



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

## ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

## CHARAKTERIZACE PRACOVNÍCH ELEKTROD ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ MODIFIKOVANÝCH UHLÍKOVÝMI NANOMATERIÁLY

CHARACTERIZATION OF WORKING ELECTRODES OF ELECTROCHEMICAL SENSORS MODIFIED BY  
CARBON NANOMATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Silvester Vančík

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. Jan Prášek, Ph.D.

BRNO 2016



# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**  
Ústav mikroelektroniky

**Student:** Silvester Vančík

**ID:** 161789

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2015/16

## NÁZEV TÉMATU:

### **Charakterizace pracovních elektrod elektrochemických senzorů modifikovaných uhlíkovými nanomateriály**

#### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti senzorů. Prostudujte možnosti stanovení látek ve vodných roztocích. Metodou stříkání modifikujte pracovní elektrody tlustovrstvých senzorů uhlíkovými nanomateriály. Elektrody opticky porovnejte pomocí rastrovací elektronové mikroskopie a charakterizujte chování modifikovaných elektrod pomocí voltametrických metod. Získané výsledky vyhodnoťte a porovnejte se standardní pracovní elektrodou tlustovrstvého senzoru realizovanou komerční pastou.

#### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

**Termín zadání:** 8.2.2016

**Termín odevzdání:** 2.6.2016

**Vedoucí práce:** Ing. Jan Prášek, Ph.D.

**Konzultant bakalářské práce:**

**doc. Ing. Jiří Háze, 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**

Táto bakalárska práca sa zaoberá oblasťou elektrochemickej detekcie látok pomocou tlačených hrubovrstvových senzorov. V teoretickej časti sú popísané hrubovrstvové technológie, senzory, vybrané časti z elektrochémie, voltampérometria a uhlíkové nanomateriály. Praktická časť obsahuje modifikáciu komerčnou pastou vytvorenej štandardnej tlačenej hrubovrstvovej pracovnej elektródy pomocou kyslíkovej plazmy a nastriekanými uhlíkovými nanomateriálmi a ich experimentálne porovnanie pomocou cyklickej voltampérometrie a elektrónovej rastrovacej mikroskopie. Zmerané hodnoty sú spracované a vyhodnotené číselne i graficky. V oboch dvoch prípadoch došlo k zlepšeniu prúdovej odozvy oproti štandardnej pracovnej elektródy.

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with electrochemical detection of substances using screen-printed electrochemical sensors. The theoretical part describes thick film technology, sensors, selected parts of electrochemistry, voltammetry and carbon nanomaterials. The practical part includes the modification of standard screen-printed electrode by oxygen plasma and spray-coated carbon nanomaterials and its experimental comparison using cyclic voltammetry and scanning electron microscopy. The measured values were processed and evaluated numerically and graphically. In comparison with standard working electrode, the current responses of both electrodes were improved significantly.

## **Kľúčové slová**

Hrubovrstvová technológia, tlačený senzor, pracovná elektróda, elektrochémia, voltampérometria, uhlíkové nanomateriály

## **Keywords**

Thick film technology, screen-printed sensor, working electrode, electrochemistry, voltammetry, carbon nanomaterials

## **Bibliografická citácia diela**

VANČÍK, S. *Charakterizace pracovních elektrod elektrochemických senzorů modifikovaných uhlíkovými nanomateriály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Prášek, Ph.D..

## **Prehlásenie autora o pôvodnosti diela**

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému **Charakterizace pracovních elektrod elektrochemických senzorů modifikovaných uhlíkovými nanomateriály** som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce, s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, obzvlášť som nedovoleným spôsobom nezasiahol do cudzích osobnostných a majetkových autorských práv a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 zákona č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa .....

.....  
(podpis autora)

## **Pod'akovanie**

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Janu Práškoví Ph.D. za metodické a cielene orientované vedenie, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej bakalárskej práce. Modifikácia vzoriek bola uskutočnená v zdieľanom laboratóriu prípravy a charakterizácie CEITEC VUT a hradená z projektu CEITEC – open access LM2011020.

V Brne dňa .....

.....  
(podpis autora)

<b>ÚVOD</b> .....	<b>8</b>
<b>1 HRUBOVRSTVOVÉ TECHNOLOGIE</b> .....	<b>9</b>
1.1 PASTY VYUŽÍVANÉ V HRUBOVRSTVOVEJ TECHNOLOGII.....	9
1.1.1 <i>Funkčná zložka</i> .....	10
1.1.2 <i>Tavivová zložka</i> .....	10
1.1.3 <i>Spojivová zložka</i> .....	10
1.2 NANÁŠANIE HRUBÝCH VRSTIEV.....	10
1.2.1 <i>Sieťotlač</i> .....	11
1.2.2 <i>Šablónová tlač</i> .....	11
1.2.3 <i>Popis (writing)</i> .....	12
1.3 VÝPAL .....	12
<b>2 SENZORY</b> .....	<b>14</b>
2.1 ROZDELENIE SENZOROV .....	14
2.2 POŽIADAVKY NA VLASTNOSTI SENZOROV .....	15
2.3 STATICKÉ CHARAKTERISTIKY.....	16
2.4 DYNAMICKÉ CHARAKTERISTIKY.....	17
2.5 ĎALŠIE DELENIE SENZOROV .....	17
2.6 SENZORY ZALOŽENÉ NA OBVODOVOM PRINCÍPE.....	17
2.7 SENZORY ZALOŽENÉ NA VLASTNOSTIACH PÁST .....	18
<b>3 ELEKTROCHÉMIA</b> .....	<b>20</b>
3.1 TYPY VODIČOV .....	20
3.2 OXIDAČNE REDUKČNÉ (REDOXNÉ) REAKCIE .....	20
3.3 LINEÁRNA VOLTAMPÉROMETRIA .....	21
3.4 VOLTAMPÉROMETRICKÉ ELEKTRODY .....	22
3.4.1 <i>Pracovná elektróda</i> .....	22
3.4.2 <i>Pomocná elektróda</i> .....	22
3.4.3 <i>Referenčná elektróda</i> .....	22
3.5 FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE CHARAKTERISTIKU VOLTAMPÉROMETRIE .....	23
3.5.1 <i>Vplyv zmeny rýchlosti polarizácie na tvar charakteristiky</i> .....	23
3.6 CYKLICKÁ VOLTAMPÉROMETRIA .....	24
3.6.1 <i>Vplyv zmeny polarizačnej rýchlosti na tvar charakteristiky</i> .....	25
3.7 TYPY REAKCIÍ PODĽA REVERZIBILITY .....	26
<b>4 UHLÍKOVÉ NANOMATERIÁLY</b> .....	<b>28</b>
4.1 UHLÍK .....	28
4.2 UHLÍKOVÉ NANOMATERIÁLY .....	30
<b>5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b> .....	<b>31</b>
5.1 PLAZMOU MODIFIKOVANÉ ELEKTRODY.....	32
5.2 ELEKTRODY MODIFIKOVANÉ OXIDOM GRAFITU.....	34

<b>6 ZÁVER.....</b>	<b>42</b>
<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>43</b>
<b>ZOZNAM TABULIEK.....</b>	<b>45</b>
<b>ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV .....</b>	<b>46</b>

## Úvod

Požiadavky na senzorové vlastnosti, hlavne ich odolnosť sa v poslednej dobe zvyšovali z dôvodu potreby využitia senzorov v najrôznejších aplikáciách a podmienkach. Kvôli vysokej odolnosti sa hľadali nové spôsoby tvorby odolnejších senzorov. Ako najvhodnejšie sa stali senzory vytvorené na keramickom substráte pomocou hrubovrstvových technológií vďaka ich nízkej cene a dobrým fyzikálnym a chemickým vlastnostiam.

Cieľom tejto práce je bližšie sa zoznámiť s teóriou hrubých vrstiev v oblasti senzorov. Posúdiť senzory realizované touto technológiou a modifikovaných plazmou a nastriekaním uhlíkových materiálov na povrch pracovných elektród. Pomocou cyklickej voltampérometrie porovnať odozvy elektród vytvorených komerčnou pastou a modifikovaných elektród a vyhodnotiť najlepší priebeh pomocou cyklickej voltampérometrie. Porovnať povrchy elektród pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie.

Teoretická časť práce sa zaoberá hrubovrstvovými technológiami, používanými pastami, ich vlastnosťami, nanášaním na substrát a vytvorením vlastnej štruktúry funkčnej zložky výpalom. Ďalej je práca zameraná na problematiku senzorov. Rozoberá spôsob akým senzory fungujú a aké sú ich požadované vlastnosti. Zaoberá sa statickými i dynamickými vlastnosťami senzorov a rozdelením senzorov podľa systému prevodu meranej veličiny na výstupnú. Tá je spravidla elektrického charakteru z dôvodu merateľnosti. Tretia časť je zameraná na problematiku elektrochémie. Ide hlavne o oxidačne - redukčné reakcie a voltampérometriu. Poukazuje na elementy, ktoré môžu odozvu elektródy na polarizačné napätie značne ovplyvniť. Pomocou cyklickej voltampérometrie je meraná odozva na polarizačné napätia prebiehajúca na rozhraní elektrolyt - elektróda. Posledná časť je zameraná na uhlík, jeho modifikácie a vlastnosti.

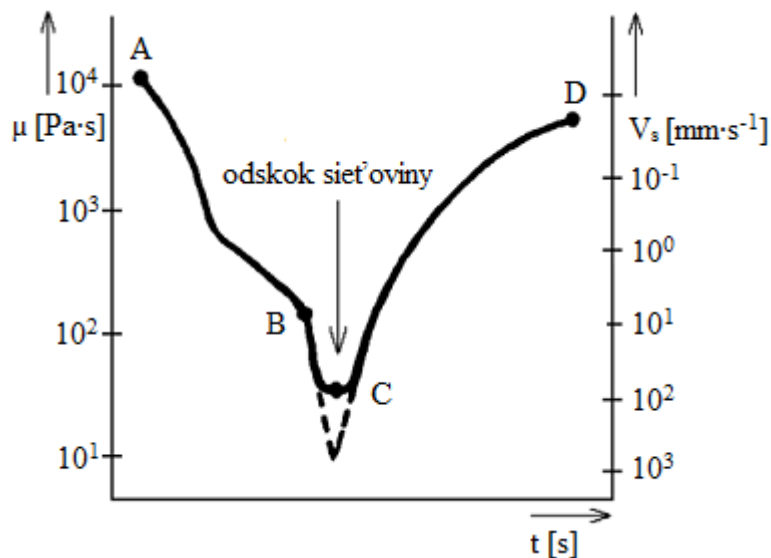


# 1 Hrubovrstvové technológie

Charakteristickým znakom cermetových hrubovrstvových technológií používaných v súčasnej elektronike pre realizáciu vodivých, odporových a dielektrických vrstiev je amorfná štruktúra vytvorená nevákuovými depozičnými metódami a následným výpalom pri teplote okolo 850 °C. Najčastejším spôsobom nanášania hrubovrstvových pást je sieťotlač. Polymérne hrubovrstvové materiály môžu byť vytvrdzované vo vypaľovacích peciach pri teplote 120 až 160 °C (30 až 60 minút), infračervených peciach, pomocou kondenzácie plynnej fázy inertnej kvapaliny alebo pomocou mikrovln. Polymérne hrubovrstvové materiály tvoria výnimku a nemajú amorfnú štruktúru. Hrúbky vypálených vrstiev sa pohybujú v rádoch jednotiek až desiatok  $\mu\text{m}$ . Materiály používané v elektrotechnike pre výrobu pasívnych sietí sú dodávané vo forme pást s viskozitou 50 až 80 Pa·s. [1]

## 1.1 Pasty využívané v hrubovrstvovej technológii

Pasty určené pre použitie v cermetovej hrubovrstvovej technológii predstavujú heterogénny termodynamický systém. To je systém s viacerými zložkami, s rôznymi chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami a s oddeleným povrchovým rozhraním. Tieto pasty sa vyznačujú tixotropnými vlastnosťami, čiže ich viskozita sa mení v závislosti na mechanickom namáhaní čo vidno na obrázku 1. Najnižšiu viskozitu dosahujú v momente odskoku od sieťoviny, kedy dochádza k prenosu pasty na substrát. Viskozita pasty je v procese sieťotlače nepriamo úmerná tlaku stierky, čo umožňuje paste voľný prienik okami sieťoviny. Tie tvoria masku nanášaného obrazca a po odskoku sita vytvoria na keramickom substráte požadovaný motív. Tieto pasty majú tri základné zložky: funkčnú, tavivovú a spojivovú. [1], [2]



**Obr. 1:** Závislosť viskozity pasty na tlaku. [1]

### 1.1.1 Funkčná zložka

Funkčná zložka obsahuje častice drahých kovov, ak sa jedná o vodivý materiál alebo dielektrické a sklenené častice ak sa jedná o izolačný materiál. Taktiež určuje charakter danej pasty. U odporových pást je zloženie rôzne v závislosti od použitého odporového systému, ktorý môže byť tvorený zmesou drahých kovov alebo oxidov. Pri sieťotlačí je dôležité aby veľkosť oka siete bola väčšia ako veľkosť častíc pasty. [1], [2]

### 1.1.2 Tavivová zložka

Tavivová zložka obsahuje sklenené častice, ktorých funkciou je spojenie funkčnej zložky a substrátu. Využívajú sa nízko tavné sklá s teplotou mäknutia už od 600 °C. Tiež sa využívajú pasty s oxidovou väzbou tvorenou prídavným kovom. Dôležité pri výpale je že musí dôjsť k mäknutiu ale nesmie dôjsť k roztaveniu. [1], [2]

### 1.1.3 Spojivová zložka

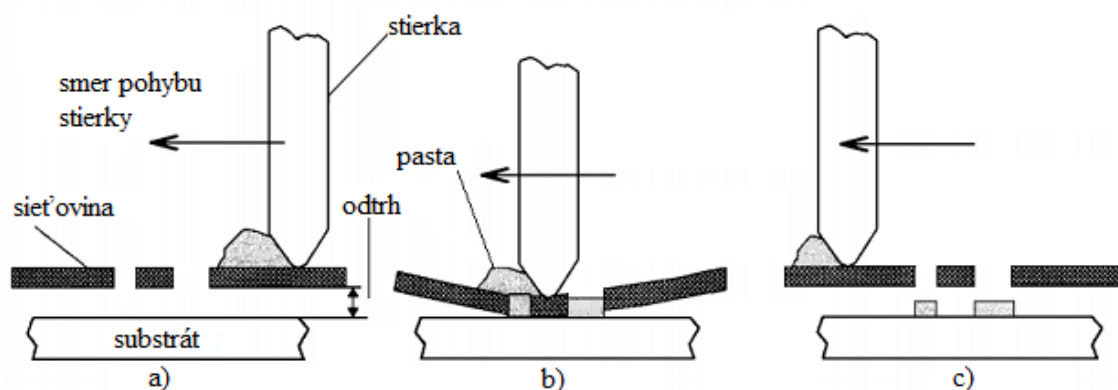
Spojivová zložka zaisťuje paste tlačové vlastnosti (viskozitu). Obsahuje organické látky ako napríklad terpeneol. Táto zložka sa v priebehu tepelného spracovania celá odparí a nemá vplyv v konečnej funkčnosti vrstvy. [1], [2]

## 1.2 Nanášanie hrubých vrstiev

V mikroelektronike sa nanášanie hrubých vrstiev realizuje tromi spôsobmi a to sieťotlač, šablónová tlač a popis.

### 1.2.1 Sieťotlač

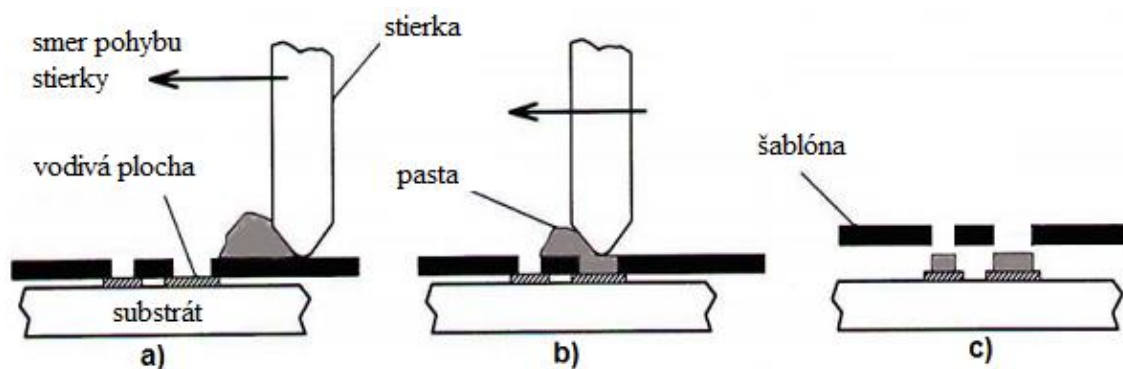
Táto metóda využíva charakter tixotropných materiálov. Ten spočíva vo výraznom znížení viskozity pri prechode sieťovinou a následným zvýšením viskozity po nanosení. Výhodou tejto metódy je nevákuový spôsob nanášania definovaného množstva pasty cez sieťotlačové šablóny na nosný substrát. Pasta nanesená na sieťovinu je pretlačená cez sieťovinu stierkou na substrát a po odskoku sieťoviny zostane na substráte požadovaný motív. Sieťoviny sú tkané z ocelových alebo z umelých vlákien s definovanými parametrami a pravidelnou osnovou. Vzďalenosť sieťoviny od substrátu sa nazýva odtrh a musí byť dostatočná kvôli odskoku sieťoviny od substrátu po prechode stierky. Princíp nanášania pasty sieťotlačou je zobrazený na obrázku 2. [1], [2]



Obr. 2: Proces nanášania hrubých vrstiev sieťotlačou. [2]

### 1.2.2 Šablónová tlač

Táto metóda nanášania pást na substrát je podobná sieťotlači. Rozdielom je že namiesto sieťoviny je použitá v ráme upevnená kovová šablóna s daným motívom, ktorý je zvyčajne vytvorený leptaním alebo laserom. Šablóna je priložená priamo na substrát, hrúbka vrstvy je daná hrúbkou šablóny a odskok je realizovaný celoplošne po nanosení pasty do voľných priestorov. Tento spôsob tlače je vhodný pre nanášanie súvislých plôch nie však pre nanášanie dlhých a zložitých čiar. Z tohto dôvodu je šablónová tlač využívaná k vytvoreniu kontaktných plôch a k nanášaniu spájkovacích pást. [1], [2]



Obr. 3: Proces nanášania hrubých vrstiev šablónovou tlačou. [2]

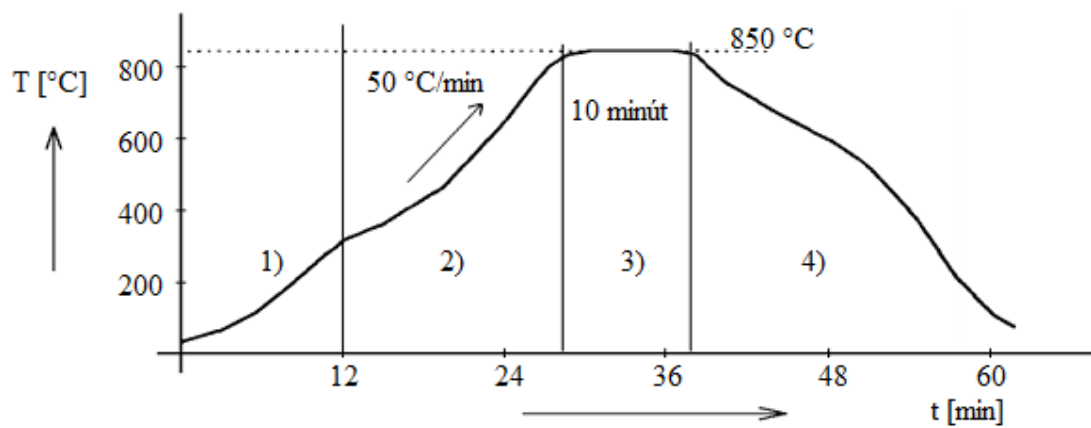
### 1.2.3 Popis (writing)

Popis je relatívne nový spôsob nanášania tixotropných materiálov (pást) na substrát pomocou programom riadeného dávkovača. Na konci dávkovača je umiestnený hrot s dutinou, ktorou prechádza pasta na substrát vzdialený iba niekoľko desiatok mikrometrov. Tento spôsob je veľmi presný. Dosahuje rozlíšenie až niekoľko mikrometrov, no napriek tomu nie je tento spôsob veľmi rozšírený v bežnej praxi kvôli vysokým nákladom. [3]

### 1.3 Výpal

Po nanosení hrubovrstvových materiálov na keramický substrát nasleduje po zasúšení a vyrovnaní nanesej vrstvy pri izbovej teplote po dobu 15 minút (leveling) výpal. Ten prebieha v peci s definovaným teplotným profilom.

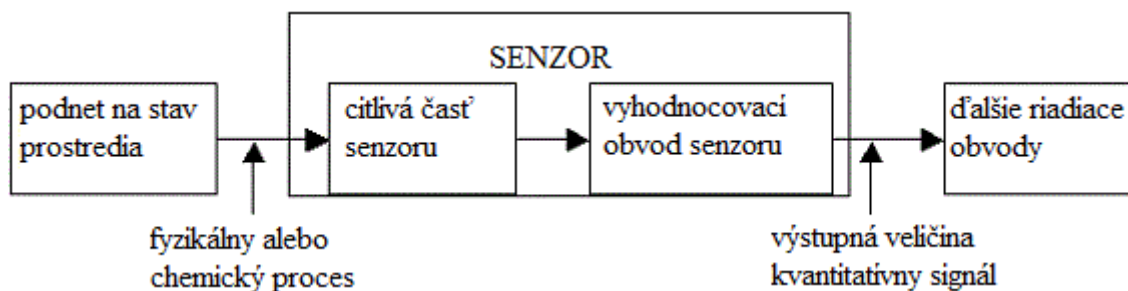
Teplotný profil regulovaný v štyroch zónach s vysokou presnosťou regulácie je zobrazený na obrázku 4. Daná presnosť je dôležitá aby bolo možné celý proces opakovať. V procese je veľmi podstatný aj pozvoľný nárast teploty a pozvoľné chladenie, ktoré by mali byť menšie nanajvýš rovné 50 °C za minútu. Po výpale je dokončená premena pasty na funkčnú vrstvu. Funkčná vrstva má príslušné elektrické parametre. Funkčná zložka s amorfným charakterom je usadená v tavivovej zložke a tvorí súvislú povrchovú vrstvu s príslušnými elektrickými parametrami. [2]



**Obr. 4:** Teplotný profil pre výpal hrubých vrstiev v štvorzónovej peci. 1) sušenie, 2) predohrev, 3) výpal, 4) chladenie. [2]

## 2 Sensory

Sensory sa stali jednou z predných oblastí využitia vrstvomých technológií. Do najrôznejších oblastí sensorových aplikácií zasiahli najmä hrubovrstvové technológie a to z dôvodu nízkej ceny, malej hmotnosti, dobrých mechanických a elektrických vlastností. Všeobecne je senzor definovaný ako zariadenie reagujúce na určitý podnet alebo stav prostredia pričom veľkosť podnetu prevádza na výstupnú veličinu. Z pohľadu elektroniky je senzor súčiastka, ktorá prevádza fyzikálne, chemické alebo biochemické veličiny na merateľné elektrické veličiny. Reakciou môže byť fyzikálny alebo chemický proces meniaci určitý parameter jednoznačným spôsobom. Stav procesu sníma citlivá časť senzoru a získaný signál je ďalej spracovaný vyhodnocovacím obvodom senzoru. Výstupná informácia z vyhodnocovacieho obvodu je kvantitatívna. Obvykle ňou býva elektrický signál, ktorého veľkosť odpovedá veľkosti podnetu. Funkcia senzoru je znázornená na obrázku 5. [1], [4]



Obr. 5: Znázornenie funkcie senzoru. [1]

### 2.1 Rozdelenie senzorov

S rozvojom sensorovej techniky je možné senzory rozdeliť na tri generácie senzorov

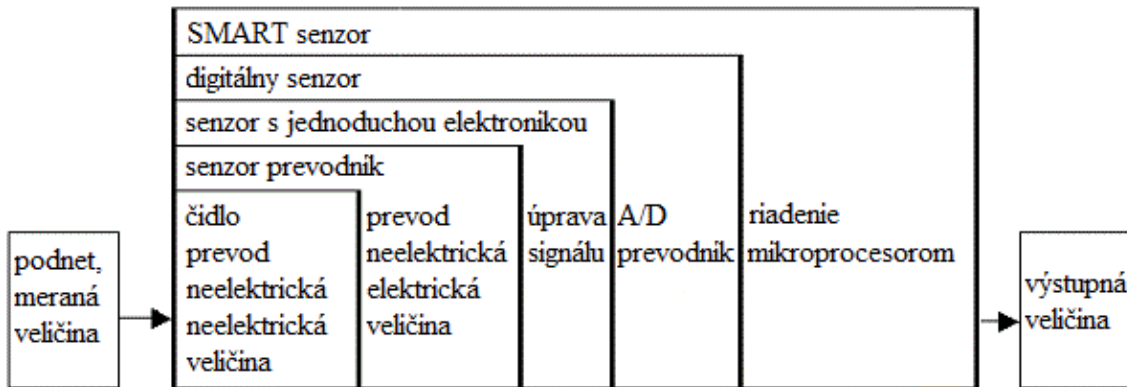
a) **Prvá generácia senzorov** využíva rôzne princípy ako elektromechanické, elektrochemické alebo mechanické. Do tejto skupiny senzorov zaradujeme senzory odporové, kapacitné, kontaktové a rôzne iné.

b) **Druhá generácia senzorov** využíva elektronické javy v tuhých látkach ako napríklad piezoelektrický, magnetostrikčný, fotoelektrický jav a iné. V plynných látkach je to napríklad nárazová ionizácia. Jedná sa najmä o polovodičové senzory, mikroelektronické senzory a taktiež senzory realizované hrubovrstvovou technológiou.

c) **Tretia generácia senzorov** sú optické vláknové senzory využívajúce pôsobenie neelektrickej veličiny na zväzok svetelného žiarenia. Najčastejšie sú

konštruované formou hybridného integrovaného obvodu a využívajú princípy integrovanej optiky a optoelektroniky.

V dnešnej dobe sa vývoj zaoberá hlavne SMART senzormi. Vývoj senzorov je znázornený na obrázku 6. [1]



Obr. 6: Vývoj senzorov. [1]

## 2.2 Požiadavky na vlastnosti senzorov

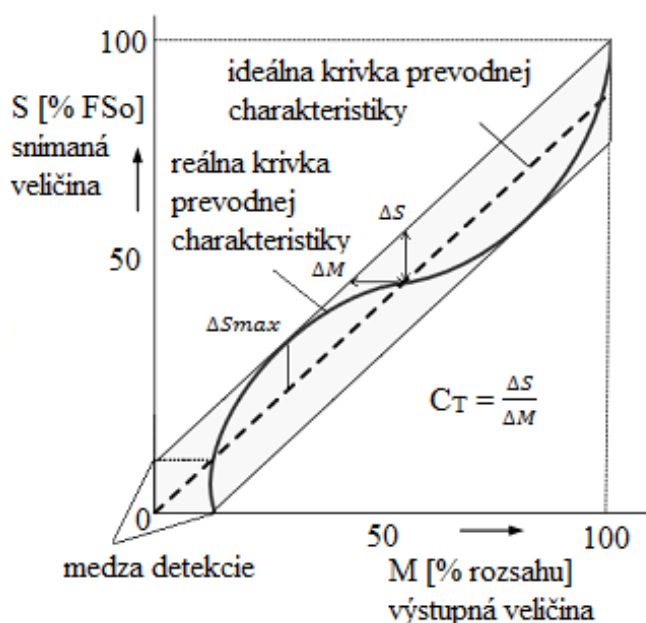
Vhodná voľba senzoru je pri dnešnej ponuke senzorov veľmi dôležitá. Pre konkrétnu aplikáciu stojí vždy konštruktér pred rozhodnutím, ktoré vychádza z požiadaviek kladených na daný typ senzoru. V praxi je potrebné voliť kompromis medzi požiadavkami vzhľadom k tomu, že mnohé z požiadaviek sú protichodné. Príkladom protichodných požiadaviek sú napríklad cena a presnosť. Všeobecné požiadavky na senzorové vlastnosti sú:

- vstupná a výstupná veličina musia byť na sebe jednoznačne závislé,
- čo najväčšia citlivosť senzoru,
- základné statické charakteristiky by mali mať vhodný priebeh,
- časová stálosť a presnosť,
- minimálna závislosť na nemeraných okolitých vplyvoch,
- minimálne zaťažovanie meraného objektu,
- vysoká spoľahlivosť,
- nízka cena a náklady na prevádzku,
- jednoduchá obsluha a údržba,

Pre popis základných funkčných parametrov senzorov sa využívajú statické a dynamické charakteristiky. [1]

### 2.3 Statické charakteristiky

Najdôležitejšou statickou charakteristikou senzoru je statická prenosová charakteristika, (kalibračná krivka) udávajúca vzťah medzi výstupnou veličinou a meranou veličinou. S touto charakteristikou súvisí citlivosť senzoru  $C_T$  definovaná sklonom charakteristiky znázornená na obrázku 7.



Obr. 7: Prenosová charakteristika a citlivosť senzoru. [5]

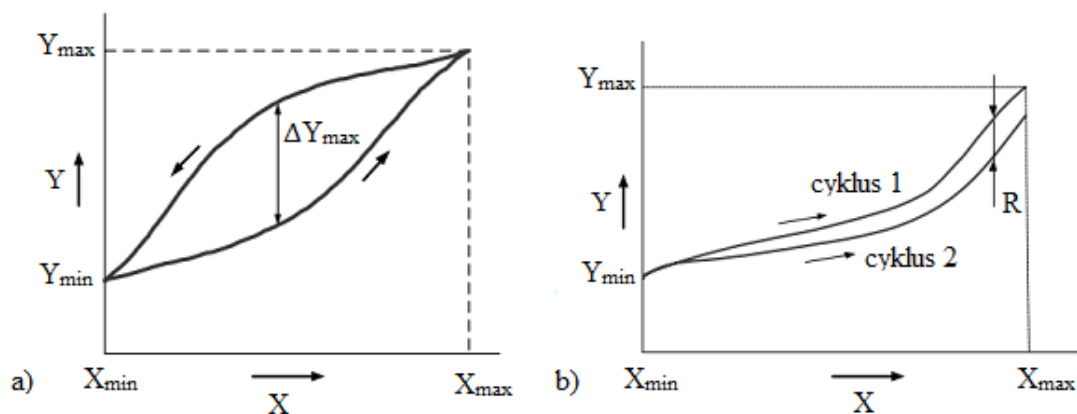
Medzi ďalšie významné statické charakteristiky patrí napríklad limit detekcie senzoru, ktorý určuje najnižšiu hodnotu meranej veličiny, ktorú je senzor schopný detekovať. Ide vlastne o dolnú hranicu meracieho rozsahu. Horná hranica potom udáva plný rozsah senzoru, maximálny výstupný signál senzoru. [1], [5]

Linearita je presnosť kalibračnej a predpísanej priamky vyjadrenej v percentách. Ide o maximálnu odchýlku ktoréhokolvek bodu kalibračnej krivky od odpovedajúceho bodu predpísanej priamky.

Maximálny rozdiel medzi skutočnou meranou hodnotou a veličinou na výstupe pri akejkolvek hodnote meraného rozsahu sa nazýva hystereza. Hystereza je znázornená na obrázku 8a. Jej hodnota je najprv meraná pri zväčšovaní a následne pri znižovaní meranej veličiny. [1], [5]



Ďalšími parametrami dôležitými pre funkčnosť a využiteľnosť senzorov sú opakovateľnosť merania (reprodukovateľnosť) znázornená na obrázku 8b, posun nuly (drift), doba odozvy, selektívnosť, doba života a iné.



Obr. 8: a) Hysteréza b) Reprodukovateľnosť merania. [5]

## 2.4 Dynamické charakteristiky

V tejto časti sú zahrnuté dynamické vlastnosti senzorov, meraná a výstupná veličina sú funkciou času a sú popísané diferenciálnymi rovnicami. Riešením týchto diferenciálnych rovníc sú popísané prechodová a frekvenčná charakteristika. Prechodová charakteristika je priebeh výstupnej veličiny v čase pri skokovej zmene vstupnej veličiny. Frekvenčná charakteristika je závislosť prenosu a fázového uhla na frekvencii. [1], [5]

## 2.5 Ďalšie delenie senzorov

U hrubovrstvových senzorov môžeme taktiež nájsť delenie podľa základného funkčného princípu, delenie podľa typu použitej pasty, vychádzajúceho z dostupnosti a voľby pást použitých pri výrobe hrubovrstvových senzorov. Ak sa využíva zmena parametru elektrického prvku v obvode, napríklad kapacity alebo odporu, vytvorených z bežných vodivých, odporových a dielektrických pást ide o hrubovrstvové senzory založené na obvodom princípe. Ak sa jedná o zmenu parametrov elektrického prvku v obvode tvoreného špeciálnou, termorezistívnou, piezorezistívnou, enzýmovou alebo inou pastou, ide o hrubovrstvové senzory založené na vlastnostiach pást. [1]

## 2.6 Sensory založené na obvodom princípe

Sensory založené na obvodom princípe využívajú zmeny parametrov prvkov elektronických obvodov. Väčšinou sa využíva priama zmena hodnoty odporov, kapacít,

indukčností a rôznych iných. Najčastejšie sa používajú pre meranie teploty, tlaku, zrýchlenia a ďalšie. [1]

## **2.7 Sensory založené na vlastnostiach pást**

Tieto senzory sú založené na schopnosti materiálov reagovať na podnety okolia zmenou niektorého zo svojich parametrov. Hrubé vrstvy si pritom zachovávajú svoje charakteristické rysy, vysokú odolnosť a dobrú stabilitu dôležitú pre reprodukovateľnosť procesu. Tieto typy sensorov môžeme rozdeliť do deviatich skupín podľa princípu prevodu signálu. [1], [5]

- **Opticko-vláknové senzory** môžu využívať rôzne princípy. Môžu využívať prvky planárneho usporiadania tenkej alebo hrubej vrstvy ale aj polovodičového prevedenia. Princíp činnosti týchto sensorov je založený na zmene spektra spôsobeného chemickými a fyzikálnymi dejmi na ich povrchu. Ide o meranie spektra odrazeného svetelného žiarenia.
- **Kalorimetrické senzory** využívajú k detekcii tepelnú generáciu alebo absorbciu, ktoré vznikajú chemickými reakciami s molekulami reaktívneho plynu. Senzor je tvorený substrátom s funkčnou štruktúrou vyhrievanou rezistori. Výsledkom teplotného rozdielu je potom generácia tepelného toku zo substrátu do prostredia. V pokojnom stave je teplotný rozdiel konštantný.
- **Mechanicko-elektrický** prevod je využívaný u sensorov založených na obvodovej technológii.
- **Termo-rezistívny** prevod nájdeme u odporovo teplotných detektorov. Sú založené na kladnom teplotnom koeficiente elektrického odporu kovov. U väčšiny kovov je nad teplotou 25°C teplotná závislosť približne lineárna.
- **Termoelektrický** článok využíva prechod dvoch elektricky vodivých materiálov, kovov alebo polovodičov, pripojených na konci s teplotou T1 a nespojené konce oboch ramien sú udržiavané na inej teplote T0. Ak je obvod rozpojený termočlánkom nepreteká žiadny prúd a na rozpojených vývodoch získame termoelektrické napätie.
- **Piezorezistívny** prevod využíva charakterizovanú premenlivosť odporu vodičov a rezistorov pri pôsobení tlaku a deformácie. U kovov je táto zmena zanedbateľná čo ale neplatí o rezistoroch na báze keramiky, u ktorých dochádza k polovodičovému efektu. Piezorezistívny efekt je možné vysvetliť ako zmenu

konštanty mriežky polovodičového charakteru a tunelovým efektom elektrónov medzi vodivými časticami.

- **Biochemicko-elektrický** prevod sa používa v špeciálnej skupine chemických senzorov a to biosenzorov. Biosenzor je zložený z citlivej časti a vlastného snímaču. Citlivá časť je zvyčajne tvorená hrubovrstvovou technológiou - polymérovou vrstvou s kovalentnými signálnymi časticami a vlastný snímač je tvorený iónovo citlivou elektródou. Pri reakcii sa častice pohybujú v rovnakom smere a výsledkom je prevod do signálovej podoby.
- **Chemicko-elektrický prevod** je založený na chemickej reakcii prebiehajúcej medzi analyzovanou látkou a senzorom. [1], [5]

### 3 Elektrochémia

Sústavy obsahujúce elektricky nabité i elektricky nenabité častice majú niektoré z vlastností analogické so sústavami tvorenými iba nenabitými časticami, ale taktiež majú radu zvláštnych vlastností. Štúdiom týchto sústav sa zaoberá elektrochémia. Tá zahŕňa elektrické a energetické aspekty javov prebiehajúcich medzi elektródou a kvapalinou. Je tu obsiahnuté štúdium roztokov, elektrolytov alebo ich tavenín v stave rovnováhy alebo v čase prechodu elektrického prúdu. [6]

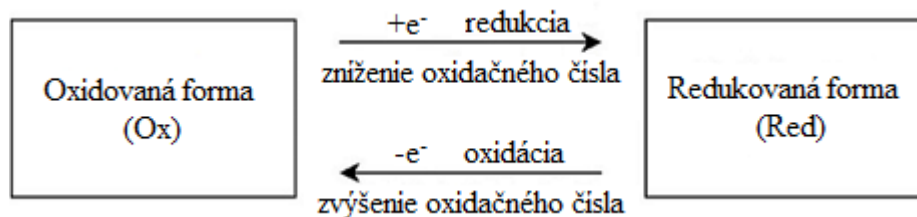
Štúdium chemických dejov v miestach styku kovového vodiča s určitým roztokom pri priechode prúdu dospelo k záveru, že prenos elektriny je zabezpečený nabitými časticami pohybujúcimi sa v elektrickom poli v protichodných smeroch. [6]

#### 3.1 Typy vodičov

- I. triedy (elektrónové) – vedenie elektrického prúdu je dané existenciou voľných elektrónov v kryštálovej mriežke, ktorá je tvorená kationmi. Patria sem kovy, uhlík, niektoré oxidy a sulfidy.
- II. triedy (iónové) – kvapaliny, v ktorých k transportu elektriny dochádza prostredníctvom elektricky nabitých častíc – iónov. Ich pohybom dochádza k prenosu hmoty a chemickým zmenám. Pohyblivosť iónov je menšia ako pohyblivosť elektrónov. Vodiče druhej triedy majú teda nižšiu vodivosť ako vodiče prvej triedy. [6]

#### 3.2 Oxidačne redukčné (redoxné) reakcie

Pri redoxných reakciách dochádza k výmene elektrónov. Každá redoxná reakcia je zložená z dvoch čiastkových reakcií, oxidácie a redukcie. Pri oxidácii dochádza odovzdávaniu elektrónov a oxidačné číslo sa zväčšuje. Na druhej strane pri redukcii dochádza k prijímaniu elektrónov a oxidačné číslo sa znižuje (víc Obr. 9). V redoxných reakciách platí pravidlo, že počet odovzdaných elektrónov sa rovná počtu elektrónov prijatých. Redukcia a oxidácia prebiehajú vždy súčasne a sú vzájomne prepojené. Vždy keď prebehne oxidácia (redukcia) súčasne prebehne aj redukcia (oxidácia). Základom je prijímanie a odovzdávanie valenčných elektrónov. Neexistuje systém v ktorom by prebiehala iba samotná oxidácia alebo samotná redukcia.



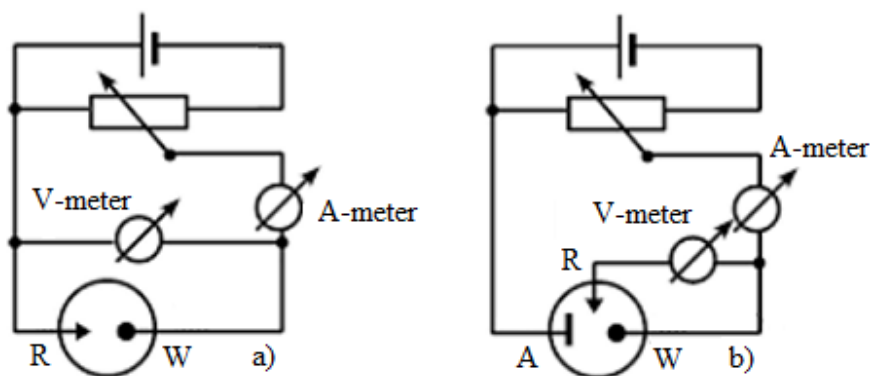
Obr. 9: Oxidačne redukčná (redoxná) reakcia. [6]

### 3.3 Lineárna voltampérometria

Elektrochemické články využívané vo voltampérometrii sú zložené z polarizovateľnej pracovnej elektródy ponorenej do roztoku a nepolarizovateľnej referenčnej elektródy, ktorá je spojená s roztokom soľným mostíkom. Pri tejto analýze sa sleduje závislosť prúdu tečúceho článkom pri potenciáli pracovnej elektródy meniacim sa s časom. Tento potenciál je riadený externým zdrojom. Môžu nastať dva prípady:

- Ak sa v roztoku nenachádza látka, ktorá je schopná oxidácie alebo redukcie, pracovná elektróda sa spolarizuje a nepreteká ňou žiadny prúd.
- Ak sa v roztoku nachádza látka, ktorá je schopná oxidácie alebo redukcie, elektróda sa depolarizuje a preteká ňou prúd. Veľkosť tohto prúdu je úmerná koncentrácii látky schopnej redukčnej alebo oxidačnej reakcie v roztoku. [7], [8]

Napätie vkladané na pracovnú a referenčnú elektródu je merané voltmetrom a tečúci prúd je meraný ampérmetrom (víz Obr. 10a). Vzhľadom k tomu, že potenciál nepolarizovateľnej referenčnej elektródy je konštantný, zmenou priloženého napätia sa mení iba hodnota potenciálu pracovnej elektródy. Tým sa dostávame k nevýhode dvojelektrodového zapojenia a tou je, že potenciál pracovnej elektródy nie je presne známy z dôvodu straty napätia na odpore pri priechode elektrického prúdu (Ohmov zákon). Preto sa do článku pridá ešte pomocná elektróda a tým vznikne trojelektrodový systém zapojenia (víz Obr. 10b). V takto zmenenom obvode potom prúd tečie medzi pracovnou a referenčnou elektródou a skutočný potenciál pracovnej elektródy sa meria medzi pracovnou a referenčnou elektródou bez tečúceho elektrického prúdu. Zdrojom napätia v trojelektrodovom systéme je elektrický potenciostat. Ten udržuje potenciál pracovnej elektródy tým, že ho neustále porovnáva s aktuálne zmeraným a automaticky ho vyrovnáva zmenou potenciálu pomocnej elektróde. Rozdiel môže byť spôsobený napríklad úbytkom napätia na odpore roztoku. [8]



**Obr. 10:** a) dvojelektrodové zapojenie, b) trojelektrodové zapojenie, R - referenčná, W - pracovná, A – pomocná elektróda [8].

### 3.4 Voltampérometrické elektródy

#### 3.4.1 Pracovná elektróda

Pracovné elektródy sú využívané v pevnom skupenstve. Najčastejšie sú tvorené s platiny, zlata alebo rôznych foriem uhlíka. Elektróda môže byť vo forme drôtika, vláknovej mikroelektrody alebo rotujúcej diskovej elektródy. Meranie pomocou nich je možné realizovať v pokojnom aj miešanom roztoku, kde je miešanie zaobstarané priamo rotáciou elektródy. V pokojnom roztoku sa analyt dostáva k elektróde iba difúziou, v miešanom to môže byť aj prúdením. Migrácia býva potlačená pretože sa mení so zmenou potenciálu elektródy. [8]

#### 3.4.2 Pomocná elektróda

Pomocné elektródy majú s pravidla oveľa väčší povrch ako pracovné elektródy, vďaka čomu sú prakticky nepolarizovateľné. Obyčajne sú tvorené pomocou platinového pliešku. Pomocná elektróda býva oddelená od roztoku sklenenou fritou z dôvodu možnej kontaminácie roztoku alebo produktami reakcií, ktoré na jej povrchu prebiehajú. [8]

#### 3.4.3 Referenčná elektróda

Referenčnými elektródami sú obvykle elektródy druhého druhu. Elektróda druhého druhu sú elektródy tvorené kovom, ktorý je pokrytý vrstvou svojej málo rozpustnej soli ponorenej v roztoku obsahujúcom anión tejto soli. Potenciál elektród druhého druhu lineárne klesá s nárastom logaritmu koncentrácie aniónu danej soli v roztoku. Referenčná elektróda s konštantným potenciálom slúži ako kontrola potenciálu pracovnej elektródy. [8]

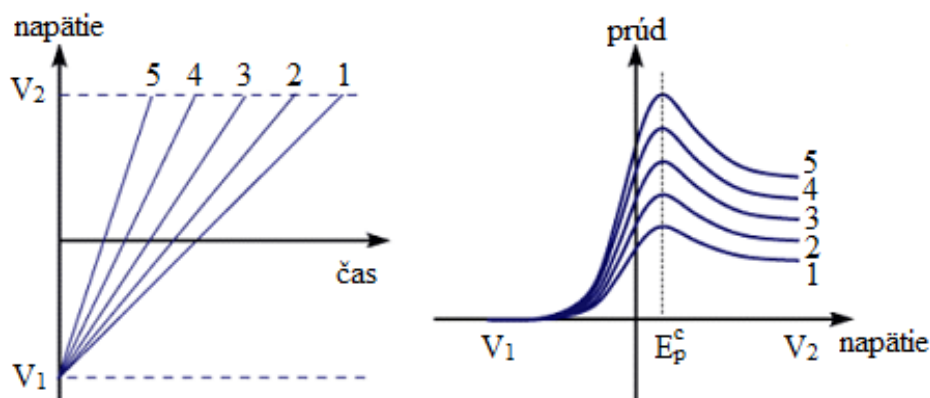
### **3.5 Faktory ovplyvňujúce charakteristiku voltampérometrie**

Vo voltampérometrii sa používa fixný rozsah potenciálu. Napätie je prikladané od dolnej medze až po hornú a je zvyšované lineárne, ako je znázornené na obrázku 9. Rýchlosť nábehu polarizačného napätia sa vypočíta zo sklonu čiary. Je zrejme že so zmenou času nábehu polarizačného napätia sa zmení odozva. Charakteristiky lineárneho voltampérogramu závisia od mnohých faktorov, ktoré zahŕňajú:

- rýchlosť reakcie prenosu elektrónov,
- chemickú reaktivitu elektroaktívnej látky,
- zmenu rýchlosti nábehu polarizačného napätia. [8], [9]

#### **3.5.1 Vplyv zmeny rýchlosti polarizácie na tvar charakteristiky**

V lineárnej voltampérometrii je prúdová závislosť vykreslená ako závislosť na napätí a nie na čase. Na obrázku 10 je vidieť že každá krivka má rovnaký tvar ale celkový prúd sa zvyšuje s narastajúcou rýchlosťou polarizácie. To je spôsobené veľkosťou difúznej vrstvy a časom potrebným na zmenu polarizačného napätia. Je zrejme, že pri znížení rýchlosti polarizácie, vykresľovanie voltampérogramu trvá dlhšie. Veľkosť difúznej vrstvy pri povrchu elektródy sa líši vzhľadom k použitej rýchlosti polarizácie. Pri pomalejšej rýchlosti polarizácie, difúzna vrstva rastie do oveľa väčšej vzdialenosti od elektródy ako pri rýchlom nábehu polarizačného napätia. V dôsledku toho sa na povrchu elektródy pri malej rýchlosti polarizácie vytvorí podstatne menší tok elektrónov. Prúd je však úmerný tomuto toku elektrónov smerom na elektródu a preto bude pri nižšej rýchlosti polarizácie na elektróde menší elektrický prúd. Z toho vyplýva, že aj keď v grafe nie je časová os tento graf je ovplyvňovaný zvyšovaním rýchlosti nábehu polarizačného napätia (čas potrebný na zaznamenanie celého voltampérogramu). Je dôležité poznamenať že aj napriek rôznym priebehom sa vrchol vždy vyskytuje na rovnakej hodnote napätia čo charakterizuje elektródové reakcie s rýchlim prenosom elektrónov. Tieto rýchle procesy sú označované ako vratné reakcie prenosu elektrónov. [7], [9]

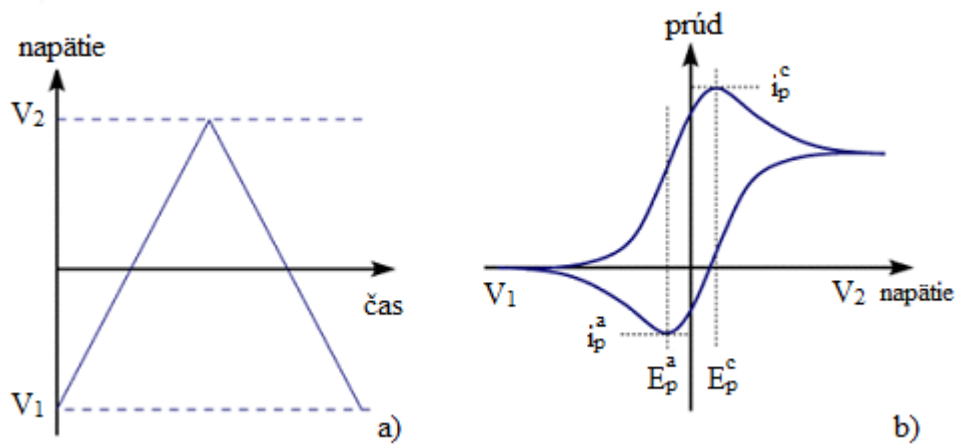


**Obr. 11:** Lineárna voltampérometria: nastavená rýchlosť polarizácie (vľavo) a jej odpovedajúca odozva (vpravo). [7]

### 3.6 Cyklická voltampérometria

Cyklická voltampérometria (Cyclic Voltammetry, CV) je jednou zo skupiny potenciodynamických experimentálnych metód. Tie sa stali v priebehu posledných desaťročí predmetom rýchleho rozvoja a uplatnenia v laboratórnej praxi. A to v dôsledku rýchleho rozvoja počítačom kontrolovaných experimentálnych zariadení s automatizovaným zberom dát a rýchleho rozvoja matematického popisu potenciometrických kriviek. S ohľadom na mechanizmus elektródového deja a jeho kinetických parametrov je možné pomerne rýchlo získať základné charakteristiky študovaného systému. Cyklická voltampérometria je charakterizovaná plynulým nárastom potenciálu nehybnej pracovnej elektródy z jednej do druhej medznej hodnoty a späť do počiatočného bodu. Základné parametre, ktoré je možné v experimente nastaviť sú medze a rýchlosť posunu potenciálu. Druhá možnosť ovplyvnenia experimentu je pomocou zmien vlastností elektrolytu a to koncentráciou elektroaktívnych látok a teplotou elektrolytu. Výsledná zmena sa prejaví ako elektrochemické spektrum systému tiež polarizačná krivka, čo je v podstate závislosť prúdu pretekajúceho elektródou na potenciály elektródy. Elektródové deje sú rozdelené do dvoch skupín na vratné a nevratné. [7], [9]





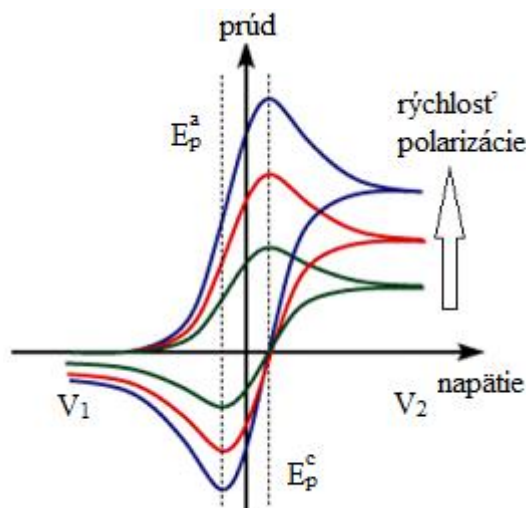
**Obr. 12:** Cyklická voltampérometria a) priložené napätie, b) reakcia elektródy. [7]

Pre reverzibilné elektrochemické reakcie má cyklická voltampérometria určité, dobre definované charakteristiky a to:

- rozdiel potenciálu medzi prúdovými špičkami je rovný  $\Delta E = E_p^a - E_p^c$ ,
- potenciál napät'ovej špičky sa nemení v závislosti na zmene rýchlosti polarizácie,
- pomer špičkových prúdov je rovný jednej  $\left| \frac{i_p^a}{i_p^c} \right| = 1$ ,
- špičkové prúdy sú úmerné druhej odmocnine rýchlosti polarizácie. [7]

### 3.6.1 Vplyv zmeny polarizačnej rýchlosti na tvar charakteristiky

Na obrázku 12 je rovnako ako pri lineárnej voltampérometrii vidieť vplyv zmeny rýchlosti nábehu polarizačného napätia na tvar charakteristiky pre reverzibilnú reakciu prenosu elektrónov vzhľadom k hrúbke vytvorenej difúznej vrstvy nad povrchom elektródy. [7], [9]



**Obr. 13:** Zvyšovanie rýchlosti nábehu polarizačného napätia cyklickej voltampérometrie [7]

### 3.7 Typy reakcií podľa reverzibility

Reakcie podľa reverzibility rozdeľujeme na reakcie reverzibilné, kvázi-reverzibilné a ireverzibilné.

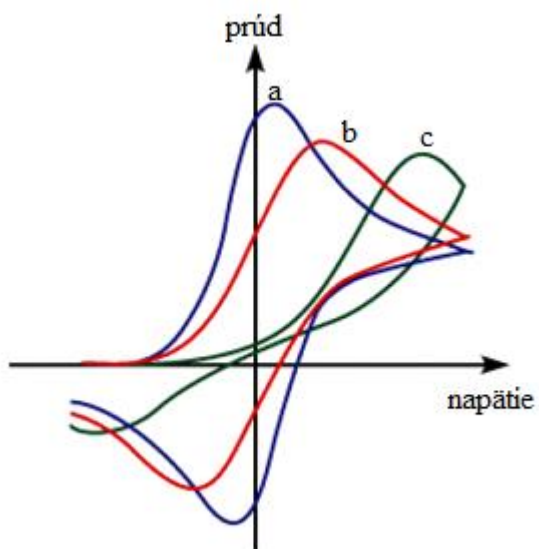
O reverzibilnú reakciu ide vtedy, ak je rýchlosť prenosu elektrónov na rozhraní medzi elektródou a roztokom dostatočne vysoká na to, aby sa povrchové koncentrácie produktov a reaktantov udržiavali na hladinách blízkyh rovnovážnym (víc Obr. 14a). Čiže rýchlosť reakcie prenosu náboja je považovaná za vyššiu v porovnaní s rýchlosťou procesu prenosy hmoty. [8], [9]

Ak je ale hodnota aktivačnej energie pomerne vysoká pre reakciu prenosu náboja, potom je rýchlosť prenosu elektrónu patrične nízka. Pre docielenie vysokého tečúceho prúdu je potrebné proces silne aktivovať vložéním nadpätia na elektródu. Pri tomto nadpätí už však neprebíaha spätná reakcia a koncentrácie reaktantov a produktov na povrchu sú odlišné od rovnovážneho stavu, ide o ireverzibilnú reakciu (víc Obr. 14c). Na takýto systém nie je možné uplatniť Nernstovu rovnicu

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}},$$

kde  $E$  je elektrický potenciál elektródy,  $E^0$  je štandardný elektródový potenciál,  $R$  je molárna plynová konštanta ( $8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ),  $T$  je teplota v kelvinoch,  $z$  predstavuje počet vymenených elektrónov,  $F$  je Faradayova konštanta ( $96485 \text{ C/mól}$ ) a  $a$  je aktivita oxidovanej alebo redukovanej formy. [8], [9]

V skutočnosti sa veľa prípadov prechodových reakcií vyskytuje medzi reverzibilnými a ireverzibilnými. Tie sa nazývajú kvázi-reverzibilné a patrí sem väčšina redoxných reakcií s organickými zlúčeninami (víz Obr. 14b). [8], [9]



**Obr. 14:** a) reverzibilná, b) kvázi-reverzibilná, c) ireverzibilná reakcia [7]

## 4 Uhlíkové nanomateriály

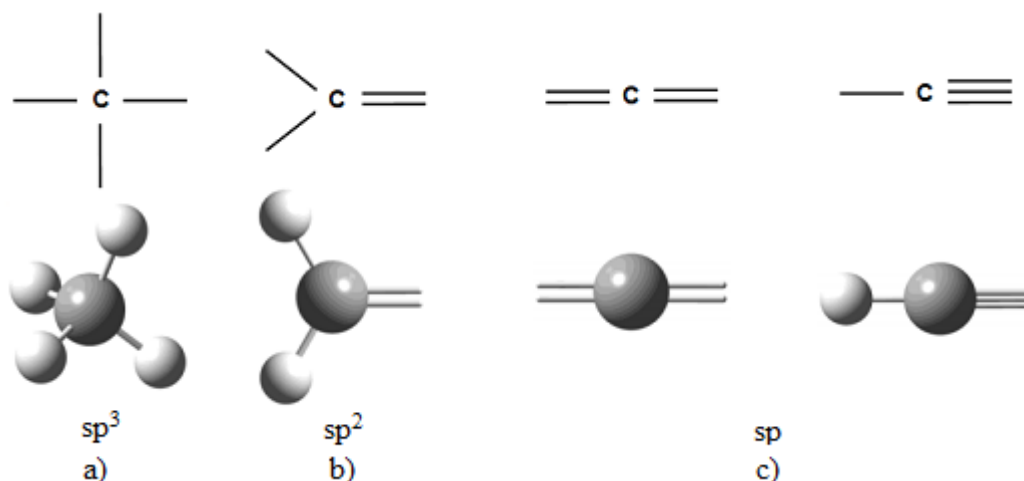
Nanočastice boli predmetom skúmania vedcov už dlhé roky. Efektivita akéhokoľvek vedeckej práce stále narážala na problém so správnym určením ich štruktúry. Až v posledných desaťročiach boli skonštruované mikroskopy schopné rozlíšiť častice takmer o veľkosti atómu. Vďaka tomu mohli vedci skutočne na vlastné oči uvidieť to, s čím dovtedy pracovali.

Nanotechnológie sa zaoberajú štúdiom štruktúr o veľkostiach od 1 do 100 nanometrov. Ide tiež o štúdium možnosti manipulácie s hmotou na atomárnej a molekulárnej úrovni pričom sa uplatňujú kvantové mechanické javy. Využitie nanotechnológií a nanomateriálov je veľmi rozsiahle. Skúmaním nanoštruktúr o rozmeroch 1 až 100 nanometrov sa zaoberá nanoveda. [10]

### 4.1 Uhlík

Pôvod slova uhlík (carbon) pochádza z gréčtiny, kde slovo „carbo“ označovalo uhlie. Najčastejší nuklid uhlíku je  $^{12}\text{C}$  obsahujúci 6 protónov, 6 neutrónov a 6 elektrónov, ktorý je v prírode zastúpený z 98,9%. Patrí do skupiny nekovov. Je súčasťou každého živého organizmu. Vo valenčnej vrstve má uhlík 4 valenčné elektróny, čiže je schopný vytvoriť štyri väzby. [11]

- $sp^3$  hybridizácia – všetky štyri valenčné elektróny sú si rovné a môžu vytvoriť štyri jednoduché väzby (víc Obr. 13a),
- $sp^2$  hybridizácia – tri elektróny tvoria jednoduché väzby a štvrtý voľnejší elektrón jednu z jednoduchých väzieb zmení na dvojitú (víc Obr. 13b),
- $sp$  hybridizácia – dva elektróny tvoria jednoduché väzby a dva voľnejšie elektróny buď vytvoria z jednej väzby trojitú alebo z oboch dvoch dvojitú (víc Obr. 13c). [12]



**Obr. 15:** Zobrazenie usporiadania väzieb. [11]

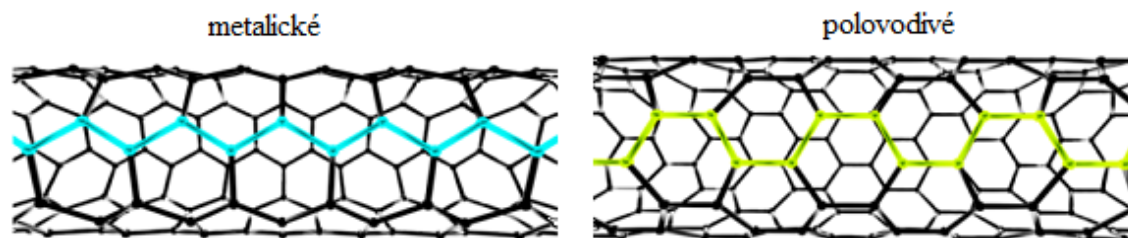
Tieto možnosti viazanosti umožňujú uhlíku, vytváranie rôznych štruktúrovaných foriem s výrazne rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami (váz Tabuľka 1). Tieto rozdiely najlepšie vidno na dvojici grafit a diamant. Grafit je nepriehľadný, čierny, elektrický vodič, tepelný izolant, a je tiež natoľko mäkký, že je využívaný ako mazadlo. Na druhej strane diamant je priehľadný, elektrický izolant, tepelný vodič, a je tiež extrémne tvrdý, využívaný na rezanie iných materiálov. [11]

**Tabuľka 1:** Štruktúrované formy uhlíku. [12]

substancia	vlastnosti	použitie
Diamant	tvrdosť, elektrický izolant, tepelný vodič, priehľadný	brusivo, šperky
Grafit	mäkkosť, anizotropná el. vodivosť, nepriehľadný	elektrody, mazivo
Fulleren	tvorba kliebok, pevnosť, elektrické a optické vlastnosti	solárne články, farmaceutika, nanoelektronika
Uhlíkové nanotrubičky	elektrická vodivosť, pevnosť, tvorba kliebok	solárne články, farmaceutika, nanoelektronika, spevňovanie
Grafén	veľký povrch, vodivosť, transparentnosť	nanoelektronika, elektrody
Uhlíkové vlákna	elektrická a tepelná vodivosť, pevnosť	spevňovanie materiálov

## 4.2 Uhlíkové nanomateriály

Je dôležité si uvedomiť, že fulleren, uhlíkové nanotrubičky, grafén a uhlíkové vlákna sa vyskytujú iba vo forme nanomateriálov. Uhlíkové nanomateriály stáli pri zrode moderných nanotechnológií. Asi najznámejšími uhlíkovými nanomateriálmi sú už spomínané fullereny, uhlíkové nanotrubičky a grafén (váz. Tabuľka 1). Uhlíkové nanotrubičky majú veľkú pevnosť v ťahu, najvyššiu tepelnú vodivosť. Majú tiež veľkú orientačnú závislosť. V elektronike sa využívajú aj ako metalické aj ako polovodivé. Vodivosť nanotrubičiek je závislá od chirálneho uhla a ich polomeru (váz Obr. 16). Sú tiež využívané ako nanodrôty, tranzistory, elektromagnetické tienenie, elektródy akumulátorov a v senzorovej technike. [13]



Obr. 16: Metalické a polovodivé znázornenie nanotrubičiek [13].

Grafén má veľkú aromaticitu (rozmary) čo spôsobuje jeho vysokú vodivosť. Je to materiál s hrúbkou veľkosti jedného atómu uhlíka a tvorí 2D štruktúru (váz Obr. 17). Používa sa na detekciu jednotlivých molekúl, pamäťové prvky, ultrakondenzátory a ako transparentné elektródy. [13]

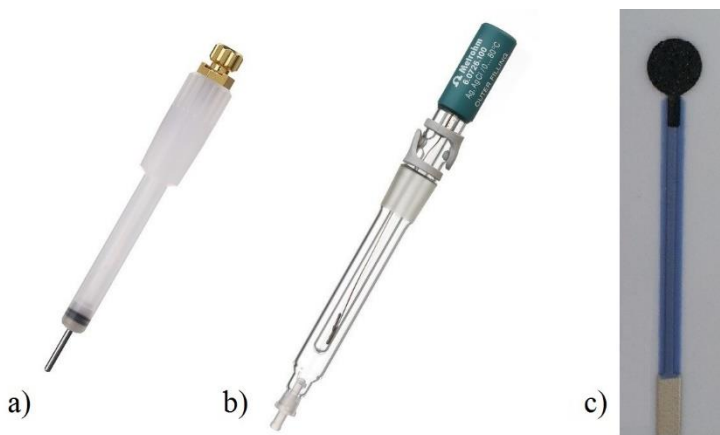


Obr. 17: 2D štruktúra grafénu [13].

## 5 Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti bakalárskej práce bolo zistiť zmenu funkčnosti pracovných elektród vytvorených hrubovrstvovou technológiou, očistených plazmou a modifikovaných oxidom grafitu a uhlíkovými nanomateriálmi.

Pre merania bola využitá metóda cyklickej vlotampérometrie (CV). Dopredný (oxidačný) chod bol nastavený od -1 V do 1 V a spätný (redukčný) chod od 1 V do -1 V. Merania boli realizované pri hodnote rýchlosti polarizácie 0,05 V/s. Meranie bolo realizované trojelektrodovým systémom pomocou potenciostatu  $\mu$ AUTOLAB Typ III/FRA2 (Metrohm Autolab, Holandsko). Merania boli prevedené oproti štandardnej pomocnej tyčovej platinovej elektróde (víc Obr. 18a) a argentchloridovej (Ag/AgCl) referenčnej elektróde (víc Obr. 18b) (obidve od firmy Metrohm, Holandsko). Ako pracovná elektróda bola použitá tlačaná hrubovrstvová elektróda o priemere 3 mm (víc Obr. 18c). Substrát na ktorom bola elektróda natlačená bola korundová keramika ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o rozmeroch 25,4 mm  $\times$  7,25 mm, s hrúbkou 625  $\mu\text{m}$ . Strieborný prívod, nezasahujúci pod plochu pracovnej elektródy, bol vytvorený pastou ESL 9562-G (ESL Electroscience, Veľká Británia), pracovná elektróda bola vytvorená pastou DuPont 7102 (DuPont, USA) a krycia vrstva bola realizovaná pastou ESL 4917. Dáta boli zaznamenané pomocou softvéru NOVA verzia 1.11. Roztok pre meranie bol zložený z 2,5mmol/L ferro/ferricyanidu draselného rozpúšťaného v 0,1mol/L chloride draselnom (KCl).

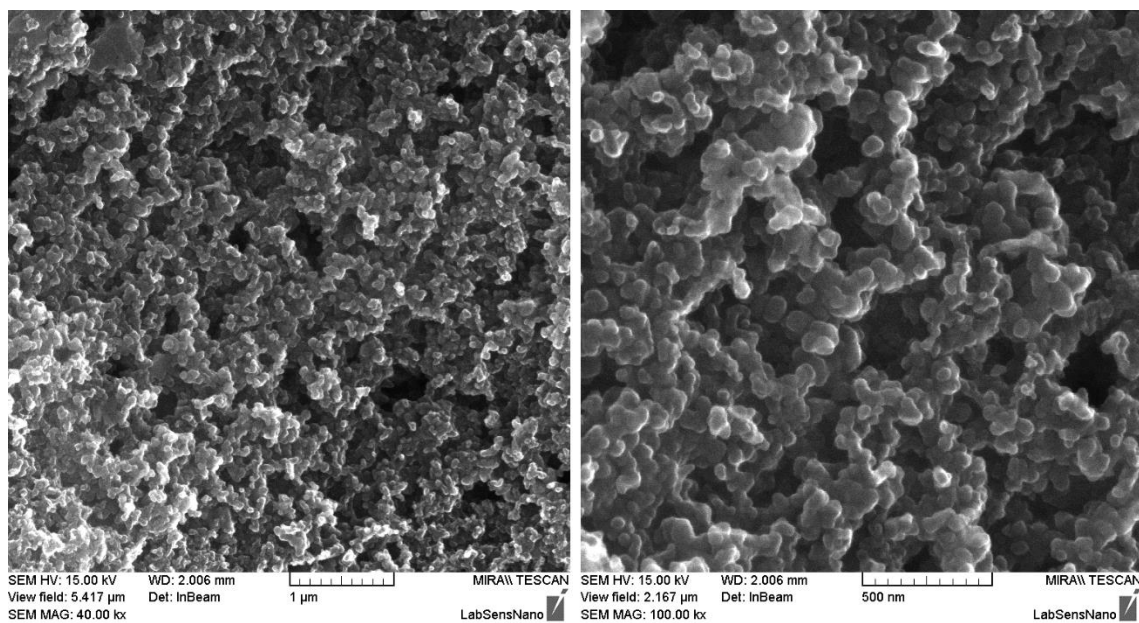


**Obr. 18:** a) pomocná elektróda, b) referenčná elektróda, c) tlačaná pracovná elektróda

### 5.1 Plazmou modifikované elektródy

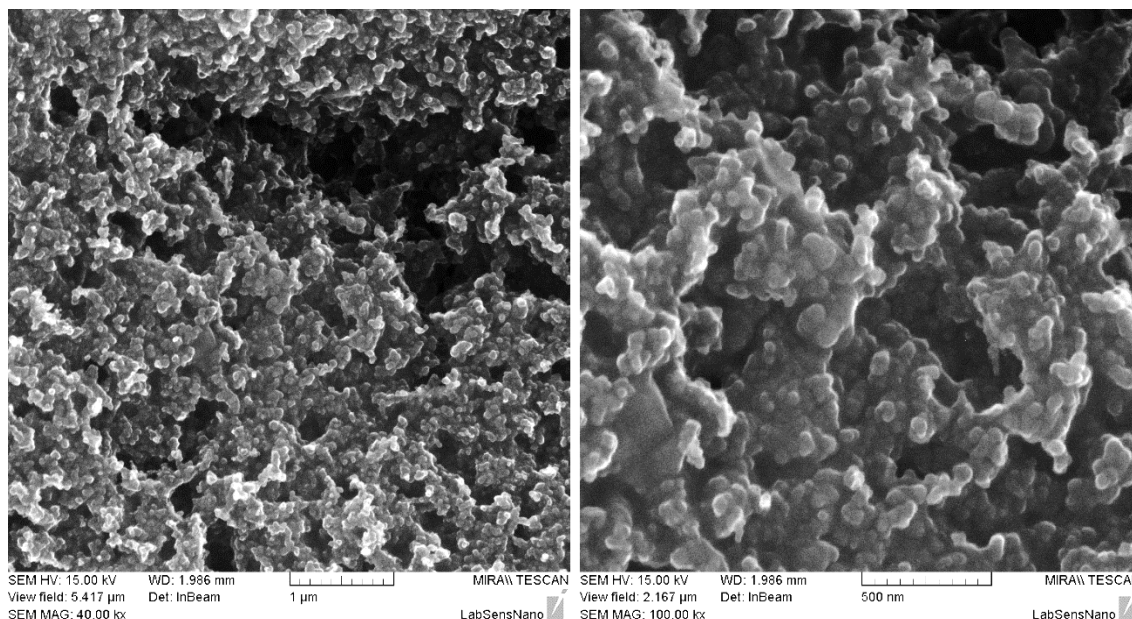
V tejto časti experimentu bol povrch pracovnej štandardnej hrubovrstvovej elektródy očistený plazmou pomocou Diener NANO Plasma Cleaner (Diener Electronics, Nemecko). Prietok cez uzavretú komoru bol nastavený na 5 sccm kyslíku ( $O_2$ ) a 20 sccm argónu (Ar). Elektródy boli očistené pri výkone plazmy 20 %, 50 % a 100 %.

Ďalej bol pomocou elektrónovej rastrovacej mikroskopie porovnávaný povrch pracovných elektród pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu MIRA II LMU (Tescan, Česká republika). Medzi povrchom neočistenej pracovnej elektródy vytvorenej komerčnou pastou (víc Obr. 19) a plazmou očistenou elektródou (víc Obr. 20) je vidieť rozdiel pri oboch zväčšeniach. Na povrchu plazmou očistenej elektródy je vidieť, že niektoré zrná sú viac odhalené (očistené od spojiva) čo zlepšuje ich reaktivitu a zároveň i aktívny povrch elektródy.



**Obr. 19:** Pracovná elektróda bez očistenia plazmou



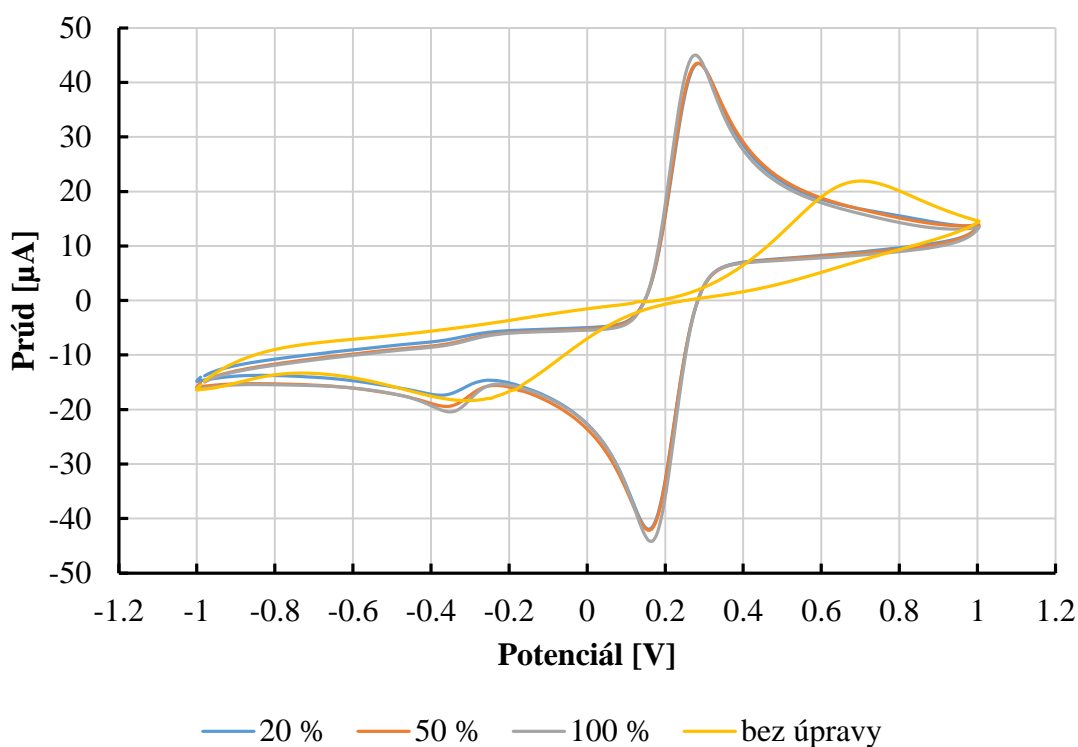


**Obr. 20:** Pracovná elektróda očistená plazmou

Všetky plazmou očistené elektródy boli porovnané vzhľadom k štandardnej pracovnej elektróde vytvorenej hrubovrstvovou technológiou (víc Obr. 21). Z grafu je zjavné, že očistenie povrchu elektród plazmou malo pozitívny vplyv na tvar charakteristiky.

Z tabuľky 2 je vidieť, že neočistená elektróda má prúdové špičky  $17 \mu\text{A}$  a  $-8,37 \mu\text{A}$ . U plazmou očistených pracovných elektród sa kladné špičkové prúdy zvýšili 2,81krát pri výkone plazmy 20 %, 2,82krát pri výkone plazmy 50 % a 2,91krát pri výkone plazmy 100 %. Záporné špičkové prúdy sa zvýšili 5,69krát pri výkone plazmy 20 %, 5,71krát pri výkone plazmy 50 % a 5,94krát pri výkone plazmy 100%. Hodnoty  $\Delta E_p$  sa pri očistení elektródy plazmou znížili z hodnoty 997,01 mV až na hodnotu 110,78 mV. Absolútna hodnota podielu špičkových prúdov sa po očistení plazmou pre jednotlivé výkony priblížila hodnote 1 z 0,49 na hodnoty 1,00, 1,00 a 1,01.

V dôsledku toho, že pri výkonoch 20 %, 50 % a 100 % je tvar charakteristiky takmer zhodný, z dôvodu materiálového namáhania elektród bola pri ďalšom postupe zvolená hodnota výkonu 20 %.



**Obr. 21:** Graf priebehov CV pracovných elektród očistených plazmou a štandardnej elektródy vytvorenej pastou DuPont 7102.

**Tabuľka 2:** Hodnoty špičkových prúdov a napätí elektród očistených plazmou a štandardnej elektródy vytvorenej pastou DuPont 7102.

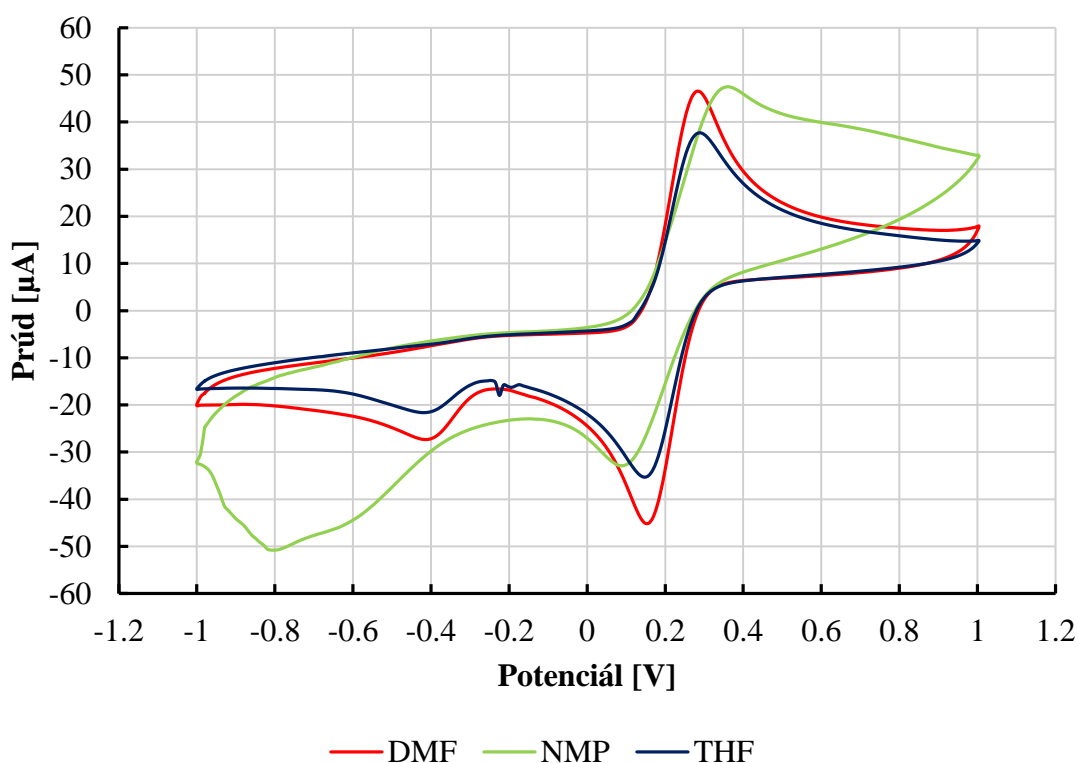
Plazma [%]	$i_p^c$ [µA]	$i_p^a$ [µA]	$E_p^c$ [mV]	$E_p^a$ [mV]	$\Delta E_p$ [mV]	$ i_p^a / i_p^c $
Bez plazmy	17.00	-8.37	691.83	-305.18	997.01	0.49
20	47.78	-47.62	289.00	158.08	130.92	1.00
50	47.93	-47.83	278.93	158.08	120.85	1.00
100	49.49	-49.74	278.93	168.15	110.78	1.01

## 5.2 Elektródy modifikované oxidom grafitu

Táto časť experimentu bola zameraná na nájdenie vhodného rozpúšťadla na nanosenie oxidu grafitu a uhlíkových nanotrubičiek na plazmou očistené elektródy. Boli testované tri rozpúšťadlá DMF, THF a NMP. Rozpúšťadlá boli testované na elektródach očistených plazmou pri výkone plazmy 50 % a 100 %. Pri oboch meraniach je zjavný negatívny vplyv rozpúšťadla NMP na funkciu pracovnej elektródy (víc Obr. 19 a Obr. 20). Tieto vplyvy boli pravdepodobne spôsobené narušením krycej vrstvy prívodu a reakcie sa zúčastnil i strieborný prívod.

Pri 50 % výkone plazmy je rozdiel medzi rozpúšťadlami THF a DMF viditeľný (víc Obr. 19). Tento rozdiel je možné vidieť aj z tabuľky 3. V prípade THF došlo rovnako ako

u NMP k ovplyvneniu prúdovej odozvy. THF má hodnotu kladnej prúdovej špičky 40,09  $\mu\text{A}$  a zápornej prúdovej špičky -39,72  $\mu\text{A}$  a DMF má hodnoty 48,81  $\mu\text{A}$  a -49,48  $\mu\text{A}$ . Špičky sú pri hodnotách potenciálov 289 mV a 148,01 mV pre THF a 278,93 mV a 158,08 mV pre DMF. Absolútne hodnoty špičkových prúdov sa od hodnoty 1 v oboch prípadoch líšia o hodnotu 0,01, THF s hodnotou 0,99 a DMF s hodnotou 1,01. NMP má na druhú stranu hodnoty prúdových špičiek 47,47  $\mu\text{A}$  a -30,25  $\mu\text{A}$  a ich podiel v absolútnej hodnote sa vzd'aluje hodnote 1 na hodnotu 0,64 a rozdiel potenciálov špičiek zväčšený až na hodnotu 271,91 mV.



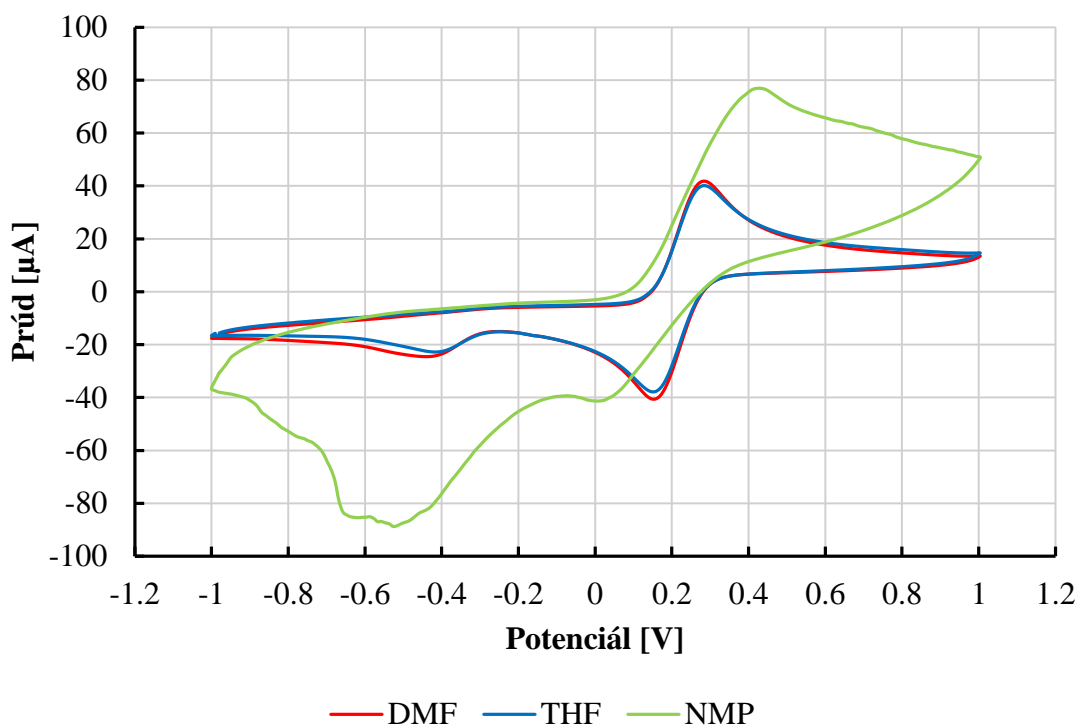
**Obr. 22:** Graf priebehov CV po aplikovaní rozpúšťadiel na povrch elektródy očištenej 50% plazmou.

**Tabuľka 3:** Hodnoty špičkových prúdov a napätí po aplikovaní rozpúšťadiel (plazma 50%).

Rozpúšťadlo	$i_p^c$ [ $\mu\text{A}$ ]	$i_p^a$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_p^c$ [mV]	$E_p^a$ [mV]	$\Delta E_p$ [mV]	$ i_p^a / i_p^c $
THF (1)	40.09	-39.72	289.00	148.01	140.99	0.99
DMF (1)	48.81	-49.48	278.93	158.08	120.85	1.01
NMP (1)	47.47	-30.25	359.50	87.59	271.91	0.64

Pri 100 % výkone plazmy je rozdiel medzi rozpúšťadlami THF a DMF nepatrný (vz' Obr. 20). Tento rozdiel je možné vidieť aj z tabuľky 4. THF má hodnotu kladnej prúdovej špičky 42,85  $\mu\text{A}$  a zápornej prúdovej špičky -44,09  $\mu\text{A}$  a DMF má hodnoty 44,59  $\mu\text{A}$

a  $-46,88 \mu\text{A}$ . V oboch prípadoch sú špičky pri rovnakých hodnotách potenciálu  $278,93 \text{ mV}$  a  $148,01 \text{ mV}$  z čoho plynie, že majú rovnakú hodnotu  $\Delta E_p$   $130,92 \text{ mV}$ . Absolútne hodnoty podielov špičkových prúdov sa od hodnoty 1 líšia o hodnotu  $0,03$  pre THF a hodnotu  $0,05$  pre DMF. NMP má na druhú stranu hodnoty prúdových špičiek  $77 \mu\text{A}$  a  $-33,92 \mu\text{A}$  a ich podiel v absolútnej hodnote sa vzdáľuje hodnote 1 na hodnotu  $0,44$  a rozdiel potenciálov špičiek zväčšený až na hodnotu  $422,97 \text{ mV}$ .



**Obr. 23:** Graf priebehov CV po aplikovaní rozpúšťadiel na povrch elektródy opracovanej 100% plazmou.

**Tabuľka 4:** Hodnoty špičkových prúdov a napätí po aplikovaní rozpúšťadiel (plazma 100%).

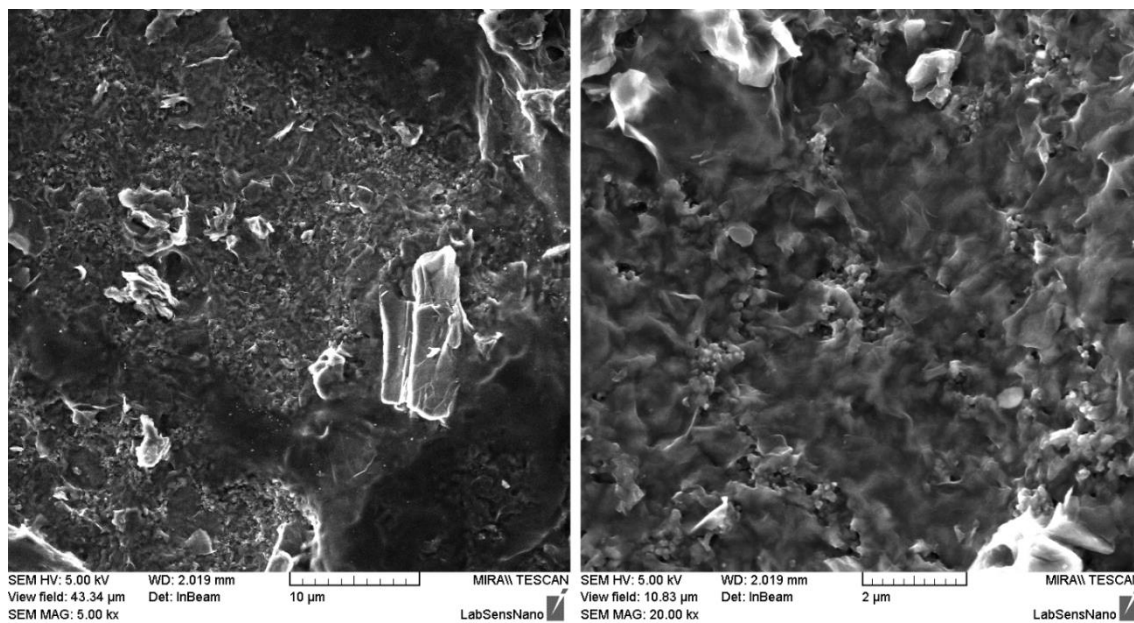
Rozpúšťadlo	$i_p^c [\mu\text{A}]$	$i_p^a [\mu\text{A}]$	$E_p^c [\text{mV}]$	$E_p^a [\text{mV}]$	$\Delta E_p [\text{mV}]$	$ i_p^a / i_p^c $
THF (2)	42.85	-44.09	278.93	148.01	130.92	1.03
DMF (2)	44.59	-46.88	278.93	148.01	130.92	1.05
NMP (2)	77.00	-33.92	429.99	7.02	422.97	0.44

Vzhľadom k vyššie uvedeným výsledkom bolo v ďalšom postupe zvolené rozpúšťadlo DMF, pomocou ktorého boli na 20% výkonom plazmou očistené elektródy nastriekané nanomateriály a to GO1 (oxid grafitu), GO2 (tepelne redukovaný oxid grafitu) a CNTs (viacstenné uhlíkové nanotrubičky). Boli vytvorené suspenzie rozpúšťadiel a nanomateriálou pomocou ultrazvukovej vane a následne pomocou

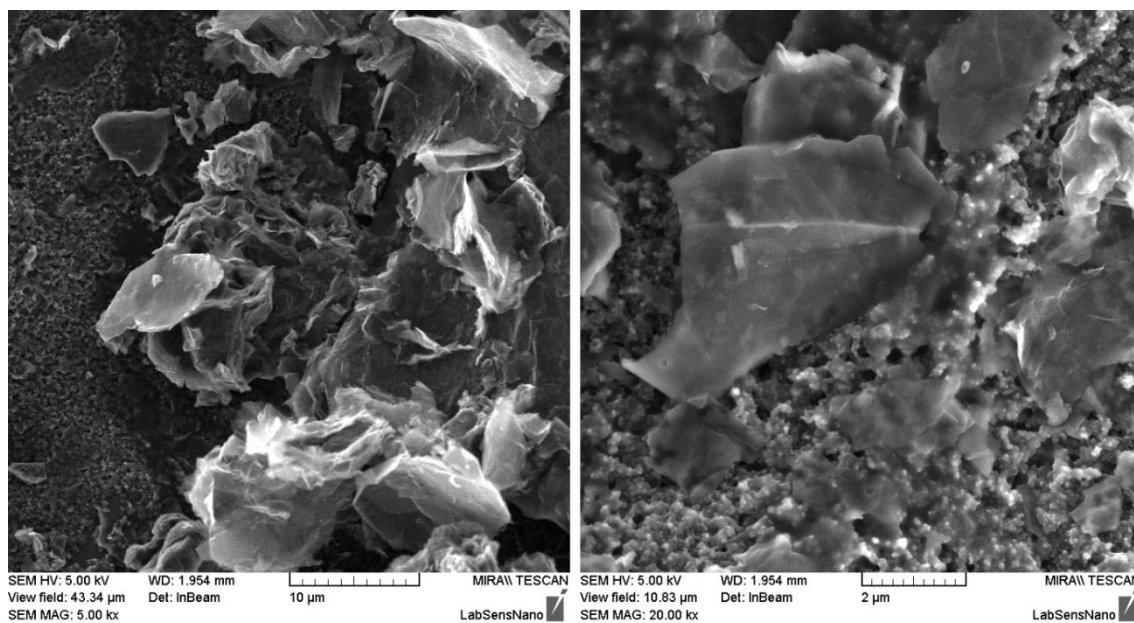
airbrushu nastriekané na pracovné elektródy očistené plazmou. Striekanie prebehlo v piatich cykloch.

GO1 bol vytvorený modifikovanou Hummerovou metódou [14] s využitím peroxidu vodíka ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). V tejto modifikácii Hummerovej metódy bolo použitých 230 g ľadu namiesto vody a 315 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Takto pripravená vzorka môže obsahovať viac kyslíkových skupín a menej  $\text{MnO}_2$ . GO2 bol vytvorený tepelným zahrievaním GO1 s rýchlosťou zahrievania 15 K/min na hodnotu 350 °C, ktorej bol vystavený po dobu 55 minút. Rozdiely v štruktúre oxidu grafitu a tepelne redukovaného oxidu grafitu sú viditeľné v ďalšom meraní. Katalyzátor bol uložený na substrát v MW plazmovom horáku a rast CNT bol realizovaný tepelnou CVD pri teplote 650 °C po dobu 40 minút z  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Uhlíkové nanotrubičky s priemerom 10 – 40 nm (v práci značené CNTs) hMWNT-1020 boli vytvorené tepelným žihaním štandardných MWCNTs pri teplote 2600 °C v inertnej atmosfére. Vzorka neobsahuje žiadne katalytické nanočastice ani iné nečistoty. Vzorka obsahuje 99,99 hmotnostných percent uhlíku bez zvyškov katalytických nanočastíc a iných nečistôt.

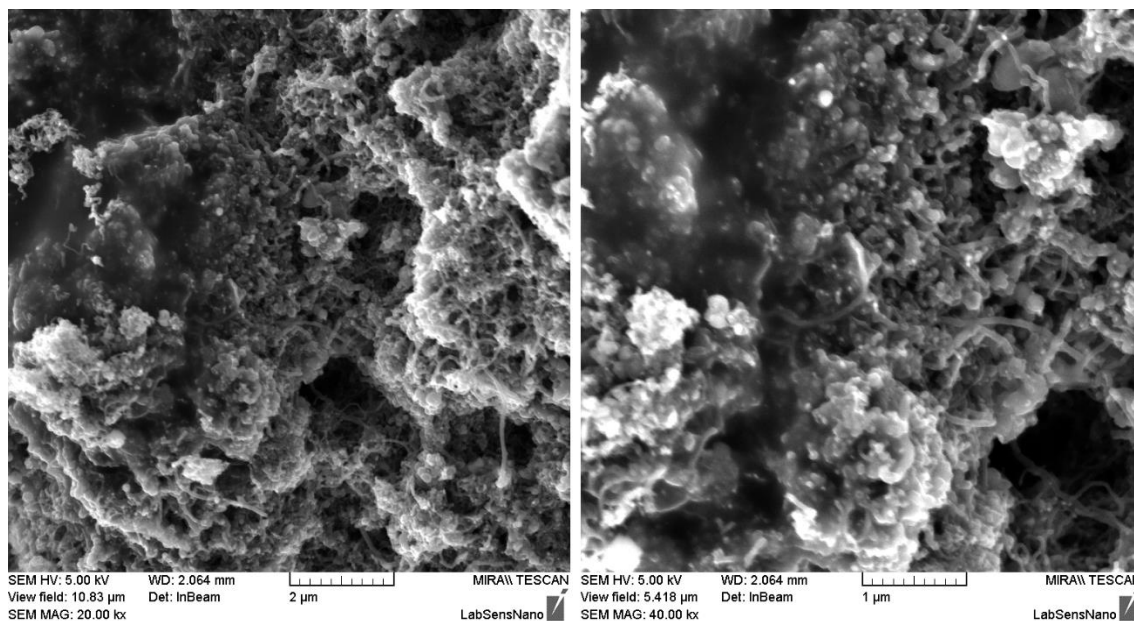
Pomocou elektrónovej rastrovacej mikroskopie bol porovnaný povrch pracovných elektród po nastriekaní povrchov elektród uhlíkovými nanomateriálmi. Na obrázku 24 je vidieť jemnú štruktúru grafitu (GO1), ktorá spôsobuje na snímke rozmazanie. Na druhej strane na obrázku 25 vidieť veľké kusy grafitových listov. Na obrázku 26 je vidieť povrch pracovnej elektródy pokrytý uhlíkovými nanotrubičkami.



**Obr. 24:** Pracovní elektróda modifikovaná GO1.

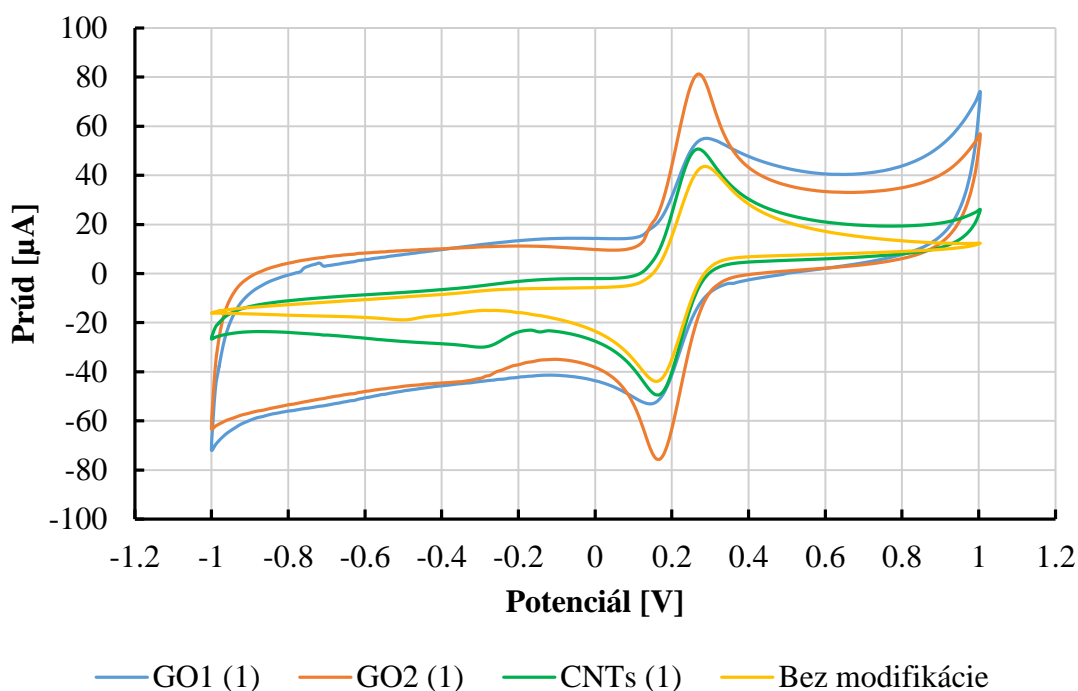


**Obr. 25:** Pracovní elektróda modifikovaná GO2.



**Obr. 26:** Pracovná elektróda modifikovaná CNTs

Pri použití nanomateriálov GO2 a CNTs sa prúdové špičky zvýšili (víz Obr. 27) a to pre GO2 na  $69,99 \mu\text{A}$  (tj. 49,97 %) a  $-72,52 \mu\text{A}$  (tj. 46,59 %), pri použití CNTs na  $50,72 \mu\text{A}$  (tj. 8,68 %) a  $-50,83 \mu\text{A}$  (tj. 2,75 %). V prípade GO1 sa prúdové špičky znížili na hodnoty  $37,65 \mu\text{A}$  (tj. 19,32 %) a  $-42,75 \mu\text{A}$  (tj. 13,58 %), vzhľadom k štandardnej plazmou očistenej pracovnej elektróde, ktorá mala hodnoty prúdových špičiek  $46,67 \mu\text{A}$  a  $-49,47 \mu\text{A}$  (víz Tab. 5). Hodnoty  $\Delta E_p$  sa pri použití GO2 a CNTs zmenšili vzhľadom k pôvodnej hodnote nemoifikovanej pracovnej elektródy a zväčšili pri použití GO1. Absolútna hodnota podielov maximálnych prúdov sa vo všetkých prípadoch vzdialila hodnote 1 o hodnoty 0,14 pre GO1, 0,04 pre GO2. Pri použití CNTs bola absolútna hodnota podielov špičkových prúdov rovná 1,00.



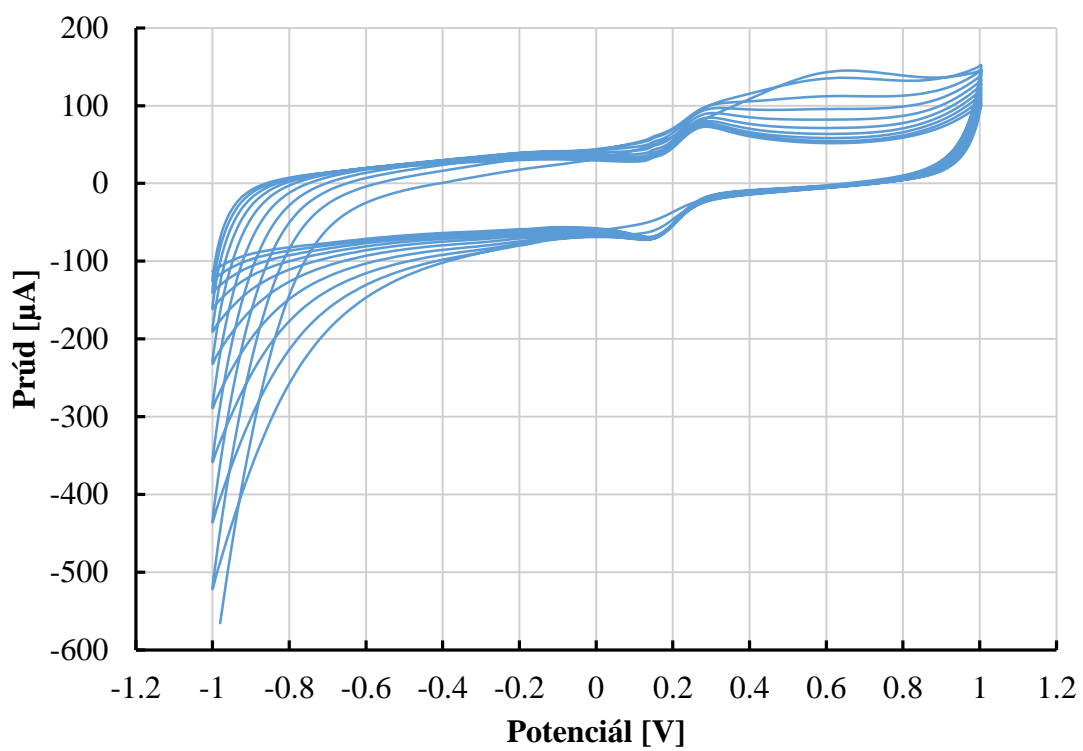
**Obr. 27:** Graf priebehov CV elektród modifikovaných nanomateriálmi.

**Tabuľka 5:** Hodnoty špičkových prúdov a napätí po nastriekaní nanomateriálov (1).

Materiál	$i_p^c$ [ $\mu\text{A}$ ]	$i_p^a$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_p^c$ [mV]	$E_p^a$ [mV]	$\Delta E_p$ [mV]	$ i_p^a / i_p^c $
GO1 (1)	37.65	-42.75	289.00	148.01	140.99	1.14
GO2 (1)	69.99	-72.52	268.86	168.15	100.71	1.04
CNTs (1)	50.72	-50.83	268.86	158.08	110.78	1.00
Bež modifikácie	46.67	-49.47	289.00	158.08	130.92	1.06

Pri použití GO1 nastal problém so zručnosťou povrchu pracovnej elektródy, čo je vidieť na obrázku 27, kde je odozva najhoršia kvôli horšej reaktivite povrchu. Na ustálenie priebehu bolo potrebných 10 cyklov (vz Obr. 28). Po 10 cykloch sa priebeh cyklickej voltampérometrie ustálil a elektróda bola použiteľná pre ďalšie merania a porovnávanie z elektródami modifikovanými GO2 a CNTs.





**Obr. 28:** Graf ustálenia elektródy modifikovanej GO1 (desať cyklov).

## 6 Záver

V tejto bakalárskej práci je postupne rozobraná technológia výroby hrubých vrstiev. Zaoberá sa pastami používanými v technológii hrubých vrstiev ich zložkami a vlastnosťami. V práci sú tiež rozobrané spôsoby nanášania hrubovrstvových pást na keramický substrát. Najpoužívanejším spôsobom nanášania pást je sieťotlač. Po nanosení pasty nasleduje výpal a vytvorenie vlastnej štruktúry funkčnej zložky. V druhej časti teoretického rozboru je riešená problematika senzorov, ich funkcia, spôsoby prevodu vstupných veličín na výstupné. Prevedená veličina býva najčastejšie elektrického charakteru, z dôvodu ďalšieho spracovania a vyhodnotenia. V ďalšej časti sú popísané elektrochemické deje prebiehajúce na rozhraní elektrolytu a elektródy. Zaoberá sa najmä redoxnými reakciami a rozdelenia elektrochemických reakcií z hľadiska reverzibility. K charakterizácii elektród bola v tejto práci využívaná cyklická voltampérometria. V práci je časť venovaná aj uhlíkovým nanomateriálom.

V rámci praktickej časti sú riešené hrubovrstvové senzory z pohľadu pracovných elektród. Štandardné pracovné elektródy elektrochemických senzorov boli najprv modifikované plazmou a graficky porovnané pomocou elektrónovej rastrovacej mikroskopie. Očistenie plazmou viedlo k pozitívnemu dopadu na prúdovú odozvu elektród čo bolo ukázané v experimentálnej časti. Ďalej bolo hľadané vhodné rozpúšťadlo pre nastriekanie nanomateriálov na povrch elektródy. Boli použité tri rozpúšťadlá NMP, THF a DMF. Bola sledovaná reakcia na povrchu pracovných elektród a graficky i číselne spracovaná. Na základe vyhodnotenia bolo vybrané rozpúšťadlo DMF, ktoré sa ukázalo ako najvhodnejšie. Nanomateriály preto boli rozdispergované v DMF a v ďalšom kroku nastriekané na povrchy pracovných elektród. Následne boli pracovné elektródy modifikované nanomateriálmi posúdené pomocou cyklickej voltampérometrie. Hodnoty špičkových prúdov boli zaznamenané do tabuliek a porovnané so štandardnou a plazmou opracovanou elektródou. Nanomateriály GO2 a CNTs mali pozitívny vplyv na odozvy elektród očistených plazmou, naopak GO1 zhoršil zmáčavosť elektród očistených plazmou a tým aj prúdovú odozvu. Všetky tri nanomateriály ale zlepšili odozvu vzhľadom k štandardnej tlačenej elektróde komerčnou pastou.

## Zoznam obrázkov

<b>Obr. 1:</b> Závislosť viskozity pasty na tlaku. [1] .....	10
<b>Obr. 2:</b> Proces nanášania hrubých vrstiev sieťotlačou. [2] .....	11
<b>Obr. 3:</b> Proces nanášania hrubých vrstiev šablónovou tlačou. [2] .....	12
<b>Obr. 4:</b> Teplotný profil pre výpal hrubých vrstiev v štvorzónovej peci. 1) sušenie, 2) predohrev, 3) výpal, 4) chladenie. [2] .....	13
<b>Obr. 5:</b> Znárodnenie funkcie senzoru. [1] .....	14
<b>Obr. 6:</b> Vývoj senzorov. [1] .....	15
<b>Obr. 7:</b> Prenosová charakteristika a citlivosť senzoru. [5] .....	16
<b>Obr. 8:</b> a) Hysteréza b) Reprodukovanosť merania. [5] .....	17
<b>Obr. 9:</b> Oxidačne redukčná (redoxná) reakcia. [6] .....	21
<b>Obr. 10:</b> a) dvojelektrodové zapojenie, b) trojelektrodové zapojenie, R - referenčná, W - pracovná, A – pomocná elektróda [8] .....	22
<b>Obr. 11:</b> Lineárna voltampérometria: nastavená rýchlosť polarizácie (vľavo) a jej odpovedajúca odozva (vpravo). [7] .....	24
<b>Obr. 12:</b> Cyklická voltampérometria a) priložené napätie, b) reakcia elektródy. [7] ....	25
<b>Obr. 13:</b> Zvyšovanie rýchlosti nábehu polarizačného napätia cyklickej voltampérometrie [7] .....	26
<b>Obr. 14:</b> a) reverzibilná, b) kvázi-reverzibilná, c) ireverzibilná reakcia [7] .....	27
<b>Obr. 15:</b> Zobrazenie usporiadania väzieb. [11] .....	29
<b>Obr. 16:</b> Metalické a polovodivé znázornenie nanotrubičiek [13] .....	30
<b>Obr. 17:</b> 2D štruktúra grafénu [13] .....	30
<b>Obr. 18:</b> a) pomocná elektróda, b) referenčná elektróda, c) tlačaná pracovná elektróda .....	31
<b>Obr. 19:</b> Pracovná elektróda bez očistenia plazmou .....	32
<b>Obr. 20:</b> Pracovná elektróda očistená plazmou .....	33
<b>Obr. 21:</b> Graf priebehov CV pracovných elektród očistených plazmou a štandardnej elektródy vytvorenej pastou DuPont 7102 .....	34

<b>Obr. 22:</b> Graf priebehov CV po aplikovaní rozpúšťadiel na povrch elektródy očištenej 50% plazmou.....	35
<b>Obr. 23:</b> Graf priebehov CV po aplikovaní rozpúšťadiel na povrch elektródy opracovanej 100% plazmou.....	36
<b>Obr. 24:</b> Pracovná elektróda modifikovaná GO1. ....	38
<b>Obr. 25:</b> Pracovná elektróda modifikovaná GO2. ....	38
<b>Obr. 26:</b> Pracovná elektróda modifikovaná CNTs .....	39
<b>Obr. 27:</b> Graf priebehov CV elektród modifikovaných nanomateriálmi.....	40
<b>Obr. 28:</b> Graf ustálenia elektródy modifikovanej GO1 (desať cyklov).....	41

## Zoznam tabuliek

<b>Tabuľka 1:</b> Štruktúrované formy uhlíku. [12].....	29
<b>Tabuľka 2:</b> Hodnoty špičkových prúdov a napätí elektród očistených plazmou a štandardnej elektródy vytvorenej pastou DuPont 7102.....	34
<b>Tabuľka 3:</b> Hodnoty špičkových prúdov a napätí po aplikovaní rozpúšťadiel (plazma 50%).....	35
<b>Tabuľka 4:</b> Hodnoty špičkových prúdov a napätí po aplikovaní rozpúšťadiel (plazma 100%).....	36
<b>Tabuľka 5:</b> Hodnoty špičkových prúdov a napätí po nastriekaní nanomateriálov (1)..	40

## Zoznam použitých zdrojov

- [1] SZENDIUCH, Ivan a kolektiv. *Technologie elektronických obvodů a systémů*. Vysoké učení technické v Brně: VUTIUM, 2002, 239 s. ISBN 80-214-2072-3.
- [2] IVAN, Szendiuch. *TLUSTÉ VRSTVY* [online]. [cit. 2015-12-12]. Dostupné z: [http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/05a\\_tluste\\_vrstvy.pdf](http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/05a_tluste_vrstvy.pdf)
- [3] SZENDIUCH, Ivan a Edita HEJÁTKOVÁ. *Mikroelektronika a technologie součástek – úvod do elektronického hardware (BMTS)* [online]. Brno, 2013 [cit. 2015-12-06]. Dostupné z: [https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/186319/mod\\_resource/content/1/P%C5%99edn%C3%A1%C5%A1ky\\_BMTS\\_skripta.pdf](https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/186319/mod_resource/content/1/P%C5%99edn%C3%A1%C5%A1ky_BMTS_skripta.pdf)
- [4] HRUŠKA, František. *Senzory: Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití* [online]. Druhé, rozšířené. 2010, 202 s. [cit. 2015-12-11]. ISBN 978-80-7454-096-7. Dostupné z: [http://www.utb.cz/file/15534\\_1\\_1/](http://www.utb.cz/file/15534_1_1/)
- [5] *Základní parametry senzorů* [online]. ADÁMEK, Martin. [cit. 2015-12-11]. Dostupné z: [http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s\\_1\\_3.htm](http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_1_3.htm)
- [6] MARKUŠKOVÁ, Kveta a Daniela KLADEKOVÁ. *VYBRANÉ KAPITOLY Z ELEKTROCHÉMIE* [online]. Druhé doplnené vydanie. Košice, 2013, 144 s. [cit. 2015-12-11]. ISBN 978-80-8152-016-7. Dostupné z: <http://www.upjs.sk/public/media/5596/Vybrane-kapitoly-z-elektrochemie.pdf>
- [7] Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles. *University of Cambridge* [online]. University of Cambridge, 2015 [cit. 2015-12-06]. Dostupné z: <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>
- [8] FRANTIŠEK, Opekar a kolektiv. *Základní analytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 978-80-246-0553-1.
- [9] COMPTON, Richard G a Craig E BANKS. *UNDERSTANDING VOLTAMMETRY* [online]. 2nd edition. London: Imperial College press [cit. 2015-12-12]. ISBN 1-84816-562-2. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=yil6gmSrLV8C&pg=PA121&lpg=PA121&dq=reversible+irreversible+and+irreversible+voltammogram&source=bl&ots=ZX3BphSVuq&sig=9LSn21gNzvX2RjF3MDAnpo\\_p8p0&hl=sk&sa=X&ved=0ahUKEwi52p6x\\_9XJAhXCbRQKHU\\_4DnMQ6AEIYZAL#v=onepage&q=reversible%20irreversible%20and%20irreversible%20voltammogram&f=false](https://books.google.cz/books?id=yil6gmSrLV8C&pg=PA121&lpg=PA121&dq=reversible+irreversible+and+irreversible+voltammogram&source=bl&ots=ZX3BphSVuq&sig=9LSn21gNzvX2RjF3MDAnpo_p8p0&hl=sk&sa=X&ved=0ahUKEwi52p6x_9XJAhXCbRQKHU_4DnMQ6AEIYZAL#v=onepage&q=reversible%20irreversible%20and%20irreversible%20voltammogram&f=false)

- [10] *Nanotechnologie* [online]. [cit. 2015-12-12]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Nanotechnologie>
- [11] Organická chemie. *Mojechemie.cz* [online]. [cit. 2015-12-15]. Dostupné z: [http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1\\_Chemie:%C3%9Avod](http://www.mojechemie.cz/Organick%C3%A1_Chemie:%C3%9Avod)
- [12] BERKA, Karel. *Uhlíkový nanosvět* [online]. : 4 [cit. 2015-12-11]. DOI: 2013080812013857. Dostupné z: [http://www.popup.upol.cz/files/forSchools/Documents/2013080812013857\\_PrF-Berka.pdf](http://www.popup.upol.cz/files/forSchools/Documents/2013080812013857_PrF-Berka.pdf)
- [13] BERKA, Karel. *Quo vadunt uhlíkové nanostruktury* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci [cit. 2015-12-16]. Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/upload/15/berka\\_ls\\_ii\\_pdf.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/upload/15/berka_ls_ii_pdf.pdf)
- [14] SONG, Jianguo, Xinzhi WANG a Chang-Tang CHANG. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2014, 2014, 6. DOI: 0.1155/2014/276143. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/276143/>