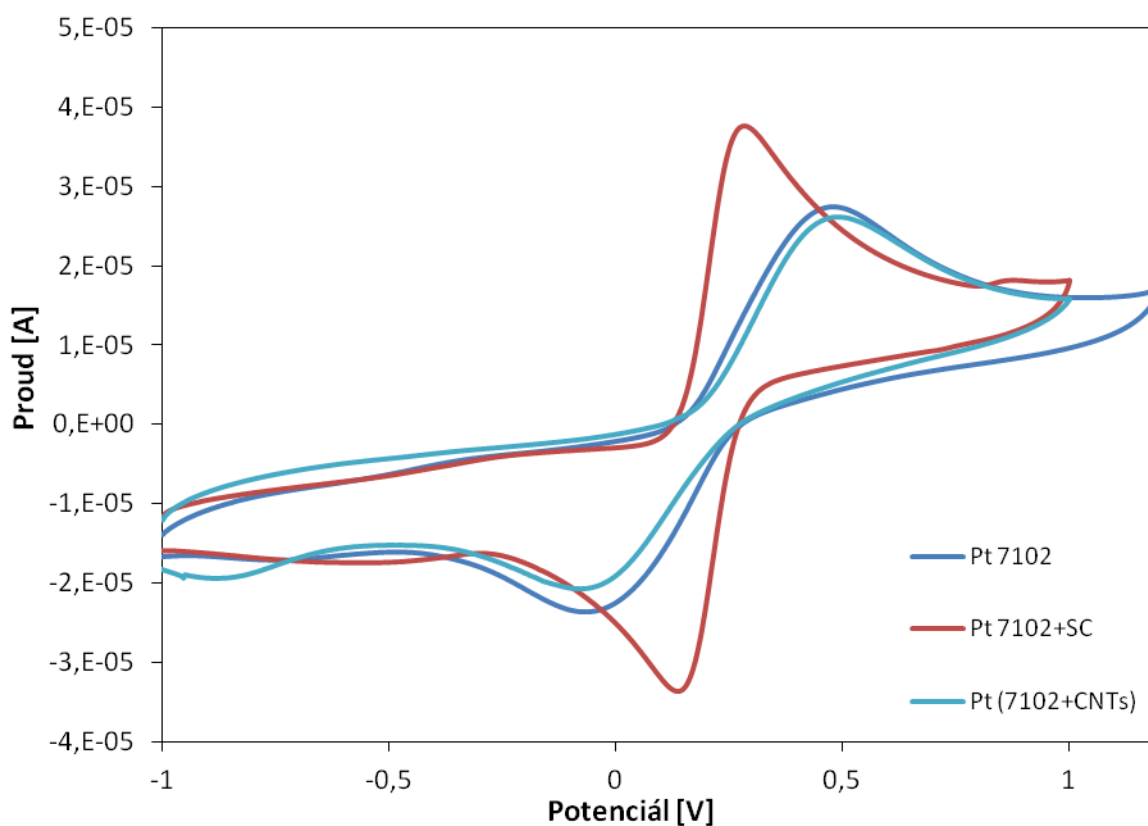
4.1 Cyklická voltametrie

Bylo sledováno chování elektrod v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného. Na základě prvních experimentů byl stanoven vhodný potenciálový rozsah, viz Tab. 2. Měření probíhalo od nejvyšší rychlosti polarizace k nejmenší.

Na Obr. 4.1 je vidět modelový případ chování proudové odezvy v závislosti na rychlosti polarizace. Jedná se o pracovní elektrodu BQ 221 + SC.

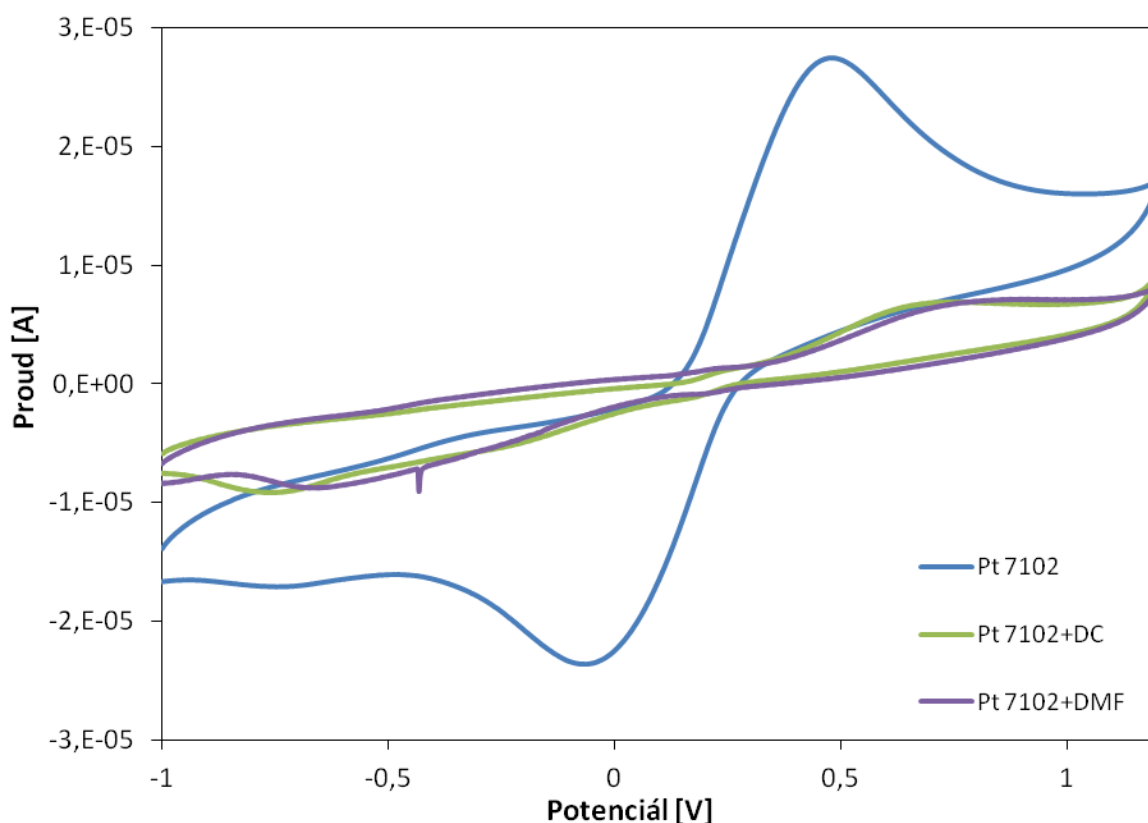


Obr. 4.1 Vliv rychlosti změny potenciálu na velikost proudové odezvy



Obr. 4.2 Cyklické voltamogramy uhlíkové elektrody 7102 nemodifikované a modifikované metodou SC a v objemu v roztoku ferro–ferrikyanidu draselného při rychlosti 50 mV.s^{-1} ve zvoleném potenciálovém rozsahu

Na Obr. 4.2 jsou zobrazeny voltamogramy nemodifikované a modifikované uhlíkové elektrody 7102 naměřené při rychlosti 50 mV.s^{-1} v roztoku ferro–ferrikyanidu draselného. Z obrázku je patrné, že elektroda Pt – 7102 a její modifikovaná forma Pt – (7102+CNTs) mají velmi podobné vlastnosti. Nárůst anodických i katodických píků je pozvolný. Nejlepší vlastnosti z hlediska proudové odezvy a také rozdílu potenciálů anodického a katodického píku má elektroda Pt – 7102 +SC.



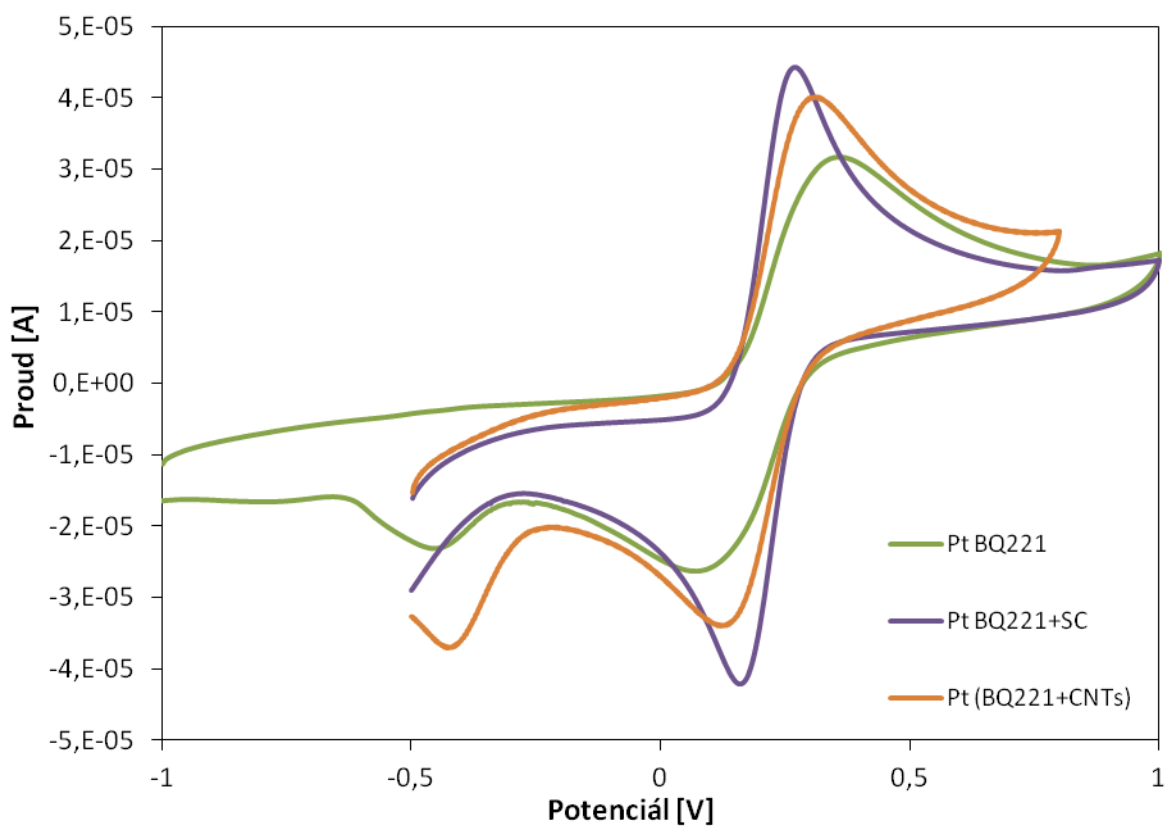
Obr. 4.3 Cyklické voltamogramy uhlíkové elektrody 7102 nemodifikované a modifikované metodou DC v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného při rychlosti 50 mV.s^{-1} v potenciálovém rozsahu $-1 + 1,2 \text{ V}$

Na Obr. 4.3 jsou zobrazeny voltamogramy uhlíkové elektrody 7102 nemodifikované a modifikované metodou DC naměřené při rychlosti 50 mV.s^{-1} v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného. Elektroda Pt 7102+DC má na povrchu nakápnutou suspenzi MWCNTs a elektroda Pt 7102+DMF pouze DMF.

Nejprve byla měřena elektroda Pt 7102 + DC, kde bylo pozorováno, že úplně chybí proudové píky. Jelikož jsou MWCNTs dispergovány v DMF, tak bylo prostudováno, jaký vliv má na odezvu elektrody s uhlíkovou pastou 7102 samotné DMF, které bylo také nakápnuto na Pt 7102 elektrodu. Ve srovnání na Obr 4.3 se samotnou uhlíkovou pastou 7102 je viditelné, že i v případě této modifikace došlo k omezení proudu anodického i katodického píku. Tento jev může být způsoben tím, že DMF zabraňuje rychlému přenosu elektronů a v případě nedostatečného množství MWCNTs v povrchové vrstvě má pak modifikace suspenzí MWCNTs v DMF spíše negativní efekt.

Na Obr. 4.4 jsou zobrazeny voltamogramy nemodifikované a modifikované uhlíkové elektrody BQ 221 naměřené při rychlosti 50 mV.s^{-1} v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného. Z obrázku je patrné, že z těchto elektrod má nemodifikovaná Pt BQ221 nejmenší odezvu. V případě elektrody s objemovou modifikací MWCNTs byla pozorována vyšší proudová odezva a stejně jako u elektrody 7102 se modifikace SC jeví jako nejlepší z hlediska dosažené proudové odezvy. I rozdíl potenciálů anodického a katodického píku je v případě modifikace

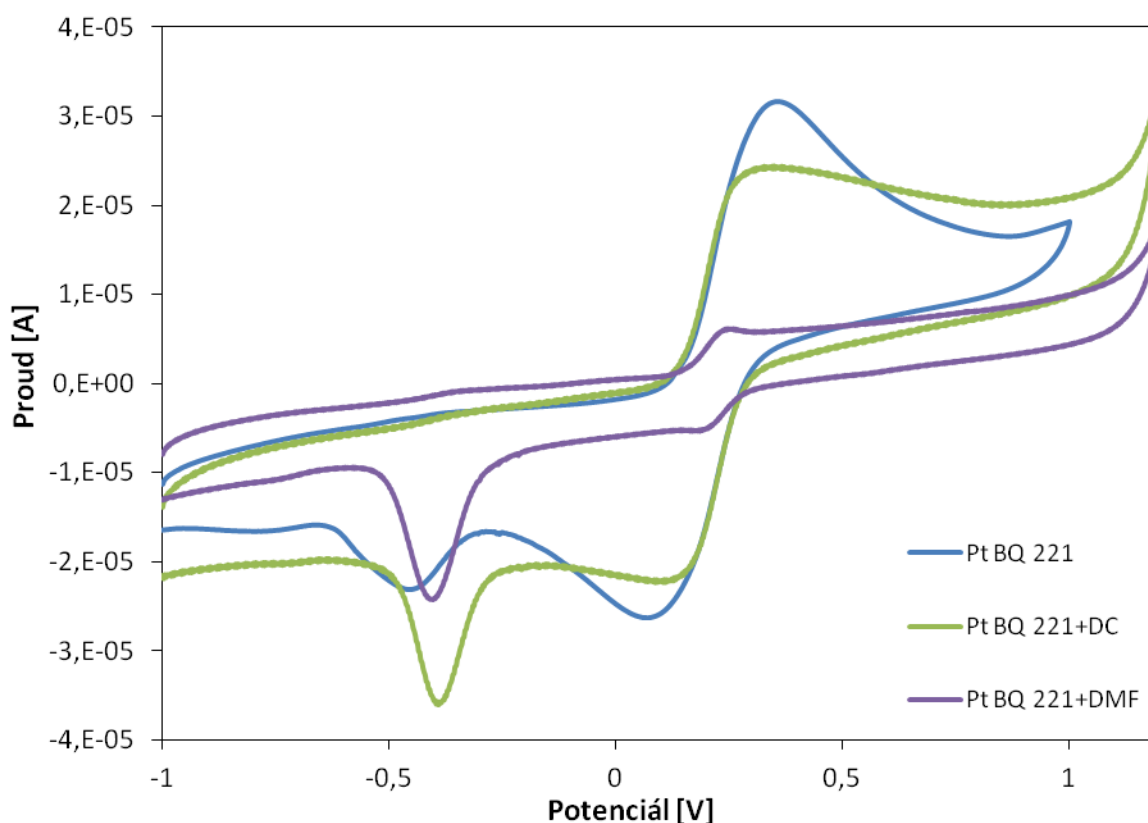
SC velmi malý, což naznačuje reverzibilní chování systému a je tak možný výpočet aktivní plochy elektrody pomocí Randles-Ševčíkovy rovnice (3).



Obr. 4.4 Cyklické voltamogramy uhlíkové elektrody BQ221 nemodifikované a modifikované metodou SC a v objemu v roztoku ferro-ferrikyianidu draselného při rychlosti 50 mV.s^{-1} ve zvoleném potenciálovém rozsahu

Stejně jako u elektrod 7102 modifikovaných metodou DC (viz Obr. 4.3) bylo i v případě elektrod BQ221 modifikovaných tímto způsobem pozorováno omezení anodických a katodických proudových píků v porovnání s nemodifikovanou elektrodou (viz Obr. 4.5.)

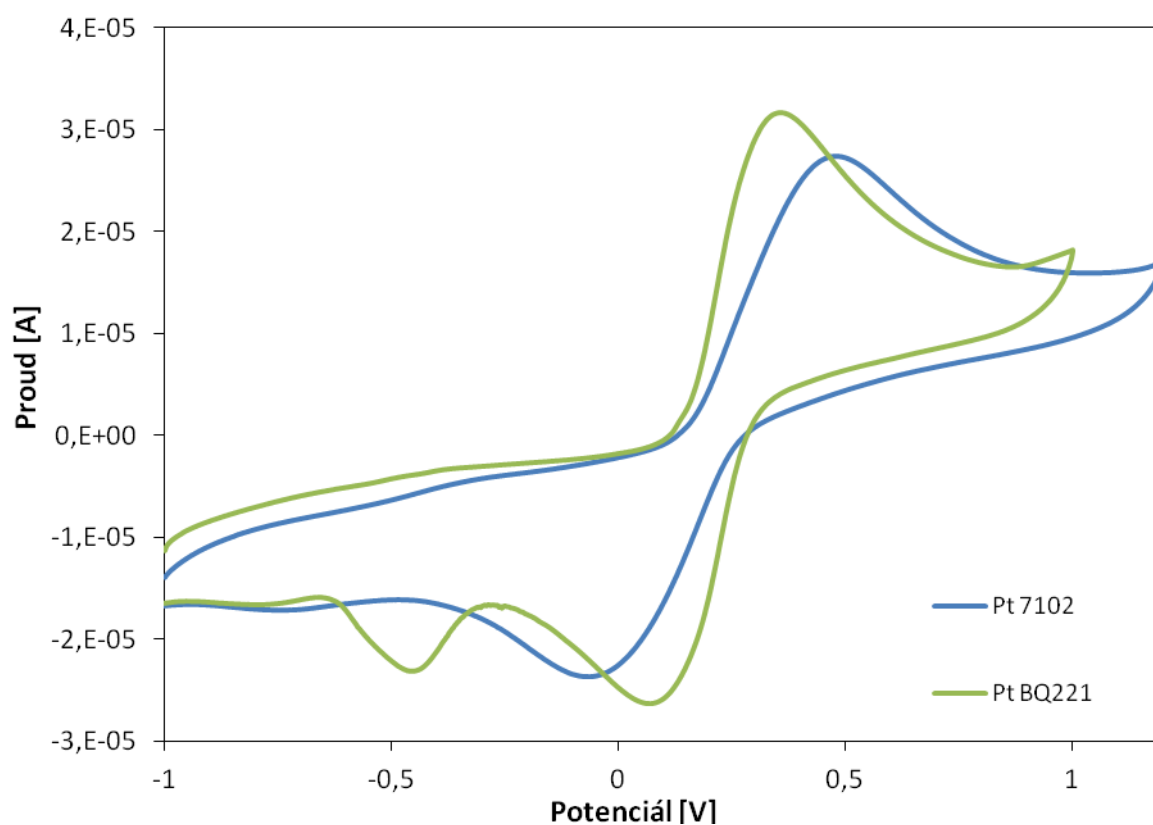
Nejprve byla opět měřena elektroda Pt BQ 221 + DC, kde bylo pozorováno zhoršení vlastností elektrody podobně jako u Pt 7102 + DC. I v případě této uhlíkové pasty byl proto ověřen vliv samotného DMF, které bylo nakápnuto na Pt BQ 221. Snížení anodického i katodického píku je zde velmi výrazné oproti Pt BQ221 + DC. Na Obr 4.7 je ze srovnání s elektrodou s uhlíkovou pastou BQ 221 patrné, že u MWCNTs DC modifikované elektrody se začne vykreslovat anodický pík, ale nedosahuje takového proudu jako nemodifikovaná Pt BQ 221. U DMF DC modifikované elektrody jsou proudy píků potlačeny velmi výrazně. Z výsledků opět vyplývá, že vrstvička DMF určitým způsobem omezuje transport elektronů k povrchu elektrody a tím i nárůst proudu. Přes potlačení katodického i anodického píku je u Pt BQ 221 + DMF výrazný pík u potenciálu $-0,4 \text{ V}$, který je pro tuto pastu charakteristický.



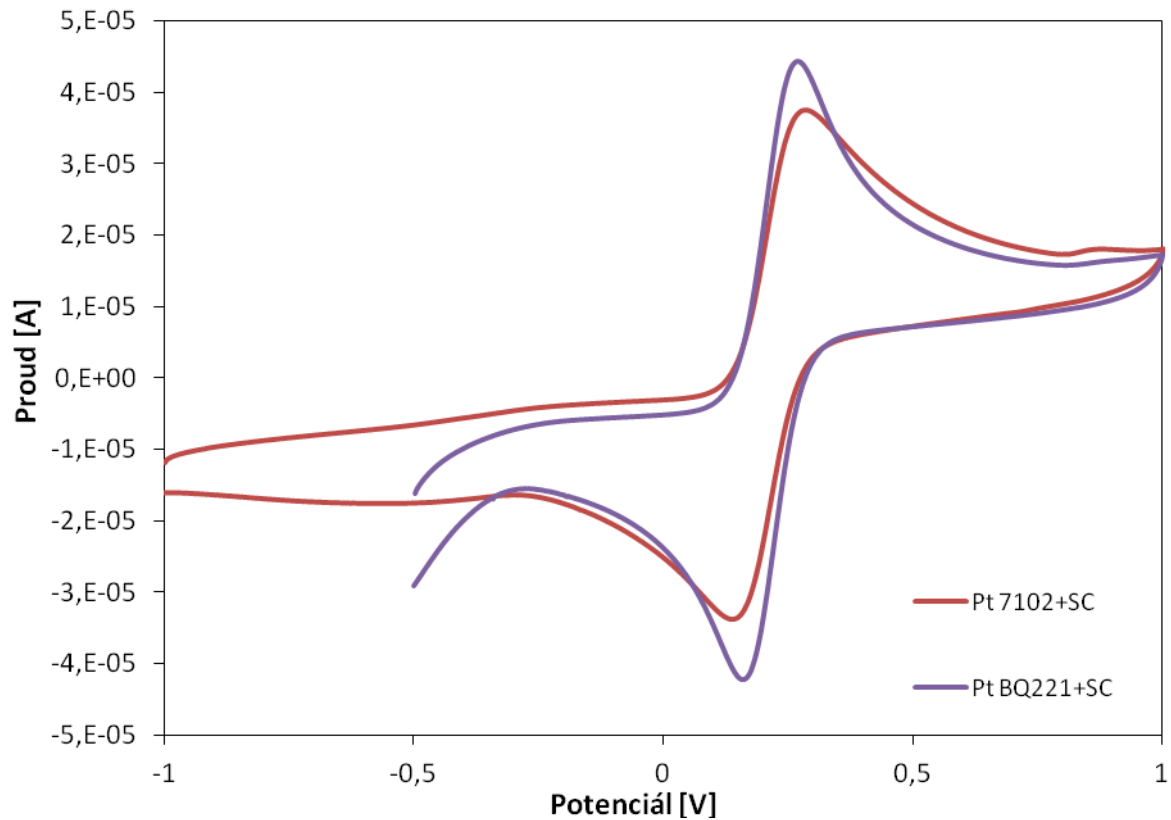
Obr. 4.5 Cyklické voltamogramy uhlíkové elektrody BQ 221 nemodifikované a modifikované metodou DC v roztoku ferro–ferrikyanidu draselného při rychlosti 50 mV.s^{-1} v potenciálovém rozsahu -1 + 1,2 V

Na Obr. 4.6 jsou zobrazeny voltamogramy obou typů použitých uhlíkových past naměřených při rychlosti 50 mV.s^{-1} v roztoku ferro–ferrikyanidu draselného. Z porovnání těchto elektrod vyplývá, že Pt BQ 221 má vyšší proudovou odezvu než 7102. Zároveň rozdíl potenciálů anodického a katodického píku je nižší u BQ 221 než u 7102, což ukazuje na lepší reverzibilitu u elektrody s pastou BQ 221.

Obr. 4.7 zobrazuje porovnání závislostí proudové odezvy na potenciálu obou typů SC modifikovaných uhlíkových elektrod naměřených při rychlosti 50 mV.s^{-1} v roztoku ferro–ferrikyanidu draselného. Z obrázku je patrné, že proudové odezvy jsou výrazně vyšší u elektrod SC v porovnání s nemodifikovanými elektrodami a také rozdíl potenciálů ΔE_p je nižší, jak je dobře viditelné také v Tab. 3.



Obr. 4.6 Srovnání cyklických voltamogramů naměřených v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného při 50 mV.s^{-1} na nemodifikovaných elektrodách Pt7102 a Pt BQ221



Obr. 4.7 Srovnání cyklických voltamogramů naměřených v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného při 50 mV.s^{-1} na SC modifikovaných elektrodách Pt 7102+SC a Pt BQ221+SC

Tab. 3 Stanovené průměrné hodnoty proudu anodického píku I_{pa} , rozdílu potenciálů anodického a katodického píku ΔE , aktivní plochy elektrody A a směrodatné odchylky s při rychlosti polarizace 50 mV.s^{-1} v $2,5 \text{ mM}$ roztoku ferro-ferrikyanidu draselného

50 mV.s^{-1}	$I_{pa} [\text{A}]$	$\Delta E [\text{mV}]$	$A [\text{mm}^2]$	$s [\text{mm}^2]$
Pt 7102	1,90 E-05	856,94	4,58	0,82
Pt 7102 + SC	3,83 E-05	147,30	9,23	0,48
Pt (7102 + CNTs)	1,96 E-05	520,83	4,73	0,94
Pt BQ221	3,35 E-05	231,12	8,07	0,29
Pt BQ221 + SC	5,14 E-05	96,84	12,37	0,99
Pt (BQ221 + CNTs)	4,20 E-05	147,88	10,11	1,22

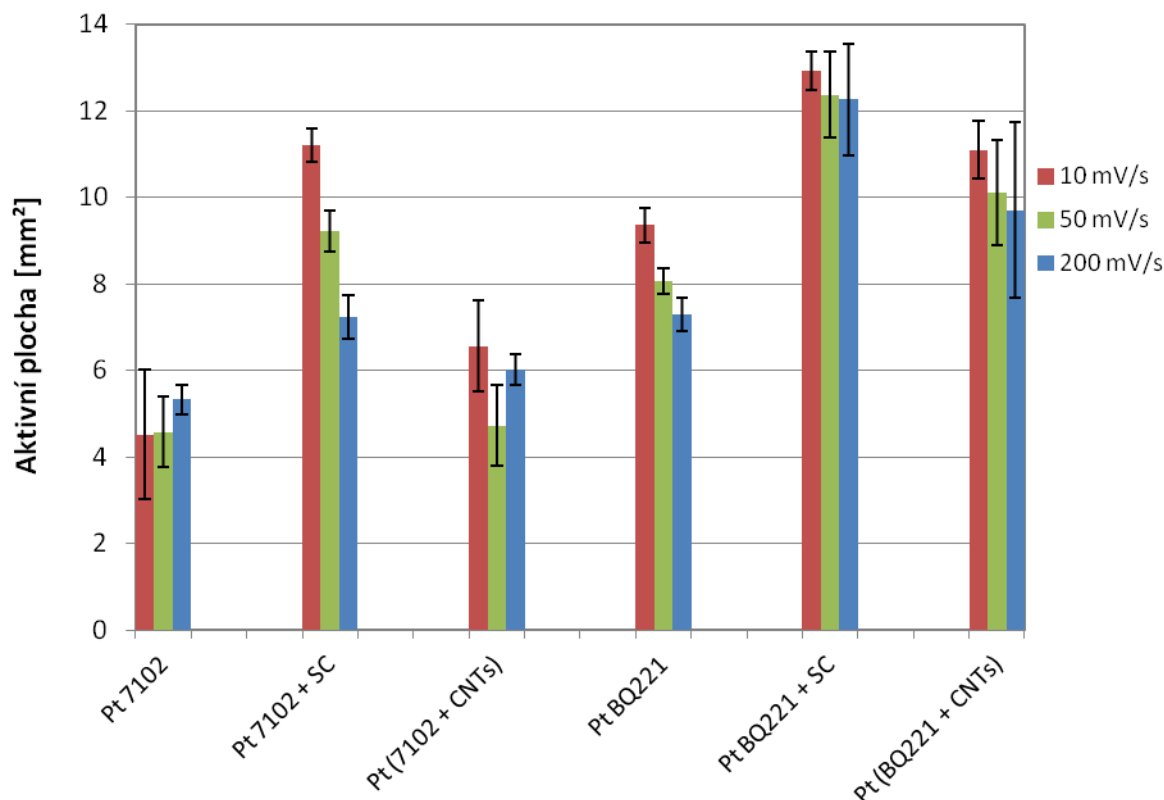
Z cyklických voltamogramů naměřených v $2,5 \text{ mM}$ roztoku ferro-ferrikyanidu draselného při rychlosti polarizace 50 mV.s^{-1} byly odečteny hodnoty píku anodického proudu I_{pa} a hodnoty potenciálů anodického a katodického píku E_{pa} a E_{pc} .

Průměrné hodnoty těchto veličin spolu s vypočteným rozdílem potenciálů anodického a katodického píku ΔE , aktivní plochou elektrody A a směrodatnou odchylkou stanovenou pro vypočtené hodnoty aktivní plochy elektrod jsou uvedeny v Tab. 3. Aktivní plocha elektrody byla počítána pomocí rovnice (3), která je zde upravena v následujícím tvaru:

$$A = \frac{I_{pa}}{2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot v^{\frac{1}{2}}}, \quad (4)$$

kde I_{pa} je hodnota píku anodického proudu a byla odečtena z grafu dle Obr. 2.3., n je počet vyměňovaných elektronů pro ferro-ferrikyanid draselný je roven 1, D je difúzní koeficient, pro ferro-ferrikyanid draselný a je roven $7,62 \cdot 10^{-6}$ (hodnota z tabulek), c je objemová koncentrace v $[\text{mol.cm}^{-3}]$ (pro studovaný systém $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$) a v je polarizační rychlost v jednotkách $[\text{V.s}^{-1}]$ (pro studovaný systém $0,05 \text{ V.s}^{-1}$)

V Tab. 3 má nejvyšší anodický pík I_{pa} a logicky tak i aktivní plochu A elektroda Pt BQ 221 + SC, naopak má poměrně vyšší směrodatnou odchylku ve srovnání s ostatními elektrodami. Tato elektroda má také nejnižší rozdíl potenciálů ΔE a má tedy velmi blízko reverzibilitě potřebné pro Randles – Ševčíkovu rovnici pro výpočet aktivní plochy elektrody. Pro ostatní elektrody je tento výpočet zjednodušený. Nejmenší anodický proud má pracovní elektroda Pt 7102. Vykazuje velký rozdíl potenciálů anodického a katodického píku a malou aktivní plochu elektrody. Po modifikaci SC se aktivní plocha zvětší dvojnásobně. Ze všech srovnávaných parametrů má modifikace SC nejlepší výsledky. Objemová modifikace v množství 5 hmot. % MWCNTs na hmotnost pasty přináší jen malé změny v podobě nepatrného zvětšení anodických proudů oproti původním komerčním uhlíkovým pastám. Srovnání z hlediska stanovených aktivních ploch studovaných elektrod pro tři vybrané rychlosti polarizace je zobrazeno na Obr. 4.8.

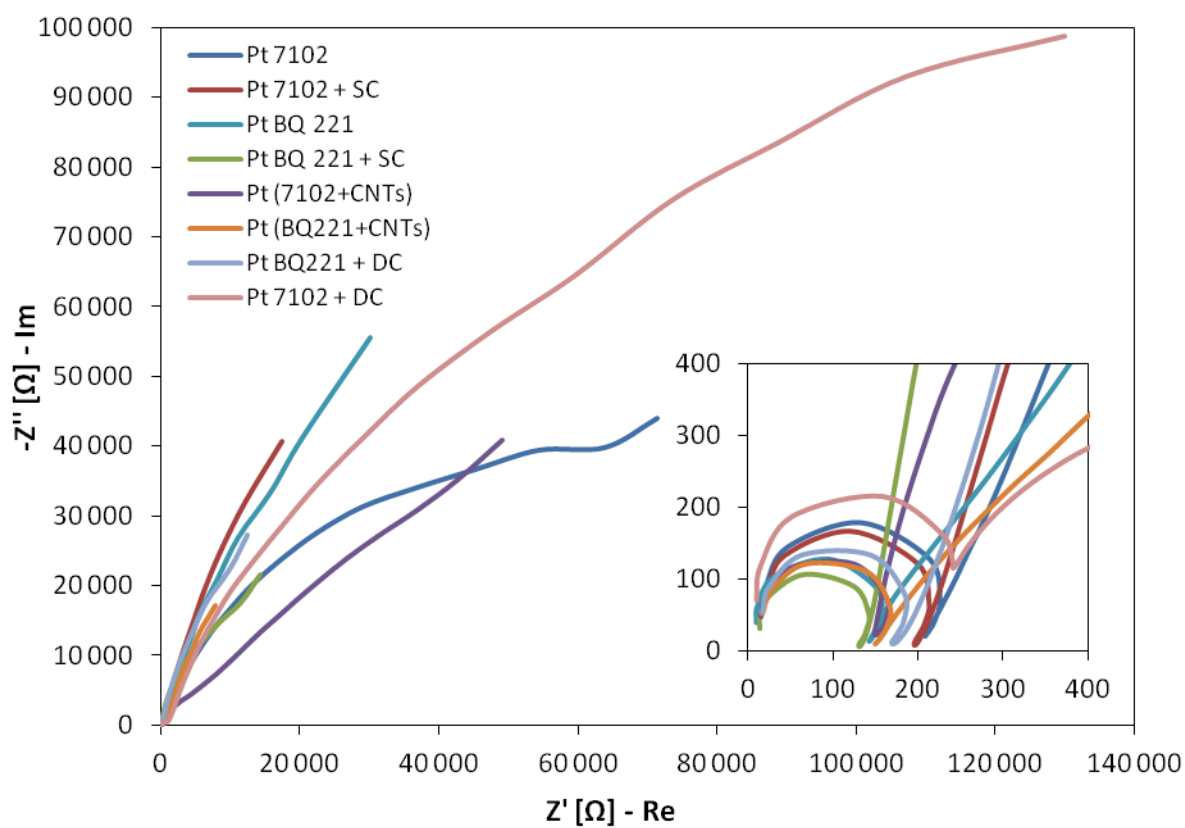


Obr. 4.8 Srovnání aktivních ploch elektrod v závislosti na použitých rychlostech polarizace, při kterých byly stanoveny (10, 50 a 200 mV.s^{-1})

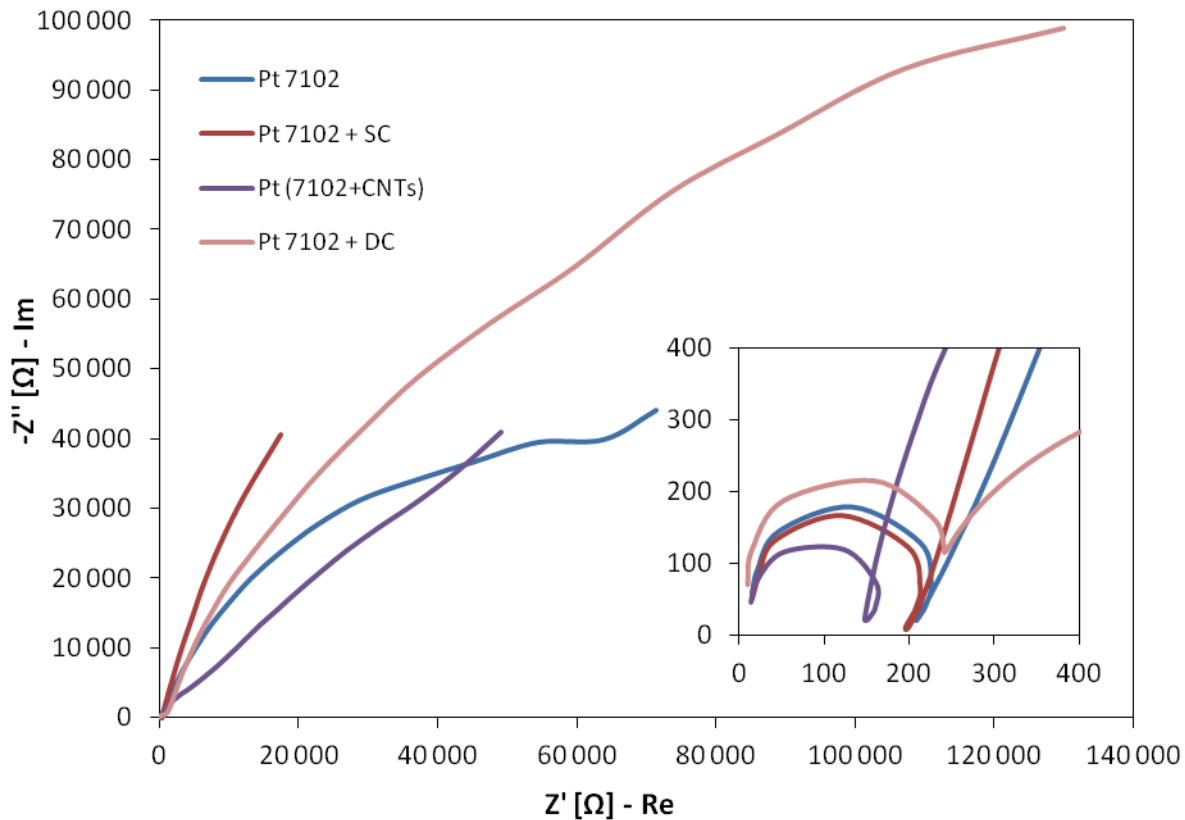
Na Obr. 4.8 jsou zobrazeny velikosti aktivních ploch elektrod i s chybovými úsečkami, které představují stanovené směrodatné odchylky. Jsou zde zastoupeny vypočtené plochy elektrod pro tři různé rychlosti změny potenciálu – nejnižší studovanou (10 mV.s^{-1}), střední (50 mV.s^{-1}) a nejvyšší (200 mV.s^{-1}). Geometrický průměr elektrody je 3 mm a geometrická plocha je tedy 7,07 mm^2 . Ve srovnání s touto plochou byla u elektrod Pt 7102 a Pt (7102 + CNTs) vypočtena aktivní plocha menší. Důvodem může být to, že u těchto elektrod byl pozorován velký rozdíl potenciálů anodického a katodického proudu, což naznačuje, že systém se chová spíše ireverzibilně. Randles-Ševčíkova rovnice poté nabývá složitějšího tvaru, ale ten v této práci nebyl pro zjednodušení používán. U zbývajících elektrod byla stanovena aktivní plocha elektrody vyšší než geometrická, což je způsobeno strukturou povrchu elektrody (např. porézností) popsanou u SEM snímků v kapitole 4.3. U elektrod Pt 7102 + DC a Pt BQ 221 + DC nebylo možné hodnoty proudů pík z důvodu chybějícího nebo obtížně určitelného píku odečíst a aktivní plocha těchto elektrod nebyla stanovena.

4.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

U všech měření elektrod byla viditelná velmi dobrá opakovatelnost měření. To je velmi důležité z hlediska využití elektrod v praxi. Na Obr. 4.11 jsou srovnané průběhy EIS testovaných elektrod. Měření probíhalo v 2,5 mM roztoku ferro-ferrikyanidu draselného. Ve velkém výřezu je viditelná difúzní část impedance, která vypovídá o difúzi iontů z roztoku k elektrodě. V malém výřezu pozorujeme půlkruhovitou část, která popisuje přenos náboje přes elektrodovou dvouvrstvu a je měřena na vysokých frekvencích.



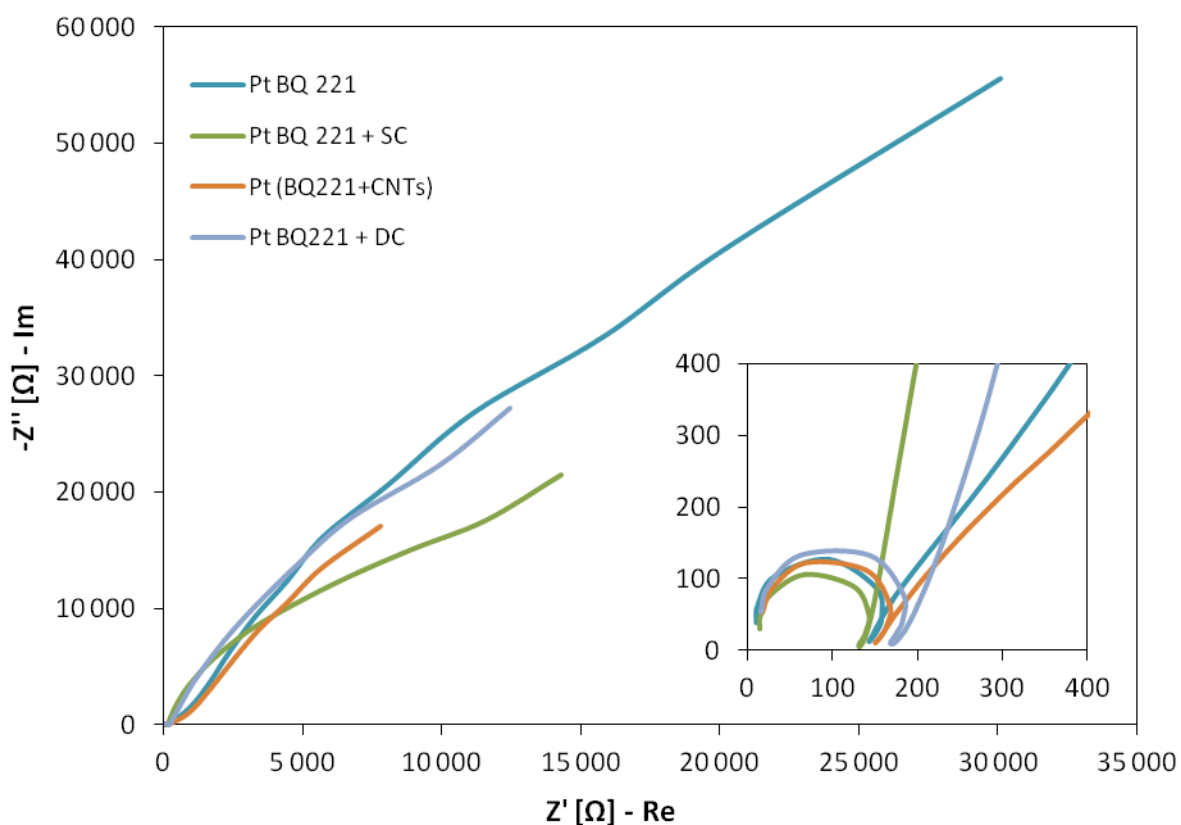
Obr. 4.9 EIS všech měřených elektrod



Obr. 4.10 EIS uhlíkové elektrody 7102 nemodifikované a modifikované

Na Obr. 4.10 je zobrazen průběh elektrochemické impedanční spektroskopie nemodifikované a modifikovaných elektrod s uhlíkovou pastou 7102. Z obrázku je patrné, že nejvyšších hodnot impedance dosahují WE Pt 7102 modifikované nakapáváním (DC). Tyto hodnoty jsou naměřeny při nejnižších frekvencích.

Na Obr. 4.11 je zobrazen průběh elektrochemické impedanční spektroskopie nemodifikované a modifikovaných elektrod na bázi uhlíkové pasty BQ 221. Z obrázku vyplývá, že nejvyšší hodnoty odporu zde dosáhla nemodifikovaná elektroda.

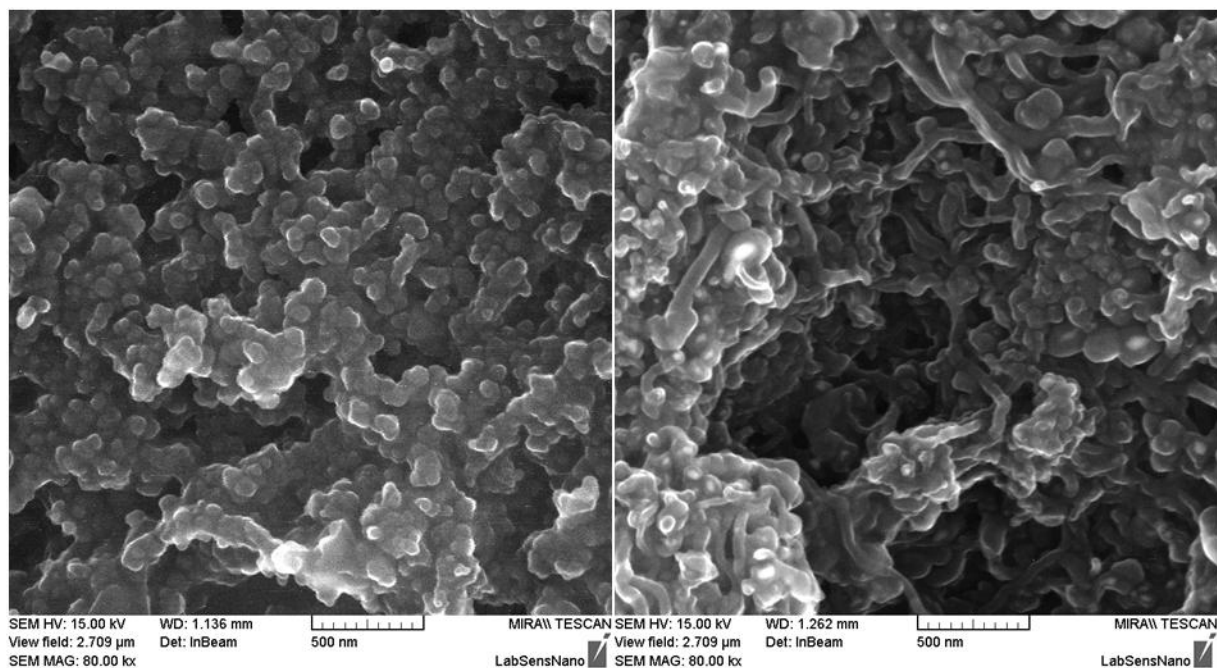


Obr. 4.11 EIS uhlíkové elektrody BQ 221 nemodifikované a modifikované

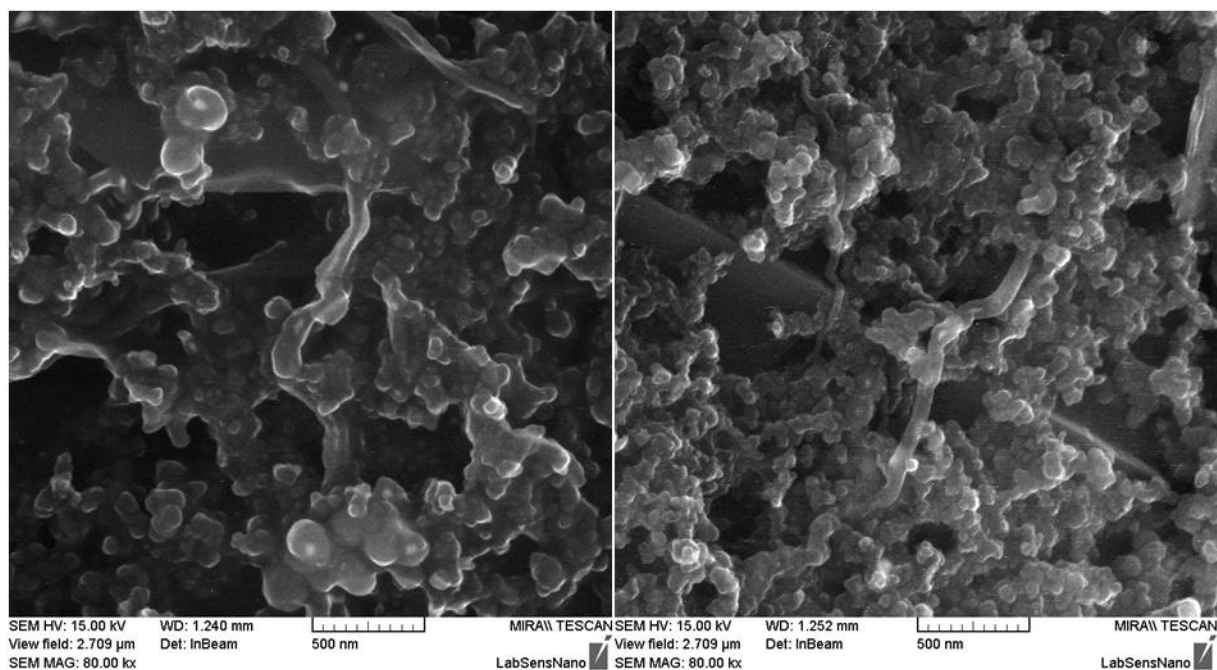
4.3 Charakterizace povrchů elektrod rastrovacím elektronovým mikroskopem

Pracoviště LabSensNano, kde byla experimentální část této bakalářské práce realizována, je vybaveno elektronovým rastrovacím mikroskopem (SEM) TESCAN MIRA II, kde byly pořízeny snímky povrchu studovaných pracovních elektrod. Pro srovnání, které je uvedeno níže (Obr. 4.12, Obr 4.13 a Obr. 4.14), byly vybrány snímky se zvětšením **80 000krát**.

Obr. 4. 12 zobrazuje SEM snímky pracovních elektrod 7102. 4. 14 a) zobrazuje uhlíkovou pastu bez povrchové úpravy. Tato pasta obsahuje malé kulovité útvary. Na Obr. 4. 14 b) jsou tyto kulovité útvary doplněny o útvary tyčinkovité, které zobrazují MWCNTs. Ty svými vlastnostmi také zvýšily více než dvojnásobně aktivní plochu elektrody Pt 7102.

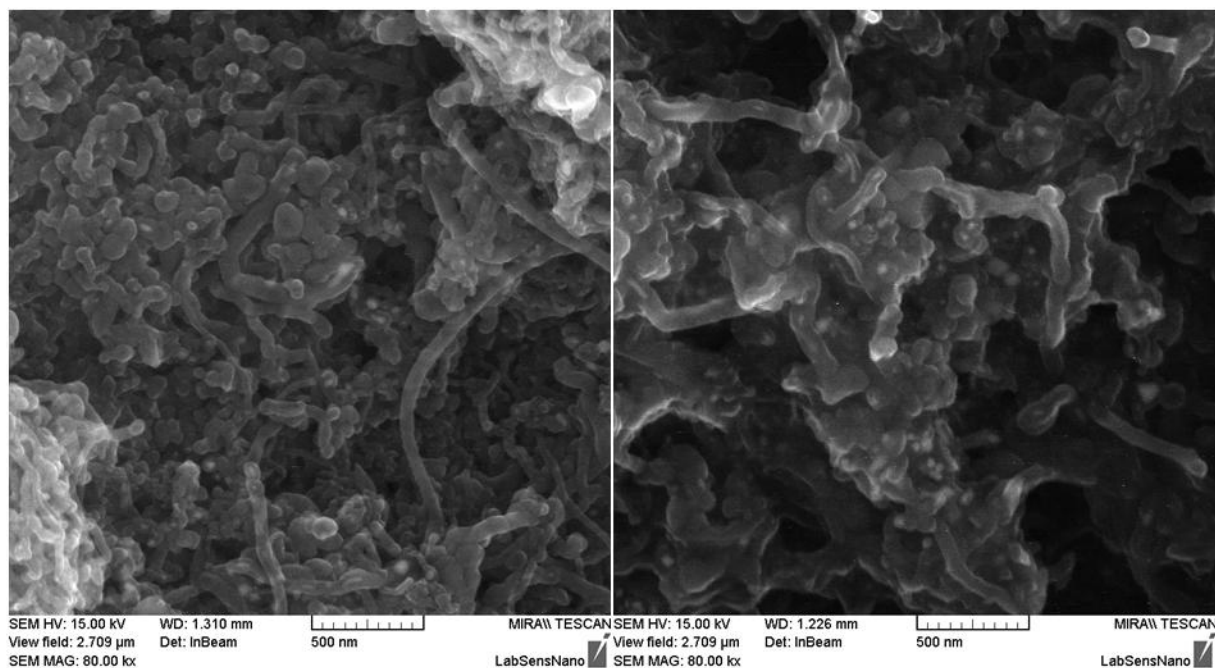


Obr. 4.12 SEM a) Pt 7102 elektrody, b) Pt 7102 + SC elektrody



Obr. 4.13 SEM a) Pt (7102+CNTs) elektrody, b) Pt (BQ 221+CNTs) elektrody

Na SEM snímku na Obr 4.13 jsou elektrody upravené objemovou modifikací pasty. Přimíchání MWCNTs na povrchu elektrody není tolik zřejmé, což odpovídá i výsledkům určených aktivních ploch takto modifikovaných elektrod. Ve srovnání s uhlíkovými pastami bez úpravy je proudová odezva a tedy i aktivní plocha elektrody jen o málo vyšší. Na Obr. 4.15 a) nejsou některé obrysy pasty a CNTs zcela zřejmé. Mohlo by to být způsobeno i nastavením napětí, které bylo zvoleno při pozorování na SEM a povrch mohlo prosvítit.



Obr. 4.14 SEM a) Pt BQ 221 + SC elektrody, b) Pt BQ 221 + DC elektrody

Na Obr. 4.16 jsou zobrazeny modifikace elektrod s pastou BQ 221. Obr. 4.16 a) zobrazuje kulovité útvary uhlíkových částic pasty BQ 221 a modifikaci povrchu CNTs. Je viditelná pěkná poréznost elektrody, díky které elektroda dosahovala největších proudových odezev. Na Obr. 4.16 b) jsou vidět „tyčinky“ uhlíkových nanotrubic. Naopak další struktura se jeví zastřena. Výsledky tohoto pozorování tak odpovídají elektrochemické analýze, kdy Pt BQ 221 + DC měla proudové odezvy výrazně omezené. Zhoršení proudové odezvy bylo pravděpodobně způsobeno rozpouštědlem DMF, ve kterém byly dispergovány MWCNTs pro modifikaci DC i SC, které pravděpodobně vytvoří film na povrchu elektrody a poréznost elektrody tak velmi snižuje.

5. Závěr

Tato práce pojednává o možnostech modifikace tištěných pracovních elektrod uhlíkovými nanotrubicemi. Teoretická část pojednává o teorii elektrochemických senzorů, je zde zahrnuta teorie tlusté vrstvy, která se při vývoji a výrobě těchto senzorů hojně využívá. Dále je zde řešena problematika uhlíkových nanotrubic, které často slouží k modifikaci povrchů elektrod.

Pracovní elektrody byly modifikovány metodou Spray-coating, objemovou modifikací dvou uhlíkových komerčních past, kdy byly do pasty přimíchány MWCNTs v množství 5 hmot. %, a Drop-coating. Všechny typy modifikací byly testovány na 2 typech komerčních uhlíkových past – 7102 a BQ 221. Obě pasty mají své charakteristické chování. Všechny typy elektrod byly charakterizovány pomocí cyklické voltametrie, elektrochemické impedanční spektroskopie a rastrovací elektronové mikroskopie.

Při modifikaci Drop-coating bylo z literatury doporučeno a vybráno množství nakapávané na pracovní elektrodu 2 μl MWCNTs (koncentrace MWCNTs v DMF byla 1 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$). V suspenzi nakapávané na elektrodu bylo velmi malé množství uhlíkových nanotrubic a rozpouštědlo mělo negativní efekt na odezvu WE, jak bylo dále ověřeno samotným měřením na elektrodě s nakápnutým DMF. Na cyklických voltamogramech byly píky anodického i katodického proudu výrazně omezeny – nedocházelo k tvorbě těchto píků. Z tohoto důvodu nebylo možné změřit u elektrod DC anodický či katodický proud a proto nebylo možno vypočítat aktivní plochu elektrody.

U zbývajících studovaných elektrod byla aktivní plocha elektrod stanovena. Bylo zjištěno, že z hlediska aktivní plochy elektrod, měly tuto hodnotu nejnižší elektrody tvořené uhlíkovými pastami bez modifikace. Elektroda Pt 7102 měla malé proudové odezvy, velký rozdíl anodického a katodického potenciálu a aktivní plocha elektrody byla menší než geometrická plocha. O něco větší aktivní plochu než je geometrická plocha (7,07 mm^2) má Pt BQ 221. Rozdíl potenciálů je menší než 7102, avšak kolem potenciálu -0,4 V má tato elektroda další katodický pík charakteristický pro tuto pastu.

O něco vyšší proudové odezvy než samotné uhlíkové pasty měla objemová modifikace, kdy do pasty jsou přimíchány MWCNTs. Dle výsledků ze SEM snímků je viditelný malý rozdíl proti nemodifikovaným elektrodám, protože se uhlíkové nanotrubice na povrchu elektrody projevují jen málo a nezvětší tak příliš aktivní plochu elektrody.

Ve srovnání s ostatními způsoby modifikace dosahovala metoda Spray-coating nejlepších výsledků z hlediska velikosti proudových odezev a tedy i aktivních ploch elektrod, které v případě BQ221 měly tuto plochu téměř dvakrát vyšší než je plocha geometrická. Zároveň i rozdíl anodického a katodického potenciálu byl nejnižší, což je důležité z hlediska reverzibility reakce.

Při srovnání vlivů samotných dvou typů uhlíkových past na elektrochemická měření z hlediska rozdílu potenciálů, proudové odezvy a tedy i aktivní plochy elektrod vykazovala

pasta BQ 221 lepší vlastnosti. Obě uhlíkové pasty ovšem prokazovaly velmi dobré vlastnosti z hlediska opakovatelnosti elektrochemické impedanční spektroskopie i cyklické voltametrie.

6. Literatura

- [1] HUBÁLEK, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.; PRÁŠEK, J.; BUŠINOVÁ, P.; BENDOVÁ, M. *Mikrosenzory a mikromechanické systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012
- [2] BAREK, J.; OPEKAR, F.; ŠTUHLÍK, K. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5
- [3] HUBÁLEK, J.; KIZEK, R.; DRBOHLAVOVÁ, J. *Chemosenzory a biosenzory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012
- [4] *Tlustovrstvý tříelektrodový systém*. Dostupné z URL: <<http://www.dropsens.com/en/home.html>> [Cit: 2012-12-09]
- [5] VYCHODILOVÁ, Z. *Vývoj elektrochemické metody pro analýzu PCR amplikonů vybraných genomových sekvencí*. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2011
- [6] *Cyklická voltametrie*. Dostupné z URL: <http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf> [Cit: 2014-03-20]
- [7] SKLÁDAL, P. *Biosensory*. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2002
- [8] LECHNER, F. *Stříkané pracovní elektrody elektrochemických senzorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013.
- [9] *Ukázka tlustovrstvých senzorů, solárních článků a potenciometrů*. Dostupné z URL: <<http://www.elceram.cz/cs/technologie-aplikace-keramiky.html>> [Cit: 2012-12-09]
- [10] SZENDIUCH, I. *Technologie elektronických obvodů a systémů*. Brno: 1. vyd. česky, VUTIUM, 2002. ISBN 880-214-2072-3
- [11] *Princip sítotisku*. Dostupné z URL: <<http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf>> [Cit: 2012-12-09]
- [12] RIVAS, G. A. et al. *Carbon nanotubes for electrochemical biosensing*. Talanta, 2007, sv. 74, č. 3, s. 291-307. ISSN 1873-3573
- [13] MATYÁŠ, M. *Fullereny a fullerity*. Praha: Akademie věd České republiky. Dostupné z URL: <http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/138901/PokrokyMFA_37-1992-5_5.pdf>, 1992 [Cit: 2012-12-09]
- [14] PEKÁREK, J. *Katodové nanostruktury v MEMS aplikacích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008

- [15] *Alotropy uhlíku*. Dostupné z URL: <<http://cs.carbonsmay.cz/wp-content/uploads/2011/09/allotropes.jpg>> [Cit: 2012-12-09]
- [16] PRÁŠEK, J. *Uhlíkové nanočástice: grafen, nanotrubice, fullereny*. Brno: 2011. Dostupné z URL: <<http://www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/CTN,%20grafen,%20fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf>> [Cit: 2012-12-09]
- [17] *Nanotrubky*. Dostupné z URL: <<http://www.acr.cz/nanomaterialy/aplikace-cnt-do-betonu.html>> [Cit: 2012-12-09]
- [18] AGUI, L. et al. *Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review*. Anal Chim Acta, 2008, sv. 622, č. 1-2, s. 11-47. ISSN 1873-4324
- [19] ALARCON, G. et al. *Stable and sensitive flow-through monitoring of phenol using a carbon nanotube based screen printed biosensor*. Nanotechnology, 2010, sv. 21, č. 24, s. 245502. ISSN 1361-6528

7. Seznam zkratek

CPE	uhlíková pastová elektroda
DMF	dimethylformamid
CNTs	uhlíkové nanotrubičky
MWCNTs	vícestěnné uhlíkové nanotrubičky
SWCNTs	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky
SC	Spray-coating
DC	Drop-coating
WE	pracovní elektroda
7102	typ komerční uhlíkové pasty
BQ 221	typ komerční uhlíkové pasty
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
CV	cyklická voltametrie
SEM	rastrovací elektronový mikroskop