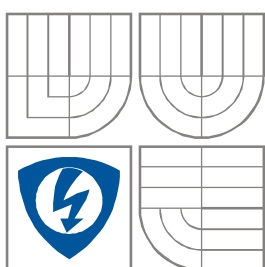


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# OPTIMALIZACE ELEKTRODOVÉHO SYSTÉMU TLUSTOVRSTVÉHO ELEKTROCHEMICKÉHO SENZORU

ELECTRODE SYSTEM OF THICK-FILM ELEKTROCHEMICAL SENSOR OPTIMIZATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

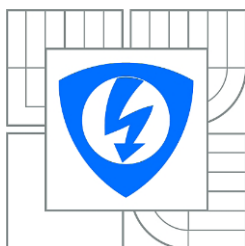
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

IMRICH GABLECH

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. JAN PRÁŠEK, Ph.D.

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor  
Mikroelektronika a technologie

**Student:** Imrich Gablech  
**Ročník:** 3

**ID:** 119407  
**Akademický rok:** 2011/2012

## NÁZEV TÉMATU:

**Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti elektrochemických senzorů. Prostudujte metody pro stanovení látek rozpuštěných v roztocích. Na základě získaných znalostí zvolte vhodný elektrochemický systém a metodiku pro studium vlastností elektrod tlustovrstvého senzoru. Zaměřte se na reprodukovatelnost měření, vliv použitého materiálu a geometrických rozměrů jednotlivých elektrod na výstupní proudovou odezvu senzoru. Jednotlivé výsledky mezi sebou porovnejte a vyhodnoťte vliv elektrod na výsledky měření.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího

**Termín zadání:** 6. 2. 2012

**Termín odevzdání:** 31. 5. 2012

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

**Konzultanti 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**

Tato práce se zabývá optimalizací tříelektrodevého elektrochemického senzoru pro detekci látek v roztocích vyrobeného technologií tlustých vrstev. Teoretická část práce popisuje technologii tlustých vrstev, úvod do elektrochemie a elektroanalytické metody pro detekci látek v roztocích. V praktické části je řešena optimalizace velikosti povrchu referenční a pomocné elektrody tříelektrodevého systému. Závěr práce obsahuje zhodnocení zjištěných výsledků a popis ideálního tříelektrodevého systému.

## **Abstract**

This thesis is about optimization of three-electrode electrochemical sensor for detection of substances in solutions fabricated using standard thick film technology. The theoretical part of this thesis describes the thick film technology, introduction to electrochemistry and electro analytical methods for the detection of substances in solutions. The surface optimization of reference and auxiliary electrode of a three-electrode system is solved in the practical part. In conclusions results of the evaluation and description of the ideal three-electrode system are discussed.

## **Klíčová slova**

tlusté vrstvy, elektrody, voltametrie, optimalizace, tříelektrodevé systém

## **Key words**

thick film, electrodes, voltammetry, optimization, three-electrode system

## **Bibliografická citace**

GABLECH, I. *Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Prášek, Ph.D..

## Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci na téma **Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího 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 tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 23. května 2012

.....  
podpis autora

## Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Práškoví Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne 23. května 2012

.....  
podpis autora

## Obsah

Úvod .....	7
1 Technologie tlustých vrstev.....	8
1.1 Substrát .....	8
1.2 Tlustovrstvé pasty .....	9
1.2.1 Složení tlustovrstvých past.....	9
1.2.2 Rozdělení tlustovrstvých past podle jejich charakteru .....	10
1.3 Depozice tlustých vrstev .....	11
1.3.1 Sítotisk.....	11
1.4 Tepelná sintrace .....	12
2 Elektrochemie .....	14
2.1 Elektroodové děje .....	14
2.1.1 Nernstova rovnice .....	14
2.1.2 Polarizace elektrod.....	15
2.2 Rozdělení elektrod .....	16
2.2.1 Elektrody prvního druhu .....	16
2.2.2 Elektrody druhého druhu .....	16
2.2.3 Elektrody oxidačně redukční .....	16
2.2.4 Iontově selektivní elektrody.....	16
2.3 Elektroodové systémy .....	17
2.3.1 Dvouelektroodový systém.....	17
2.3.2 Tříelektroodový systém.....	17
2.3.3 Pracovní elektroda .....	18
2.3.4 Referenční elektroda .....	19
2.3.5 Pomocná elektroda .....	19
3 Elektroanalytické metody .....	21
3.1 Polarografie .....	21
3.2 Voltametrie .....	22
3.2.1 Cyklická voltametrie .....	22
3.2.2 Diferenční pulsní voltametrie.....	23
3.3 Amperometrie.....	24

4	Eperimentální část.....	25
4.1	Změna povrchu referenční elektrody.....	28
4.1.1	Zpracované hodnoty pro nejmenší povrch RE .....	28
4.1.2	Zpracované hodnoty pro všechny velikosti povrchů RE.....	31
4.2	Změna povrchu pomocné elektrody .....	34
4.2.1	Zpracované hodnoty pro největší povrch AE .....	34
4.2.2	Zpracované hodnoty pro všechny velikosti povrchů AE .....	37
4.3	Ověření povrchu pomocné elektrody .....	40
4.4	Shrnutí výsledků .....	43
	Závěr.....	45
	Seznam obrázků .....	46
	Seznam tabulek .....	48
	Použitá literatura.....	49

## Úvod

V dnešní době nachází technologie tlustých vrstev uplatnění převážně ve speciálních aplikacích, kde jsou kladeny nároky především na tepelnou, mechanickou a chemickou odolnost. Využívá se tedy v odvětvích, kde je důležitá životnost, spolehlivost a miniaturizace obvodu, jako je například kosmonautika, letecký průmysl, automobilový průmysl nebo i pro senzorové aplikace v elektroanalytice.

Moderní elektroanalytické metody pro detekci látek v roztocích se vyvinuly z polarografie. Na svou dobu se jednalo o poměrně citlivou metodu, ale její nevýhodou bylo i přes vynikající elektroanalytické schopnosti použití elektrody ve formě rtuťové kapky z důvodu její toxicity.

Proto se dnes využívá pevných elektrod, jejichž tvar a povrch je podle potřeb snáze modifikovatelný. Jednou z moderních elektroanalytických metod je například cyklická voltametrie, kde lze využít tlustovrstvé elektrochemické senzory pro detekci nižších koncentrací látek rozpuštěných v roztoku, než je možno pomocí polarografie.

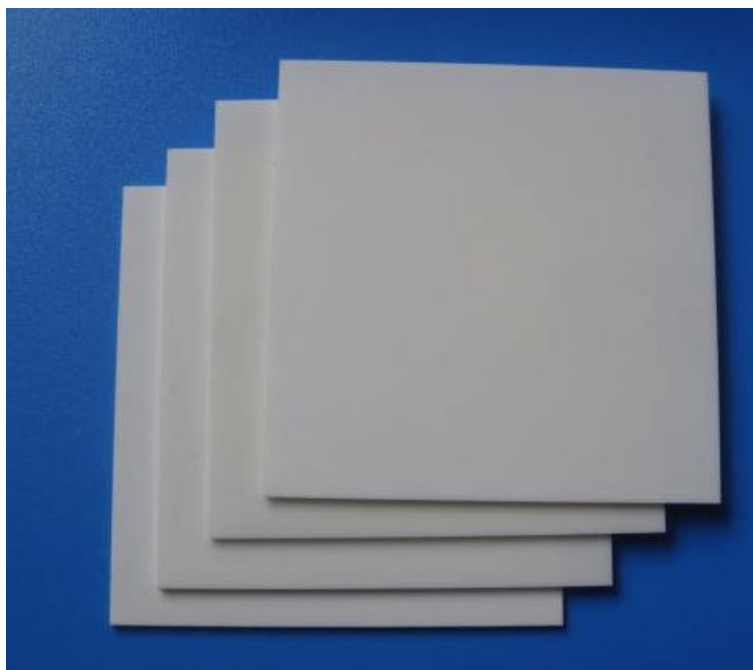
Cílem této bakalářské práce je prozkoumat vliv velikosti povrchu referenční a pomocné elektrody na výstupní proudovou odezvu tříelektrodového elektrochemického systému, stanovit ideální geometrické rozměry elektrod a vliv materiálu pomocné elektrody.

# 1 Technologie tlustých vrstev

Tlusté vrstvy (TLV) se vytvářejí aditivní nevakouovou depozicí past na substrát, který je obvykle keramický ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). V závislosti na druhu pasty musí po nanesení proběhnout sušení (obvykle při teplotě do  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) a následný výpal (teplota výpalu pro cermetové pasty je cca  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , pro pasty polymerní pouze  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) po dobu stanovenou výrobcem konkrétní pasty. Tloušťka vrstvy po výpalu nebo sušení se pohybuje v desítkách  $\mu\text{m}$  (obvykle  $5\text{--}20\ \mu\text{m}$ ), což je o dva řády více než u technologie tenkých vrstev. Této technologii se využívá v různých odvětvích a aplikacích (např. mikrovlnné aplikace, vysokofrekvenční aplikace, hybridní integrované obvody, sensorika, optoelektronika, atd.). [1]

## 1.1 Substrát

Jedná se o nosič natištěných vrstev, který částečně chrání obvod před mechanickým poškozením. Substrát musí být především výborný elektrický izolant a tepelný vodič. Nejčastěji se v technologii tlustých vrstev používá oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), což je korundová keramika o vysoké slinovací teplotě ( $1750\text{ }^\circ\text{C}$ ) s hmotnostním obsahem oxidu hlinitého kolem  $94\text{--}98\%$ , tepelnou vodivostí  $25\text{ W/mK}$  a velikostí částic v rozmezí  $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ . Substráty mohou být anorganické (aluminium-nitridová keramika, oxid hlinitý, beryliová keramika, oxid zirkoničitý) nebo organické (polyamid, polyester), pro nanášení polymerních vrstev. [2]



Obrázek 1.1: Substráty z korundové keramiky [3]



## 1.2 Tlustovrstvé pasty

Jedná se o heterogenní termodynamický systém, který obsahuje více složek s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Jedním z nejdůležitějších parametrů tlustovrstvých past je tzv. tixotropie (tj. změna viskozity v závislosti na mechanickém napětí), tato vlastnost je velmi důležitá při nanášení pasty na substrát. Pasty se skládají z funkční, tavivové a pojivové složky. Dále je lze rozdělit podle jejich účelu na vodivé, odporové, izolační, dielektrické a speciální. [1][2]

### 1.2.1 Složení tlustovrstvých past

#### **Funkční složka**

Touto složkou pasty je dán její charakter, tvoří ji částice (prášky) drahých nebo obecných kovů o velikosti cca 5  $\mu\text{m}$  podle typu pasty. U vodivých past se využívá drahých kovů pro zvýšení vodivosti, naopak u odporových past je důležitý poměr funkční a tavivové složky. Krom kovů to mohou být vodivé a polovodivé oxidy kovů, částice dielektrických nebo skleněných frit (izolační materiály). [1][2]

#### **Tavivová složka**

Tvořena skleněnou fritou a vytváří pevné vazby mezi substrátem a funkční složkou, z tohoto důvodu se používají nízkotavná skla, která mají teplotou měknutí mezi 500 a 600 °C. Při výpalu nesmí dojít k roztavení, ale jen k měknutí, aby vznikla nosná matrice pro funkční složku. [1][2]

#### **Pojivová složka**

Pojivová složka zajišťuje tiskové vlastnosti (viskozitu) pasty, s prášky musí poskytovat suspenzi s potřebnou adhezí. Obvykle je tvořena organickými látkami (terpineol, butyldiglykolacetát, celulóza). Tato složka se odpařuje v průběhu sušení nebo výpalu a nemá vliv na výslednou funkčnost vrstvy. [1][2]

## 1.2.2 Rozdělení tlustovrstvých past podle jejich charakteru

### Vodivé pasty

Funkční složka je tvořena drahými kovy (Ag, Pd, Au, Pt, atd.), které jsou vysoce chemicky odolné a elektricky vodivé. Teplota výpalu je dána druhem konkrétní pasty a pohybuje se v rozmezí teplot od 750 °C do 1000 °C. Používají se například pro vytvoření vodivé sítě (propojování součástek), nebo jako elektrody tlustovrstvých kondenzátorů nebo senzorů. [4]

### Odporové pasty

Hodnota odporu je dána koncentrací vodivých částic. Kvalita závisí na přesném dodržení teploty a doby výpalu (60 min, 850 °C). Důležitými parametry jsou například nízká hodnota TCR a šumu. Hodnota odporu se určuje jako odpor na čtverec  $R_{\square}$  [ $\Omega/\square$ ]. Odpor na čtverec se pohybuje mezi hodnotami 50 m $\Omega$  až 1 M $\Omega$ . [4][5]

### Dielektrické pasty

Funkční složka upravuje velikost permitivity, nejčastěji se používá titaničitan barnatý (BaTiO<sub>3</sub>). Používají se pro výrobu kondenzátorů menších hodnot. [4]

### Izolační a ochranné pasty:

Funkční složkou je zde skleněná frit. Používají se pro mezivrstvou izolaci při křížení drah vícevrstevných struktur nebo jako ochrana před působením vnějších vlivů (chemických i mechanických). [4]

### Speciální pasty:

Do této skupiny patří pasty s různými vlastnostmi vyvinuté pro speciální účely (termistorové – PTN i NTC, luminiscenční, piezoelektrické, atd.). Mohou to být například pasty, které se používají pro výrobu elektrod elektrochemických senzorů. [6]



Obrázek 1.2: Tlustovrstvé pasty od firmy ESL [7]

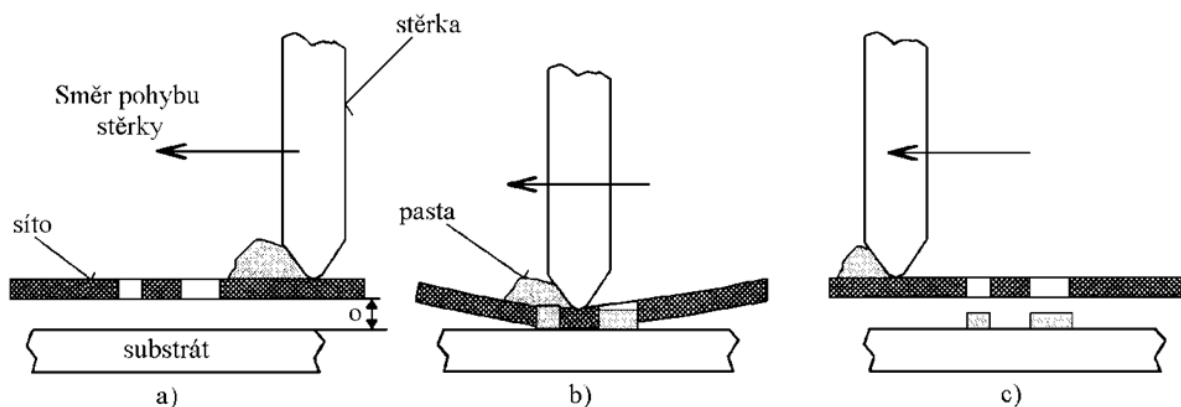
### 1.3 Depozice tlustých vrstev

Pro nanášení tlustovrstvých past na substrát existuje několik metod (sítotisk, šablonový tisk, popis, tryska). Pro běžné aplikace se nejčastěji používá sítotisk.

#### 1.3.1 Sítotisk

Pomocí sítotiskové šablony se určuje tvar obrazce, který bude nanesen na substrát. Šablonu tvoří síťovina, která je vyrobena ze syntetických vláken (polyester, polyamid) nebo z nerezové oceli (vhodná pro náročnější aplikace) a je upevněná v pevném rámečku. [2][8]

Ovrstvení síta se provádí pomocí světlocitlivé emulze (tloušťka cca 25  $\mu\text{m}$ ), čímž dojde k uzavření otvorů mezi vlákny (tzv. ok). Následně je síto osvětleno přes fotomatrix UV světlem. Neosvětlené části, u kterých nedošlo k polymerizaci emulze, jsou následně opláchnuty a odplaveny vodou. Takto vytvořená šablona se nazývá přímá sítotisková šablona. Na druhou stranu existuje nepřímá sítotisková šablona, kde se místo maskovací emulze šablonových filmů používá plastový nebo kovový nosič, na kterém je nanášena světlocitlivá emulze. Na ní je motiv předem vytvořen a následně přenesen na síťku. [1][2][8]

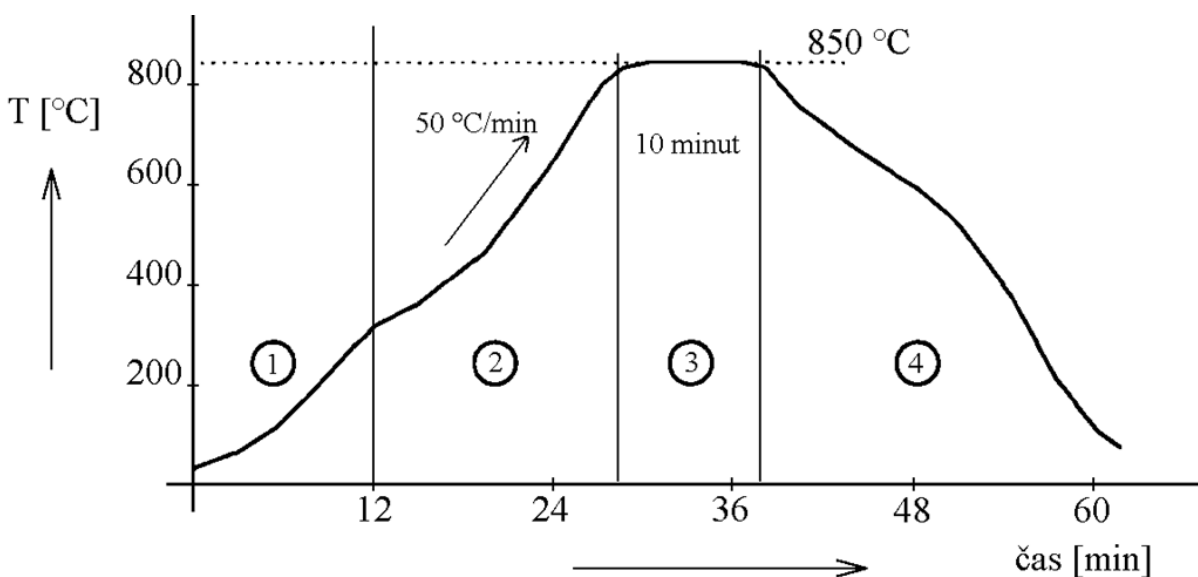


Obrázek 1.3: Průběh nanášení pasty přes síto pomocí stěrky [1]

Následně je síto s maskou umístěno nad substrát v tzv. odtrhové vzdálenosti (viz obr. 1.3a) a pasta je pomocí stěrky protlačována skrz síto na substrát tak, jak je znázorněno na obr. 1.3b. Po odtržení síta od substrátu (obr. 1.3c) zůstane na jeho povrchu požadovaný motiv. Důležitými parametry při sítotisku jsou přítlak stěrky, rychlost pohybu stěrky a úhel stěrky. [1][2]

## 1.4 Tepelná sintrace

V tomto procesu dochází k vytvoření pevné vazby pasty se substrátem. Pro kvalitní výpal tlustovrstvé pasty je důležitý správně nastavený teplotní profil, který se nastavuje v závislosti na parametrech pasty udávaných výrobcem. [1][9]



Obrázek 1.4: Graf závislosti výpalu TLV cermetové pasty na čase [1]

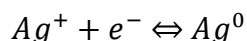
K vytvrzení pasty se používají speciální pece, které mají několik regulovatelných zón pro přesné nastavení teplotního profilu výpalu pasty. V první zóně (zóna předehřevu) dochází k vyhoření organických složek pasty, v druhé zóně (zóna předehřevu) k měknutí skelné složky, ve třetí zóně (žárová zóna) k formování struktury pasty a ve čtvrté zóně (zóna chlazení) probíhá ochlazování a tvrdnutí skelné složky (viz obr 1.4). Po výpalu získá pasta požadované elektrické a mechanické vlastnosti. [9][10]

## 2 Elektrochemie

Elektrochemie zkoumá procesy, které probíhají na rozhraní elektrod a elektrolytu (roztok nebo tavenina vedoucí elektrický proud). Elektroda je heterogenní elektrochemický systém skládající se alespoň ze dvou fází. Jedna fáze je tvořena vodičem první třídy (kov) a druhá fáze je tvořena vodičem druhé třídy (elektrolyt = roztok nebo tavenina, která vede elektrický proud pomocí iontů), mezi nimi dochází k výměně elektrického náboje. Tato výměna je způsobena redoxní reakcí, která je označována jako elektrodový děj. [11]

### 2.1 Elektrodové děje

Ponořením stříbrného plíšku do roztoku  $\text{AgNO}_3$  (dusičnan stříbrný) dojde ke vzniku stříbrné elektrody.



Kationty stříbra se v důsledku odebírání elektronů z plíšku vylučují jako neutrální částice do doby, než dojde k ustálenému stavu. Plíšek se vůči roztoku nabíjí kladně (má pozitivnější potenciál). Rozdíl potenciálu kovu a roztoku představuje rovnovážné napětí elektrody.

Na potenciálové stupnici není přesně udán počátek, proto byl na základě dohody přisouzen nulový potenciál elektrodě vodíkové. Potenciály ostatních elektrod se určují porovnáváním se standardní vodíkovou elektrodou. Potenciál je možno vypočítat pomocí Nernstovy rovnice. [11]

#### 2.1.1 Nernstova rovnice

Touto rovnicí 2.1 lze popsat závislost potenciálu elektrody na koncentraci iontů v roztoku, ale jen pro případ, že elektrodou neprochází proud (vyjma elektrod nepolarizovatelných). [11][12]

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} - \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (2.1)$$

kde

$E$  = elektrodový potenciál [V],

$E^0$  = standardní elektrodový potenciál [V],

$R$  = molární plynová konstanta ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$T$  = termodynamická teplota [K] ,

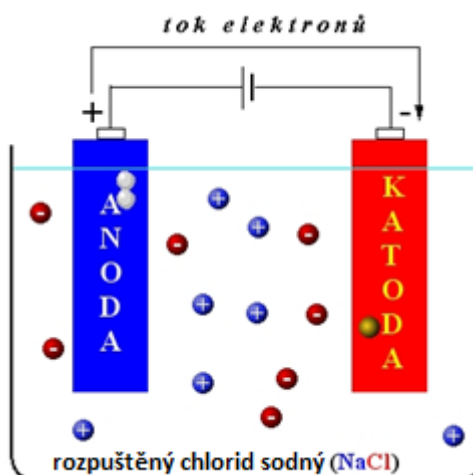
$n$  = počet vyměněných elektronů [-],  
 $F$  = Faradayova konstanta ( $96485,3365 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  
 $a$  = aktivita oxidované nebo redukované formy.

## 2.1.2 Polarizace elektrod

V případě, že elektrodou prochází proud, její potenciál může nabývat hodnoty jiné, než je její rovnovážná hodnota, tím dochází k tzv. polarizaci. Elektrody mohou být polarizovatelné nebo nepolarizovatelné (při průchodu proudem zachovávají rovnovážný potenciál). Polarizaci mohou způsobovat tzv. dílčí děje. Mezi tyto děje patří například elektrodová reakce (redoxní děj), transportní děje, chemické reakce nebo adsorpce. [12]

### Oxidačně redukční (redoxní) děj

Při redoxní reakci dochází ke změně oxidačního čísla částic. Podle změny čísla lze určit, zda se jedná o oxidaci nebo redukci. V případě oxidace dochází ke zvyšování oxidačního čísla, u redukce je tomu naopak. Tyto děje způsobují tzv. oxidační nebo redukční činidla. Oxidační činidla způsobují oxidaci jiné látky a přitom se samy redukují (přijímají elektrony). Z toho vyplývá, že redukční činidla způsobují redukci jiné látky a samy se oxidují (odevzdávají elektrony). Děj se nazývá oxidačně redukční (redoxní) z důvodu, že oxidace a redukce musí probíhat současně (viz obrázek 2.1). [13]



Obrázek 2.1: Redoxní systém [14]

## 2.2 Rozdělení elektrod

### 2.2.1 Elektrody prvního druhu

Jedná se o nejjednodušší typ elektrod, který je tvořen elektrodou ponořenou do roztoku vlastních iontů. Do této skupiny patří například kovové a plynové elektrody, jako jsou například elektrody stříbrné, měděné, zinkové, olovené nebo vodíkové. Elektrody je možné dále rozdělit na kationtové nebo aniontové, což je dáno typem iontu prvku, kterým jsou elektrody tvořeny. [15]

### 2.2.2 Elektrody druhého druhu

U těchto elektrod existují dvě fázová rozhraní. Mezi roztokem a kovem elektrody se nachází málo rozpustná sůl. Ta je tvořena kationtem kovu a naopak roztok obsahuje aniont soli. Mezi elektrody druhého druhu patří například argentochloridová ( $\text{AgCl}$ ) nebo kalomelová ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) elektroda. [15]

### 2.2.3 Elektrody oxidačně redukční

Jedná se o polarizovatelné elektrody, které jsou tvořeny obvykle ušlechtilým kovem ( $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Zn}$ ) ponořeným do roztoku oxidované a redukované formy oxidačně redukčního systému. Kov se chemické reakce nezúčastňuje a plní zde pouze funkci kontaktu a transportu elektronů. Oxidová forma přijímá elektrony a dochází k její redukci, naproti tomu redukovaná forma elektrony odevzdává a tím dochází k její oxidaci. [15]

### 2.2.4 Iontově selektivní elektrody

Skládají se z iontově selektivní membrány (odděluje dva roztoky a je schopna propouštět pouze určité ionty), vnitřního elektrolytu a vnitřní referenční elektrody (viz obrázek 2.2). Na povrchu membrány nedochází k redoxní rovnováze, ale k rovnováze výměnné. Mezi membránou a roztokem vzniká tzv. Donnanův potenciál. Výsledný potenciál membrány je dán rozdílem obou Donnanových potenciálů (na každé straně membrány jeden). [11][16]



Obrázek 2.2: Iontově selektivní elektroda od firmy Metrohm [17]

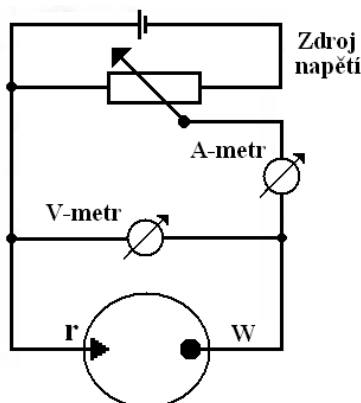


## 2.3 Elektrodové systémy

Elektrodové systémy mohou být děleny podle uspořádání na dvouelektrodové, třielektrodové, případně i čtyřelektrodové. [18]

### 2.3.1 Dvouelektrodový systém

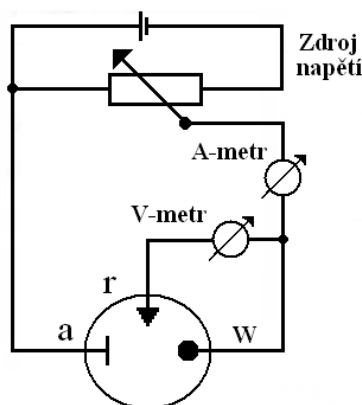
Tento systém obsahuje dvě elektrody, pracovní (WE) a referenční (RE). Vložené napětí je mezi těmito elektrodami měřeno pomocí voltmetru a proud pomocí ampérmetru (viz obr. 2.3). Při změně vloženého napětí dochází ke změně potenciálu elektrody pracovní, potenciál referenční elektrody je neměnný. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že není přesně možné stanovit potenciál pracovní elektrody, jelikož dochází k úbytku napětí způsobeného odporem roztoku, proto je tento systém poměrně nepřesný. [18]



Obrázek 2.3: Dvouelektrodové uspořádání [18]

### 2.3.2 Třielektrodový systém

V praxi je toto zapojení oproti dvouelektrodovému systému využíváno mnohem více, protože zde nedochází k úbytku napětí způsobeného odporem roztoku, jako je tomu v dvouelektrodovém uspořádání. Napětí je měřeno mezi elektrodou pracovní a referenční (mezi těmito elektrodami neprochází proud, proto je hodnota měřeného napětí přesná), naproti tomu proud je měřen mezi elektrodou pracovní a pomocnou (viz obr. 2.4). [18]



Obrázek 2.4: Třielektrodové uspořádání [18]

### 2.3.3 Pracovní elektroda

Jedná se o polarizovatelnou elektrodu oxidačně redukční (viz obrázek 2.5). Důležitou vlastností je elektrochemická stabilita pro velký potenciálový rozsah, proto se obvykle vyrábí z materiálů, jako je zlato, rtuť (kapalná elektroda) nebo uhlík. Pracovní elektroda musí mít přesně definovaný tvar a velikost povrchu, protože proud tekoucí elektrodou je přímo úměrný velikosti jejího povrchu. Ve voltametrii se používají pracovní elektrody z tuhých materiálů. Povrch těchto elektrod se neobnovuje (je stále více opotřebený, případně zanesený nečistotami) a to způsobuje rozdílnost naměřených hodnot proudu při několikanásobně opakovaném měření. Výhodou tuhých elektrod je, že na rozdíl od elektrody rtuťové jsou použitelné pro měření kladných potenciálů. Další výhodou je možnost jejich miniaturizace pro senzorové aplikace. [19][20]

Velikost pracovní elektrody lze určit úpravou tzv. Randles-Sevcikovy rovnice (viz rovnice 2.2), která slouží k výpočtu proudu elektrodou na základě několika daných hodnot (viz rovnice 2.3). [21]

$$i_p = 0,4463 \times nFAC \times \sqrt{\left(\frac{nFVD}{RT}\right)} \quad (2.2)$$

$$A = \frac{i_p}{0,4663 \times nFC \times \sqrt{\left(\frac{nFVD}{RT}\right)}} \quad (2.3)$$

kde

$i_p$  = maximální proud [A],

$n$  = počet vyměněných elektronů během redoxního děje [-],

$A$  = povrch elektrody [ $\text{cm}^2$ ],

$F$  = Faradayova konstanta ( $96485,3365 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

$D$  = difuzní koeficient [ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ],

$C$  = koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ],  
 $v$  = rychlost průběhu měření [ $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  
 $R$  = molární plynová konstanta ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



Obrázek 2.5: Pracovní elektroda od firmy Metrohm [22]

### 2.3.4 Referenční elektroda

Obvykle se jedná o elektrodu druhého druhu (například kalomelová nebo argentschloridová elektroda – viz obrázek 2.6), vůči které se vztahuje potenciál elektrody pracovní. Referenční elektroda je nepolarizovatelná a má konstantní elektrochemický potenciál, protože přes ni neprotéká žádný proud. [19][20]



Obrázek 2.6: Referenční elektroda od firmy Metrohm [23]

### 2.3.5 Pomocná elektroda

Tento typ elektrody se vyskytuje pouze u tří- a víceelektrodoých systémů. Jejím úkolem je odvádět proud z elektrody referenční a tak zabránit změně jejího složení. Vzhledem k tomu, že elektrodou teče velký proud, je důležitá její stálost a odolnost, proto se obvykle

vyrábí z inertního materiálu (jako je například uhlík nebo platina – viz obrázek 2.7) s velikostí povrchu minimálně srovnatelnou nebo větší, než je povrch elektrody pracovní. [19][20]



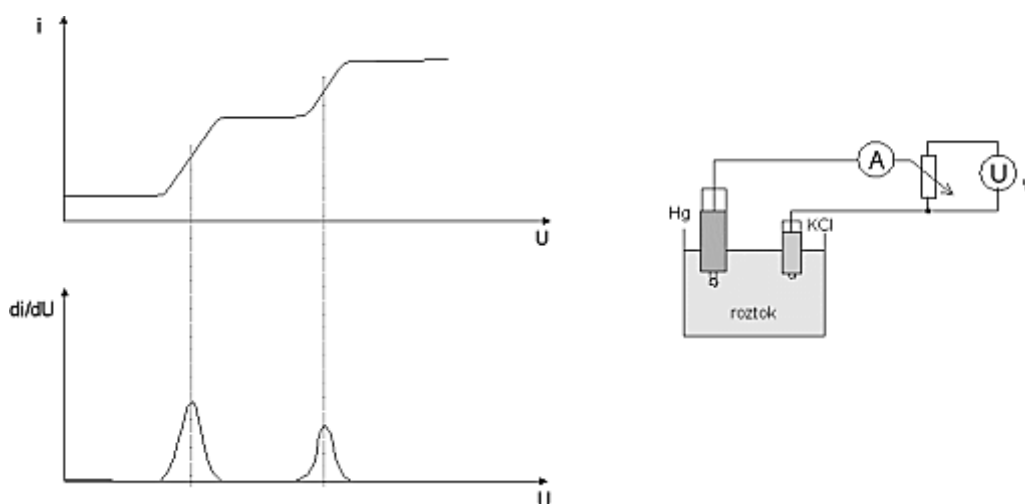
Obrázek 2.7: Pomocná platinová elektroda od firmy Metrohm [24]

### 3 Elektroanalytické metody

Elektroanalytické metody slouží pro detekci látek v roztocích a jsou založeny na měření elektrických veličin (rozdíl potenciálu elektrod, proud tekoucí elektrodami, vodivost roztoku, relativní permitivita), které musejí být spjaty s koncentrací dané látky v roztoku. [25]

#### 3.1 Polarografie

Touto metodou je vyhodnocována závislost elektrického proudu na napětí, které je přivedené na dvojici elektrod ponořených do elektrolyzovaného roztoku. Pracovní elektroda je tvořena rtuťovou, kontinuálně se obnovující, kapkou a druhá referenční může být například kalomelová nebo argentschloridová. Výsledkem je křivka (polarogram) zobrazující proudovou závislost na přiloženém napětí (viz obr. 3.1). Na polarogramu se vytváří se tzv. polarografické vlny, pomocí jejichž polohy je možno určit, o jaký typ zkoumané látky se jedná. Z velikosti proudového nárůstu je dále možné určit koncentraci dané látky. Pro snadnější a přesnější určování požadovaných hodnot lze využít křivku vzniklou derivací proudu podle napětí, z které jsou patrnější především proudové nárůsty detekovaných látek. Výhodou polarografie je především to, že dochází k neustálému obnovování rtuťové kapkové elektrody, a tak má stále čistý povrch a tím je zaručena spolehlivá reprodukovatelnost měření. Další výhodou je široké rozpětí potenciálu cca od  $-2,6$  V do  $+0,4$  V. Při nižších hodnotách napětí než  $-2,6$  V dochází k rozkladu vody, naopak při vyšších hodnotách než  $+0,4$  V nastává rozklad rtuti. [26][27]



Obrázek 3.1: Polarografické vlny (polarogram) a schéma zapojení polarografu [27]

## 3.2 Voltametrie

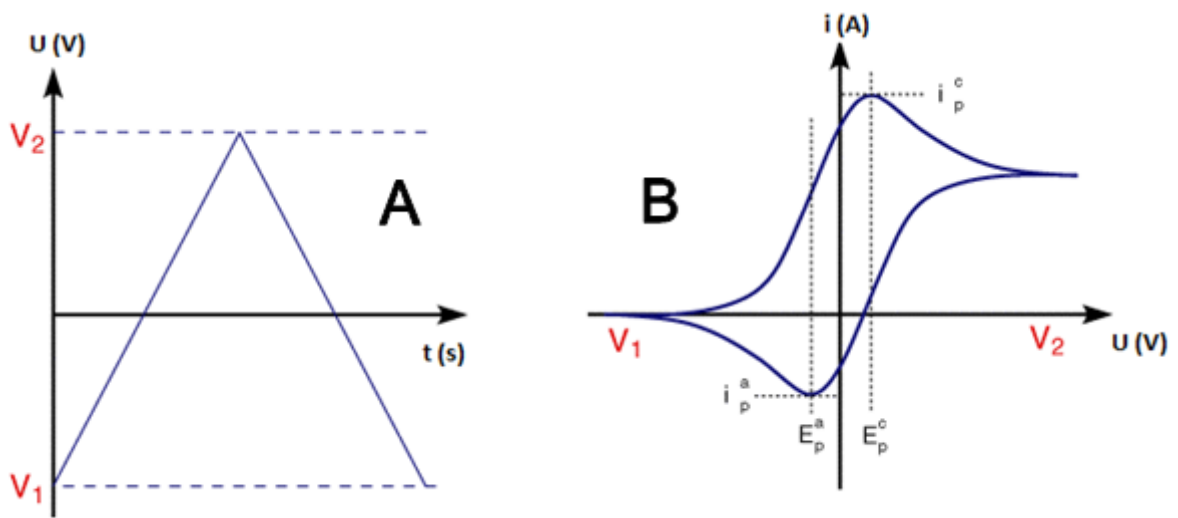
Voltametrie je nejčastěji využívaná elektrochemická metoda. Na pracovní elektrodu je zaveden potenciál, který se lineárně mění s časem v závislosti na stanovené rychlosti, a následně je sledována proudová odezva závisující na daném potenciálu. Podobně jako u polarografie se zjišťují polarizační křivky zaznamenané na voltamogramu. Obvykle se využívá pro detekci rozpuštěných látek ve vodných roztocích nebo organických rozpouštědlech. Pro voltametrické metody se používají elektrody z různých materiálů (uhlík, rtuť, zlato, platina) v různých modifikacích (drátkové elektrody, plíškové elektrody, rotující diskové elektrody, uhlíkové pastové elektrody, mikroelektrody, atd.). [25][28]

### 3.2.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je metoda odvozená od polarografie. Při této metodě dochází ke změně potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou. Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního ke zlomovému potenciálu (tzv. dopředný (forward) scan, viz obrázek 3.4A). Následně je potenciál lineárně snižován ke konečnému potenciálu (jedná se o tzv. zpětný (reverse) scan, viz obrázek 3.4A). Zpravidla bývá počáteční potenciál shodný s konečným potenciálem. Dopředný a zpětný scan tvoří jeden cyklus. V případě průběhu jen jedné ze dvou polovin cyklu se jedná o tzv. lineárně rozmítanou voltametrii. Časový průběh měření je závislý na parametru „scan rate“ (SR), který udává změnu napětí za jednotku času. Na velikosti tohoto parametru je závislá i velikost měřeného proudu, který s jeho zvyšováním nelineárně narůstá (viz rovnice 2.2). Výsledkem měření je tzv. voltamogram (viz obr. 3.4B), který zobrazuje závislost anodického a katodického proudu na průchodu napětí. [29]

Roztok používaný pro měření touto metodou musí kromě detekované látky obsahovat nadbytek pomocného elektrolytu (ve vodném prostředí se obvykle používá KCl nebo  $\text{KNO}_3$ ). [29]

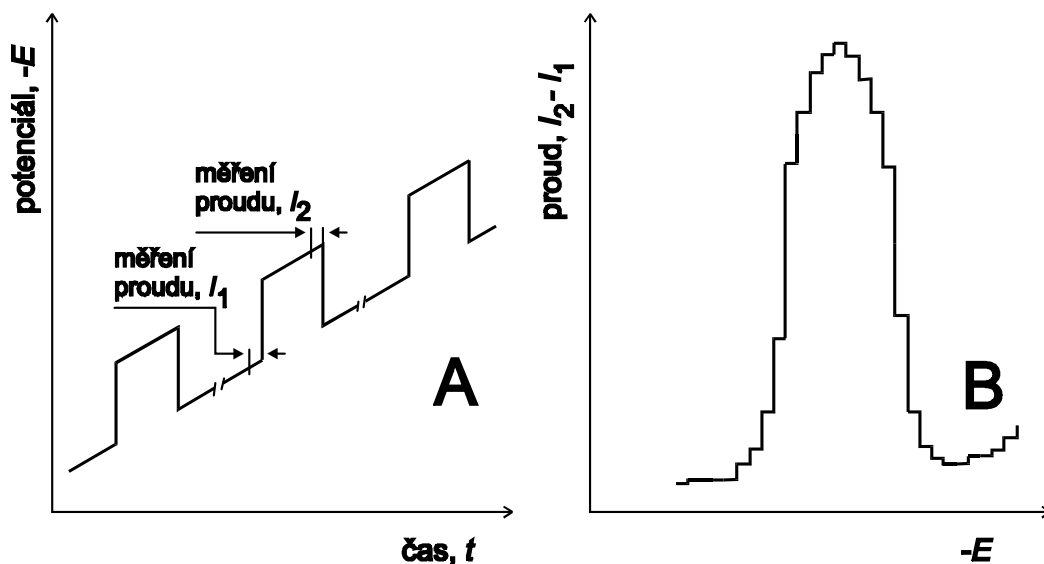
K elektrolýze dochází jen v blízkosti elektrody, tím je teoreticky možné získat neomezený počet voltamogramů z jednoho roztoku. Vložený potenciál způsobuje oxidaci nebo redukci přítomných látek v roztoku. Výška proudového „píku“ je závislá na koncentraci, v ideálním případě je tato závislost lineární. [29]



Obrázek 3.2: Průběh potenciálu v čase (A) a proudová závislost na potenciálu elektrod (B) [30]

### 3.2.2 Diferenční pulsní voltametrie

Jedná se o jednu z nejcitlivějších metod voltametrie, jejíž pomocí lze stanovit koncentrace analytu o hodnotách cca  $10^{-8}$  mol/l. V případě zavedení akumulčního kroku před začátkem měření je možné detekovat i koncentrace až  $10^{-12}$  mol/l. Měřený signál (proud) má tvar „píku“ (viz obrázek 3.3B), jehož získání je dané superponováním malých pulsů konstantní velikosti na potenciál, který lineárně roste s časem. Vždy se měří rozdíl proudů před počátkem pulsu a na jeho konci (viz obrázek 3.3A). [31]

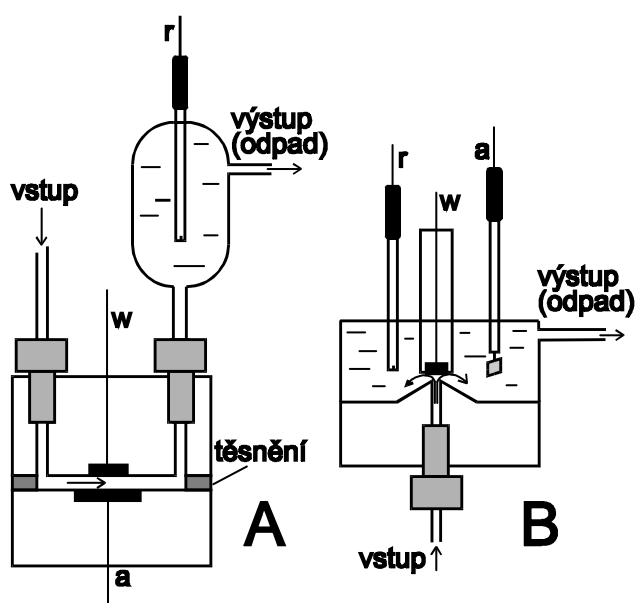


Obrázek 3.3: Průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu (A) a příklad výsledné proudové závislosti v DPV [32]

### 3.3 Amperometrie

Jedná se o metodu odvozenou od voltametrie (instrumentace je stejná jako u voltametrie), koncentrace analytu se stanovuje podle velikosti proudu tekoucího pracovní elektrodou. Na elektrodě je potenciál, který se s časem nemění. Hodnota potenciálu se volí obvykle takovým způsobem, aby pracovní elektrodou tekla limitní proud. Amperometrie se používá například pro detekci látek v proudících kapalinách nebo pro detekci plyných látek v plynném, případně kapalném prostředí. [25]

Pro detekci látek v proudících kapalinách se využívá například tenkovrstvé elektrody v průtokové cele (viz obrázek 3.2A) nebo tzv. „wall-jet“ elektrody. [32]



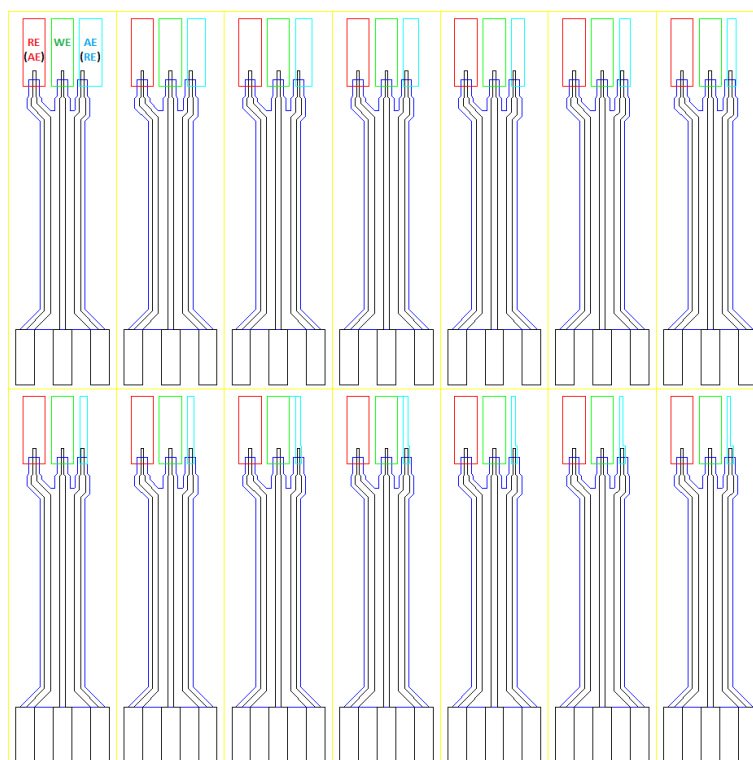
Obrázek 3.4: Uspořádání amperometrických detektorů (A = tenkovrstvá elektroda v průtokové cele; B = „wall-jet“ elektroda) [32]



## 4 Eperimentální část

Cílem experimentální části bylo zjistit závislost „píků“ (maximálních hodnot) katodického proudu ( $i_c$ ), anodického proudu ( $i_a$ ) a jim odpovídajících potenciálů ( $E_c$ ,  $E_a$ ) na velikosti povrchu referenční nebo pomocné elektrody a na základě získaných výsledků pak navrhnout z hlediska povrchu referenční a pomocné elektrody optimalizovaný tříelektrodivý systém.

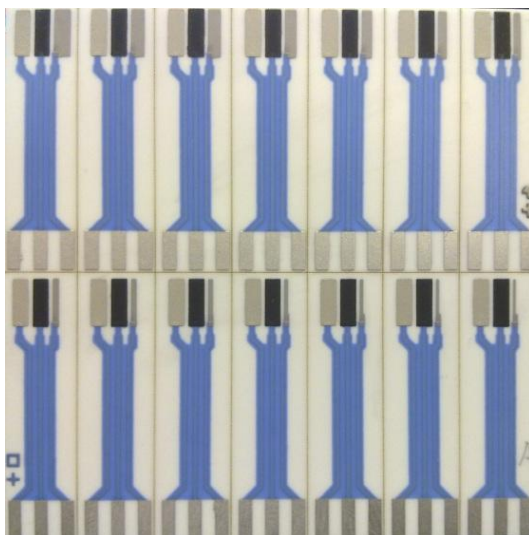
Bylo vyrobeno celkem dvacet substrátů. Na každém z nich bylo čtrnáct tříelektrodivých systémů (viz obrázek 4.1). Jedna sada (10 substrátů) byla vyrobena tak, že povrch dvou elektrod (pracovní = WE a pomocná = AE) byl konstantní o velikosti  $6,75 \text{ mm}^2$  a povrch elektrody referenční (RE) se měnil od velikosti  $1,125 \text{ mm}^2$  do  $6,750 \text{ mm}^2$  (14 různých velikostí). Druhá sada o deseti substrátech byla vyrobena analogicky, s tím, že namísto změny velikosti povrchu referenční elektrody byla měněna velikost povrchu elektrody pomocné.



Obrázek 4.1: Návrh tříelektrodivého systému v programu AutoCad

Pracovní elektroda byla vyrobena z uhlíkové TLV pasty od firmy DuPont (typ BQ221), referenční elektroda z Ag/AgCl pasty od firmy DuPont (typ 5870), pomocná elektroda

z platinové pasty od firmy ESL (typ 5545-G), přívody z Ag/Pd/Pt pasty od firmy ESL (typ 9562-G) a izolační vrstva byla vyrobena z dielektrické pasty od firmy ESL (typ 4917). Na obrázku 4.2 je zobrazen substrát se čtrnácti tříelektrodovými systémy.



Obrázek 4.2: Zhotovený substrát na základě návrhu z programu AutoCad

Roztok pro měření byl složen z 50mM ferrokyanidu draselného ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) a 50mM ferrikyanidu draselného ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) v 0,1M chloridu draselném (KCl) smíšených v poměru 1:1 s 0,1M KCl ve vodném roztoku, pH 0,1M KCl bylo pomocí 100% koncentrované kyseliny chlorovodíkové (HCl) upraveno na hodnotu 2. Výsledná koncentrace hexakvanoželeznatanu a hexakvanoželezitanu draselného byla 25 mmol/l.

Změřené hodnoty a závislosti byly získány pomocí programu PSTrace v2.3 a potenciostatu PalmSens (viz obrázek 4.3).



Obrázek 4.3: Notebook s programem PSTrace v2.3 připojený k potenciostatu PalmSens [33]

Pro měření bylo využito metody cyklické voltametrie (CV). Dopředný chod byl nastaven od -0,2 V do 0,81 V a zpětný chod od 0,81 V do -0,2 V. Měření probíhalo při měnící se hodnotě parametru scan rate (0,01 V/s; 0,02 V/s; 0,04 V/s; 0,08 V/s; 0,16 V/s a 0,32 V/s), to znamená, že s každým tříelektrodovým systémem bylo provedeno šest měření.

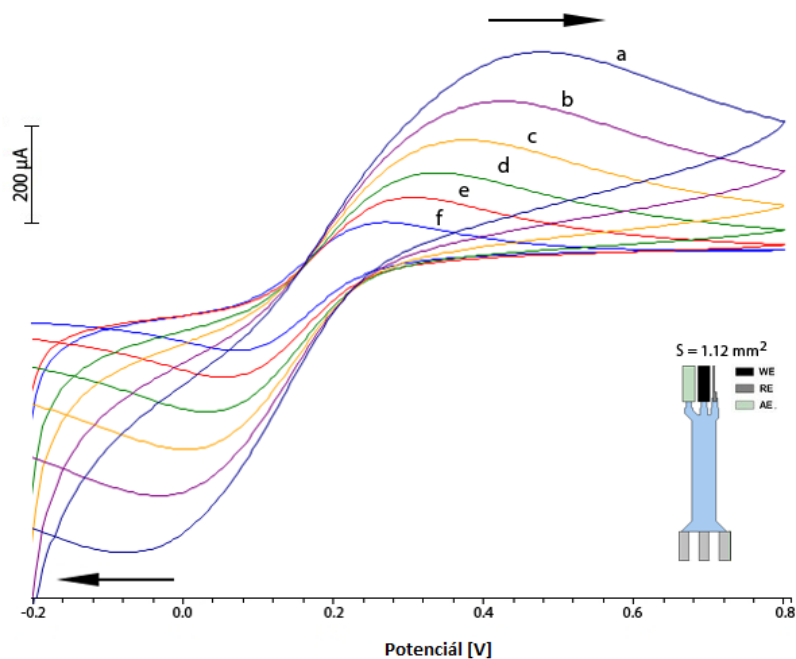
## 4.1 Změna povrchu referenční elektrody

### 4.1.1 Zpracované hodnoty pro nejmenší povrch RE

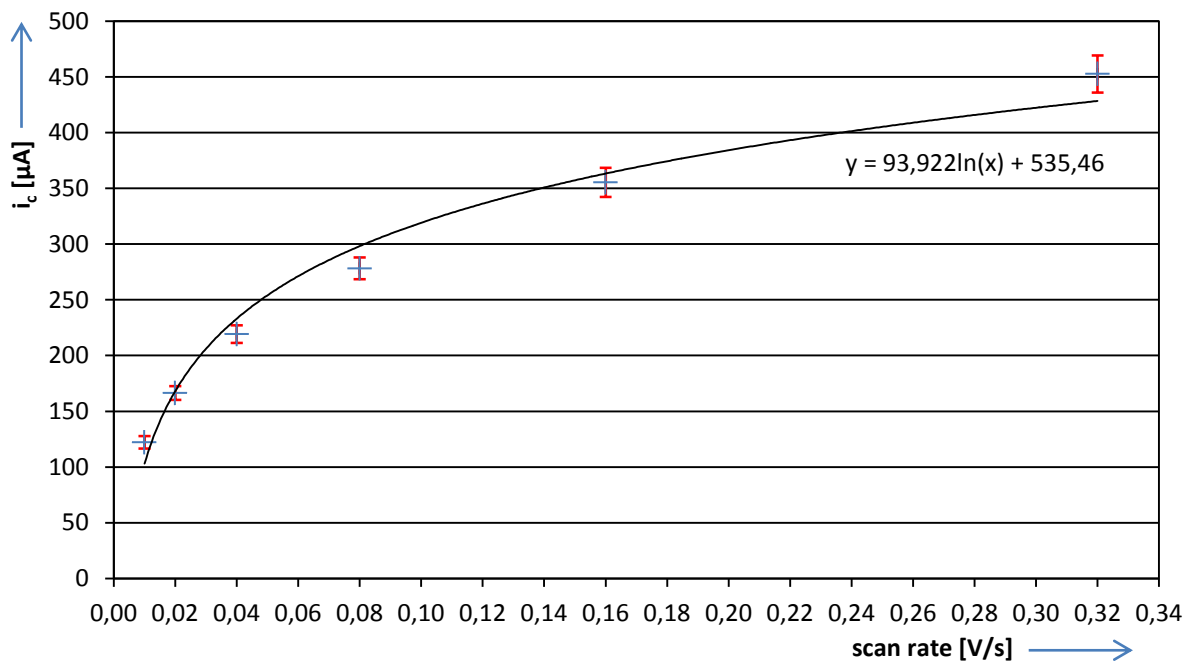
Povrch referenční elektrody nemusí mít teoreticky tak velký povrch, jako má elektroda pracovní a pomocná z toho důvodu, že skrze ní neteče žádný proud. Proto jsou zde vybrány hodnoty „píků“ a jejich potenciálů (viz tabulka 4.1) pro nejmenší povrch referenční elektrody ( $S = 1,125 \text{ mm}^2$ ), jejichž závislost na parametru scan rate je patrná z obrázků 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 a 4.8.

Tabulka 4.1: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 10 sad tříelektrodevého systému pro konstrukci grafů z naměřených hodnot v závislosti na parametru scan rate

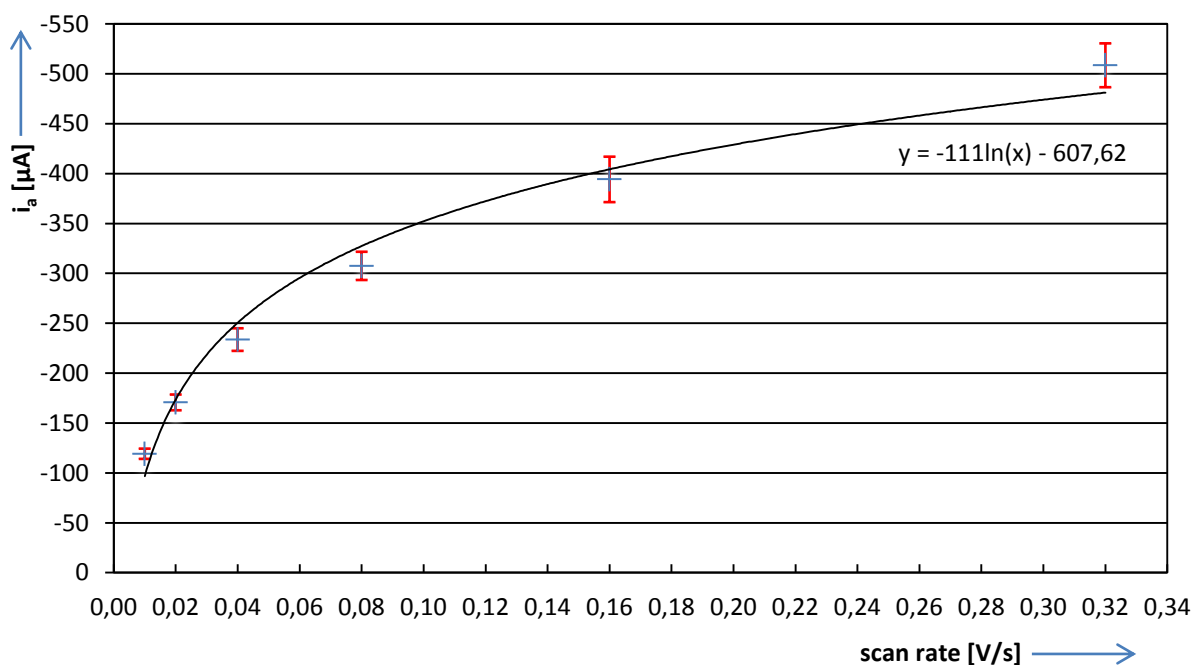
scan rate [V/s]	$i_c$ [ $\mu\text{A}$ ]		$E_c$ [V]		$i_a$ [ $\mu\text{A}$ ]		$E_a$ [V]	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
0,01 (f)	122,2	5,5	0,2902	0,0112	-119,1	5,1	0,0718	0,0091
0,02 (e)	166,3	6,1	0,3227	0,0148	-170,7	7,9	0,0542	0,0103
0,04 (d)	219,2	7,9	0,3613	0,0177	-233,6	11,3	0,0302	0,0110
0,08 (c)	278,2	9,7	0,4026	0,0168	-307,4	14,1	-0,0007	0,0115
0,16 (b)	355,4	13,2	0,4496	0,0156	-394,2	22,8	-0,0341	0,0149
0,32 (a)	452,7	16,8	0,4993	0,0149	-508,6	22,0	-0,0771	0,0174



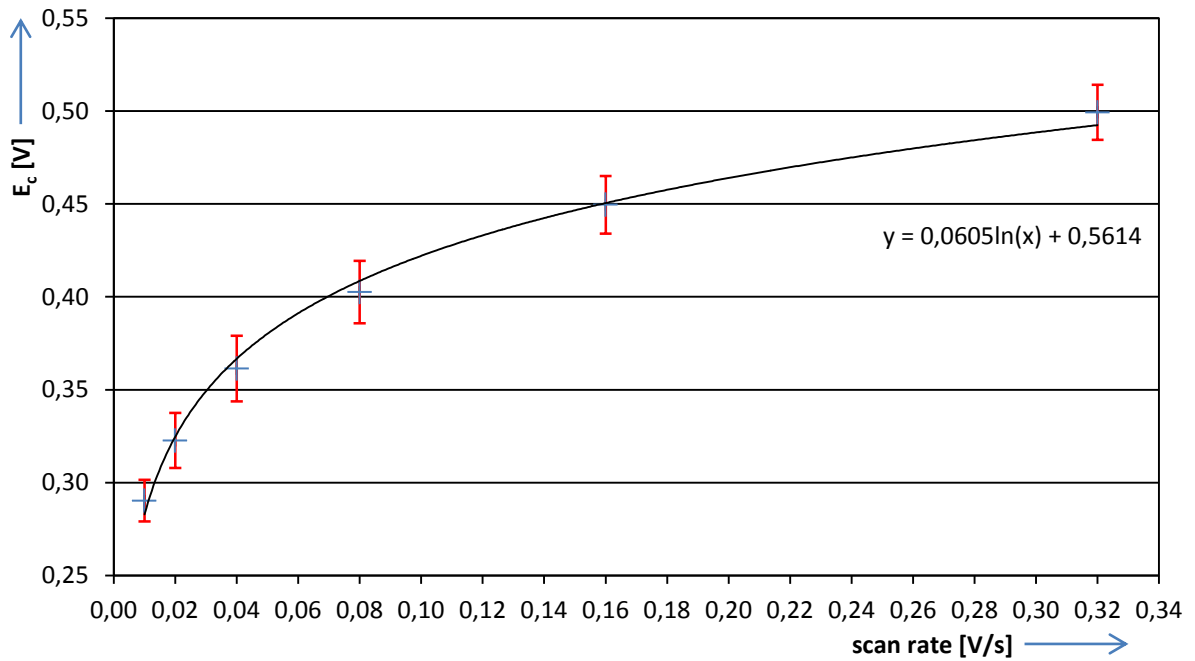
Obrázek 4.4: Graf z programu PSTrace - závislost průběhu CV na velikosti parametru scan rate



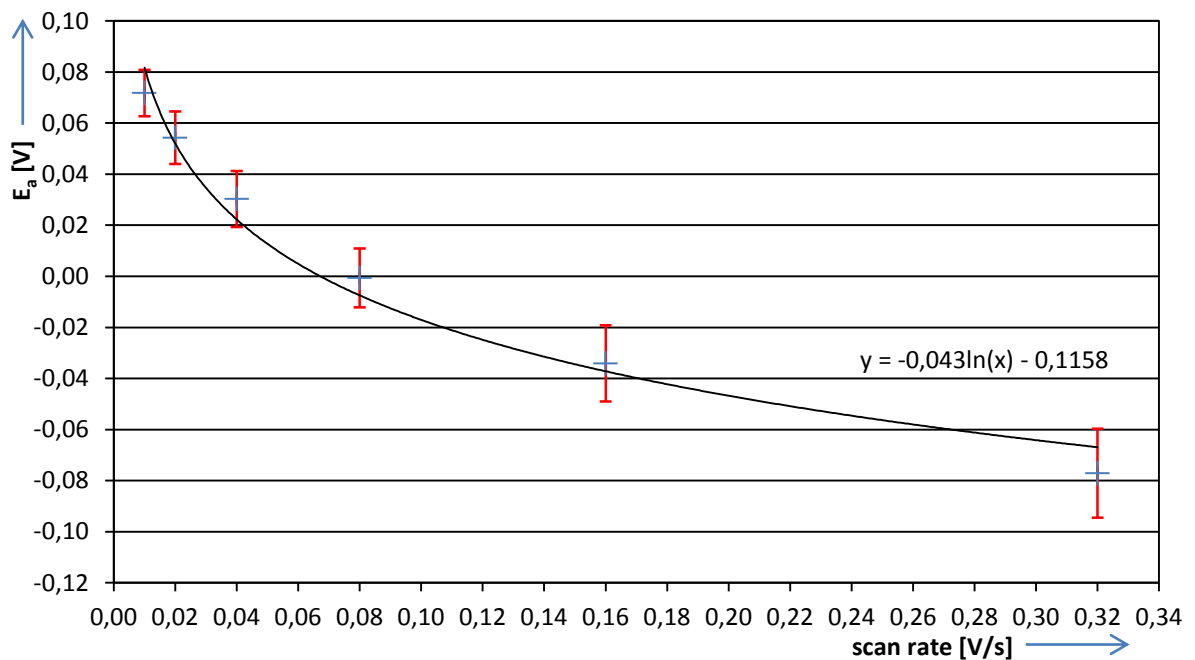
Obrázek 4.5: Graf závislosti píku katodického proudu na parametru scan rate



Obrázek 4.6: Graf závislosti píku anodického proudu na parametru scan rate



Obrázek 4.7: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na parametru scan rate



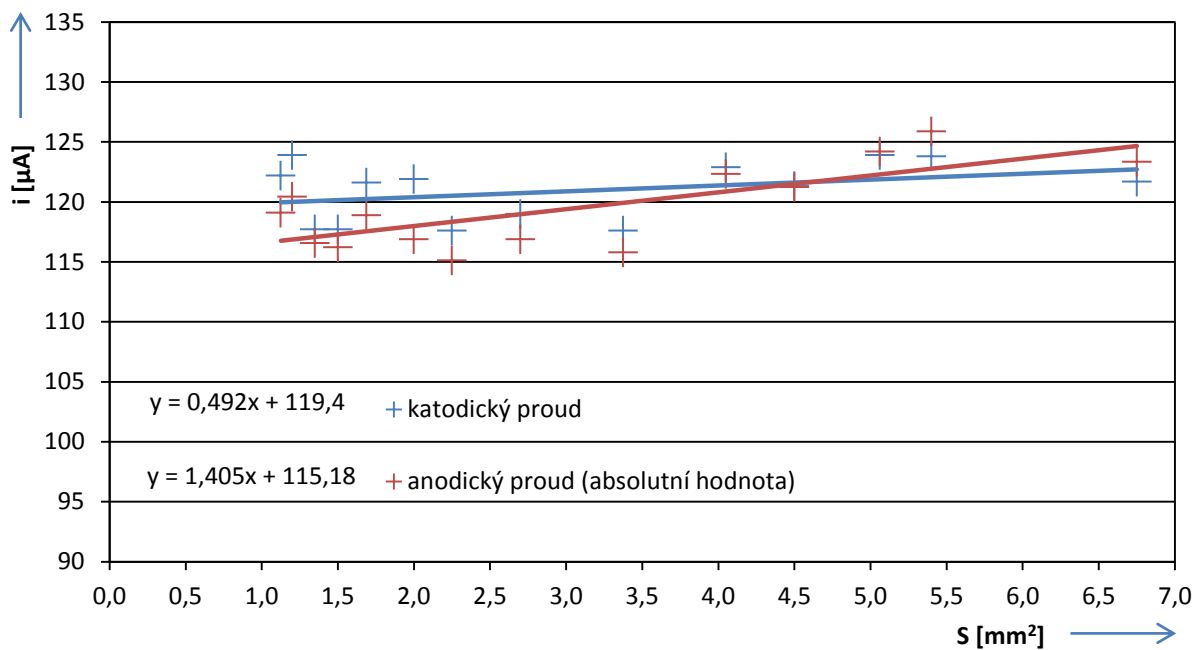
Obrázek 4.8: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na parametru scan rate

### 4.1.2 Zpracované hodnoty pro všechny velikosti povrchů RE

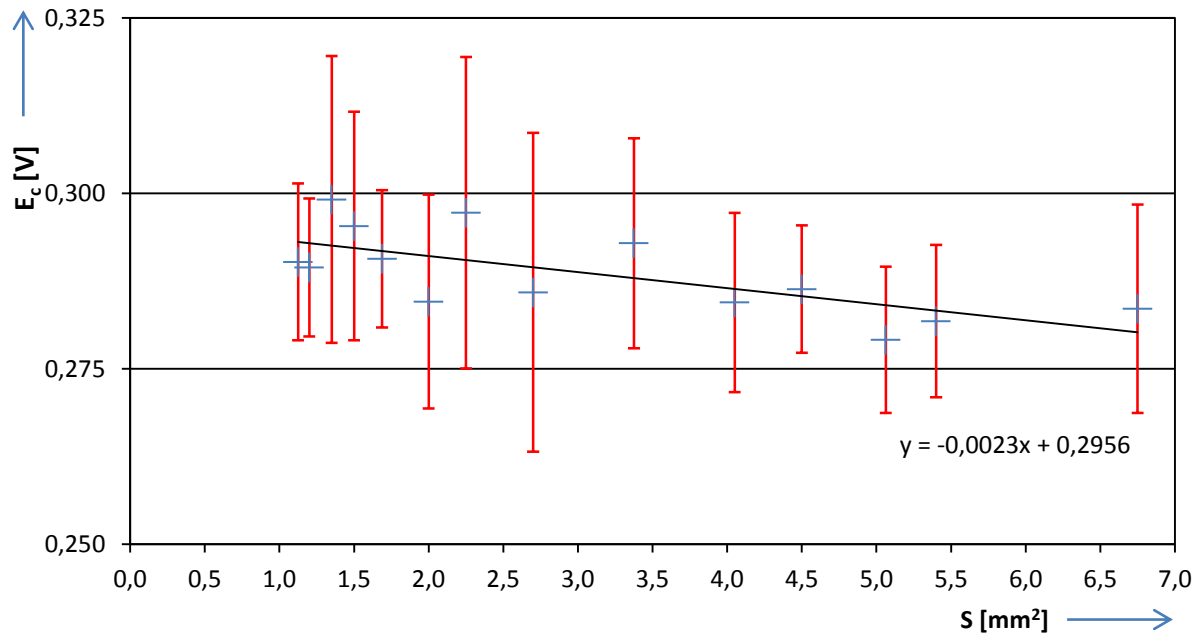
V tabulce 4.2 jsou zobrazeny průměrné hodnoty „píků“ a jejich potenciálů v závislosti na povrchu referenční elektrody a z nich jsou dále sestrojeny grafy (viz obrázky 4.9, 4.10 a 4.11), ve kterých je vyobrazena závislost „píků“ a jejich potenciálů na velikosti povrchu referenční elektrody. Z těchto hodnot je patrné, že velikost proudu tekoucího mezi pracovní a pomocnou elektrodou není ovlivněna velikostí povrchu referenční elektrody.

Tabulka 4.2: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky proudu a potenciálu elektrodového systému (SR = 10 mV/s) seřazené podle velikosti povrchu referenční elektrody

S [mm <sup>2</sup> ]	i <sub>c</sub> [μA]		E <sub>c</sub> [V]		i <sub>a</sub> [μA]		E <sub>a</sub> [V]	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
1,1250	122,2	5,5	0,2902	0,0112	-119,1	5,1	0,0718	0,0091
1,2000	123,9	6,4	0,2894	0,0098	-120,4	5,1	0,0793	0,0117
1,3500	117,7	10,6	0,2991	0,0204	-116,6	8,8	0,0711	0,0178
1,5000	117,7	9,4	0,2953	0,0163	-116,2	7,7	0,0740	0,0161
1,6875	121,6	6,8	0,2907	0,0098	-118,9	5,7	0,0787	0,0127
2,0000	121,9	7,8	0,2846	0,0152	-116,9	6,0	0,0768	0,0155
2,2500	117,6	9,4	0,2972	0,0222	-115,1	11,0	0,0766	0,0189
2,7000	119,0	11,1	0,2859	0,0227	-116,9	9,6	0,0774	0,0144
3,3750	117,6	10,1	0,2929	0,0150	-115,8	8,8	0,0776	0,0143
4,0500	122,9	6,5	0,2844	0,0128	-122,3	7,7	0,0828	0,0126
4,5000	121,3	6,4	0,2863	0,0091	-121,2	10,0	0,0841	0,0194
5,0625	123,9	6,4	0,2791	0,0104	-124,2	10,8	0,0867	0,0147
5,4000	123,8	9,1	0,2818	0,0108	-125,9	9,4	0,0894	0,0135
6,7500	121,7	9,6	0,2836	0,0149	-123,3	12,9	0,0905	0,0162

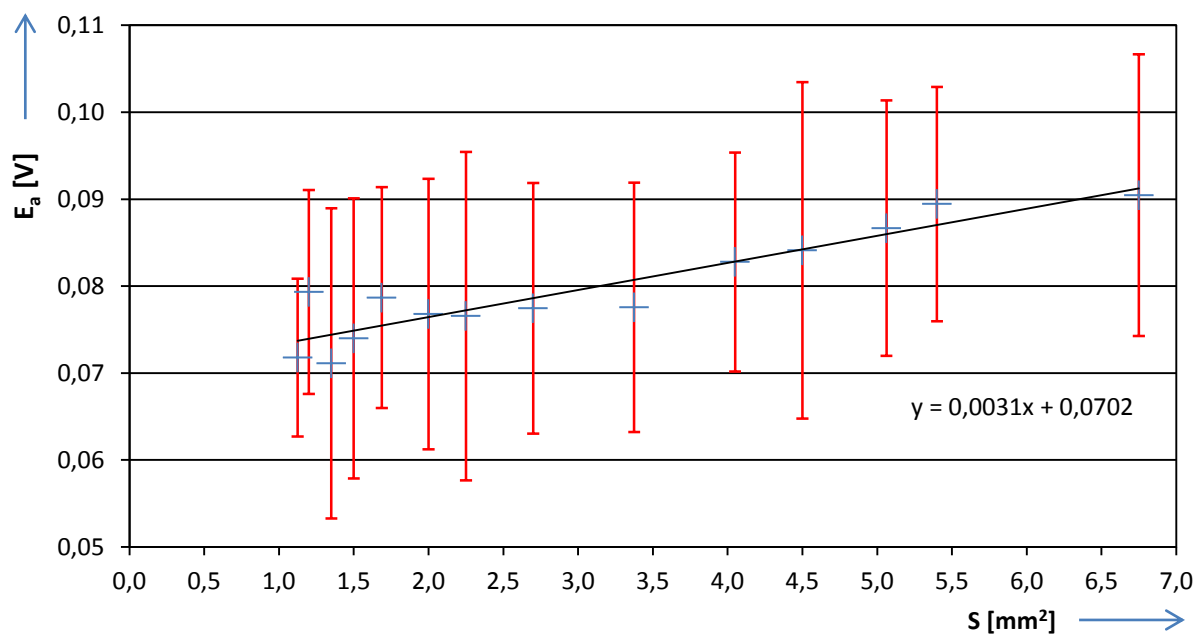


Obrázek 4.9: Graf závislosti píku katodického a anodického proudu



Obrázek 4.10: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na velikosti povrchu referenční elektrody – SR = 10 mV/s





Obrázek 4.11: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na velikosti povrchu referenční elektrody – SR = 10 mV/s

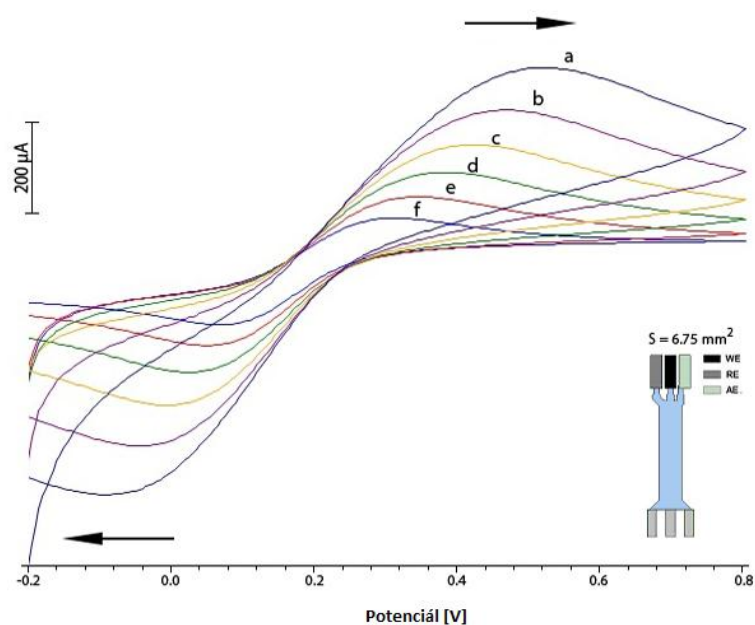
## 4.2 Změna povrchu pomocné elektrody

### 4.2.1 Zpracované hodnoty pro největší povrch AE

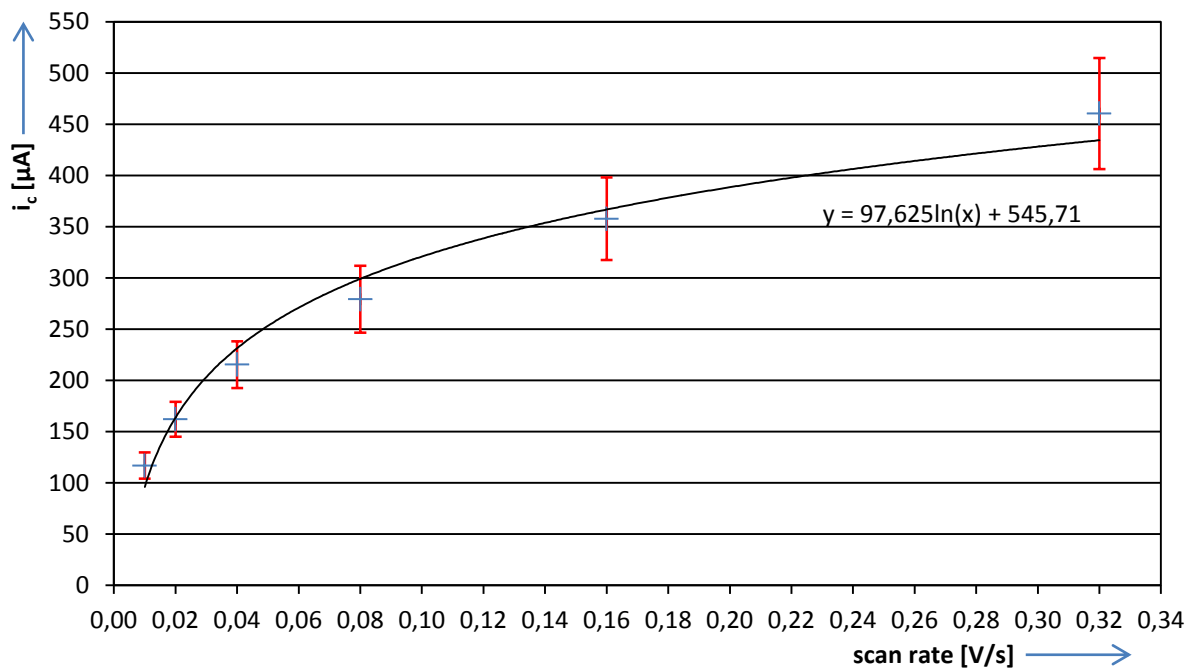
V této kapitole jsou uvedeny hodnoty „píků“ a jejich potenciálů v závislosti na měnícím se parametru scan rate (viz tabulka 4.3). Hodnoty jsou voleny pro největší povrch pomocné elektrody ( $S = 6,75 \text{ mm}^2$ ) z toho důvodu, že by teoreticky měla mít povrch minimálně tak velký, jako má elektroda pracovní. Z obrázku 4.12 je patrné, že se zvyšováním parametru scan rate dochází ke zvyšování proudové odezvy, dále jsou z obrázků 4.13, 4.14, 4.15 a 4.16 viditelné závislosti „píků“ a jejich potenciálů na změně parametru scan rate.

Tabulka 4.3: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 10 sad tříelektrodeového systému pro konstrukci grafů z naměřených hodnot v závislosti na parametru scan rate

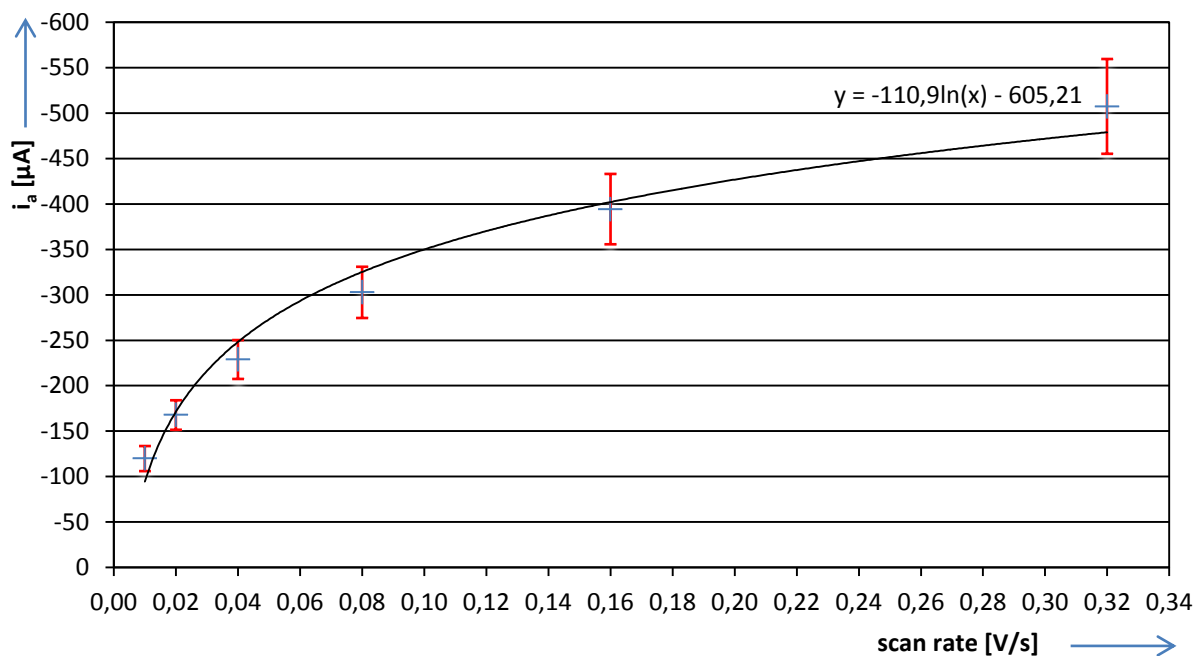
scan rate [V/s]	$i_c$ [ $\mu\text{A}$ ]		$E_c$ [V]		$i_a$ [ $\mu\text{A}$ ]		$E_a$ [V]	
	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$	$\mu$	$\sigma$
0,01 (f)	116,9	12,9	0,2934	0,0216	-119,9	13,9	0,0807	0,0262
0,02 (e)	162,1	17,0	0,3269	0,0293	-167,8	16,3	0,0625	0,0244
0,04 (d)	215,4	22,7	0,3616	0,0353	-228,9	21,5	0,0404	0,0263
0,08 (c)	279,2	32,6	0,4007	0,0393	-302,7	28,2	0,0130	0,0279
0,16 (b)	357,8	40,3	0,4451	0,0448	-394,2	38,6	-0,0203	0,0309
0,32 (a)	460,4	54,2	0,4882	0,0468	-507,2	52,1	-0,0612	0,0337



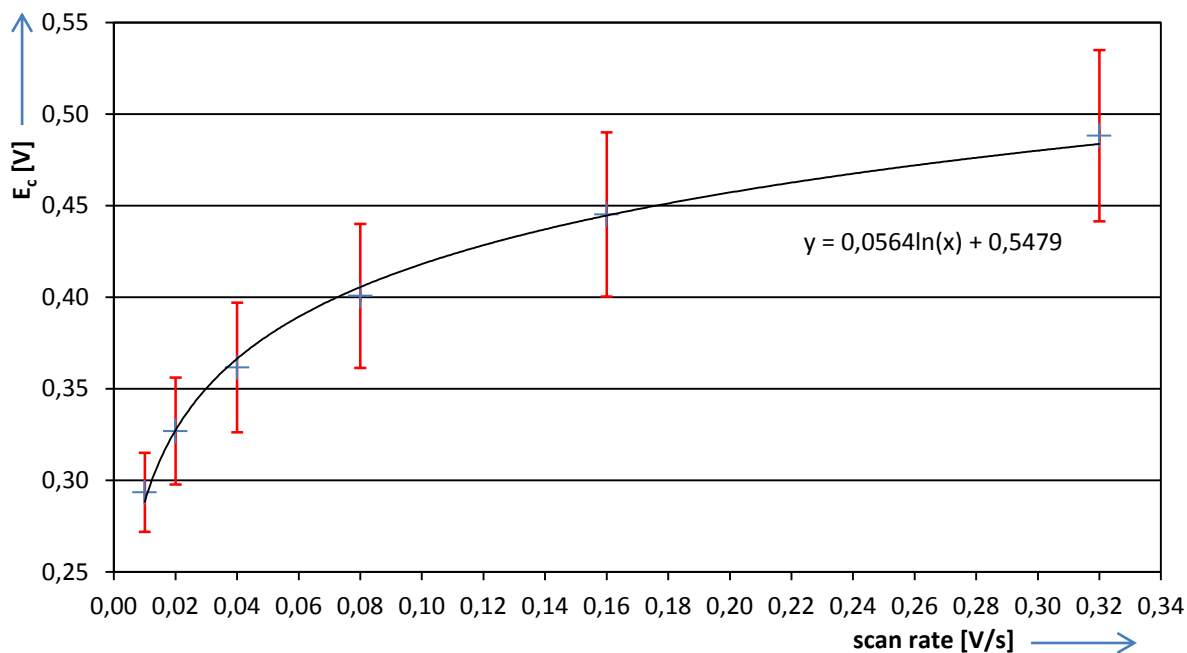
Obrázek 4.12: Graf z programu PSTrace - závislost průběhu CV na velikosti parametru scan rate



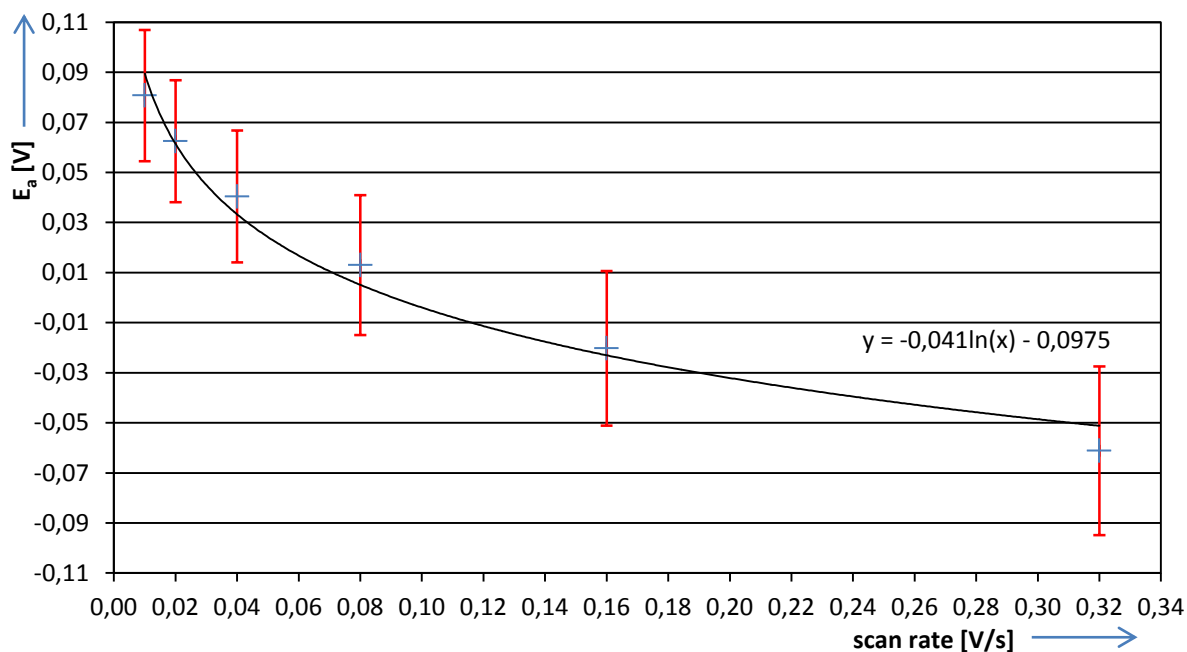
Obrázek 4.13: Graf závislosti píku katodického proudu na parametru scan rate



Obrázek 4.14: Graf závislosti píku anodického proudu na parametru scan rate



Obrázek 4.15: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na parametru scan rate



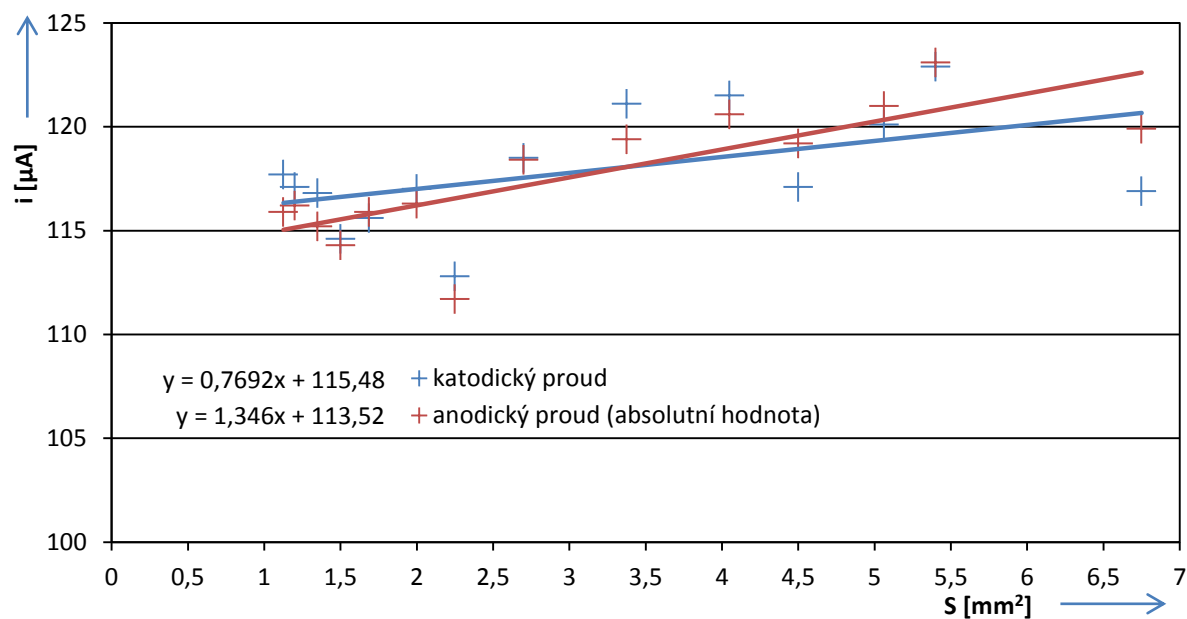
Obrázek 4.16: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na parametru scan rate

## 4.2.2 Zpracované hodnoty pro všechny velikosti povrchů AE

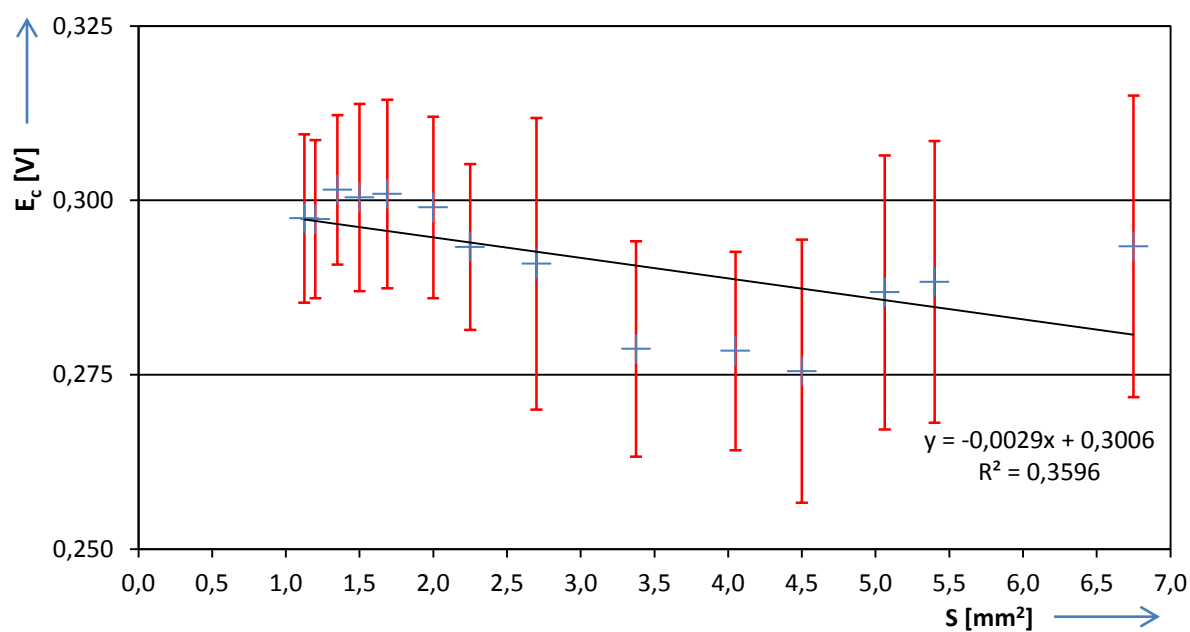
V tabulce 4.4 jsou zobrazeny průměrné hodnoty „píků“ a jejich potenciálů v závislosti na povrchu pomocné elektrody, na jejichž základě jsou sestrojeny grafy (viz obrázky 4.17, 4.18, a 4.19) se závislostmi „píků“ a jejich potenciálů na měnícím se povrchu pomocné elektrody. Z těchto hodnot je patrná mírná závislost proudu, který protéká mezi pomocnou a pracovní elektrodou, na velikosti povrchu pomocné elektrody.

Tabulka 4.4: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky proudu a potenciálu elektrodového systému (SR = 10 mV/s) seřazené podle velikosti povrchu pomocné elektrody

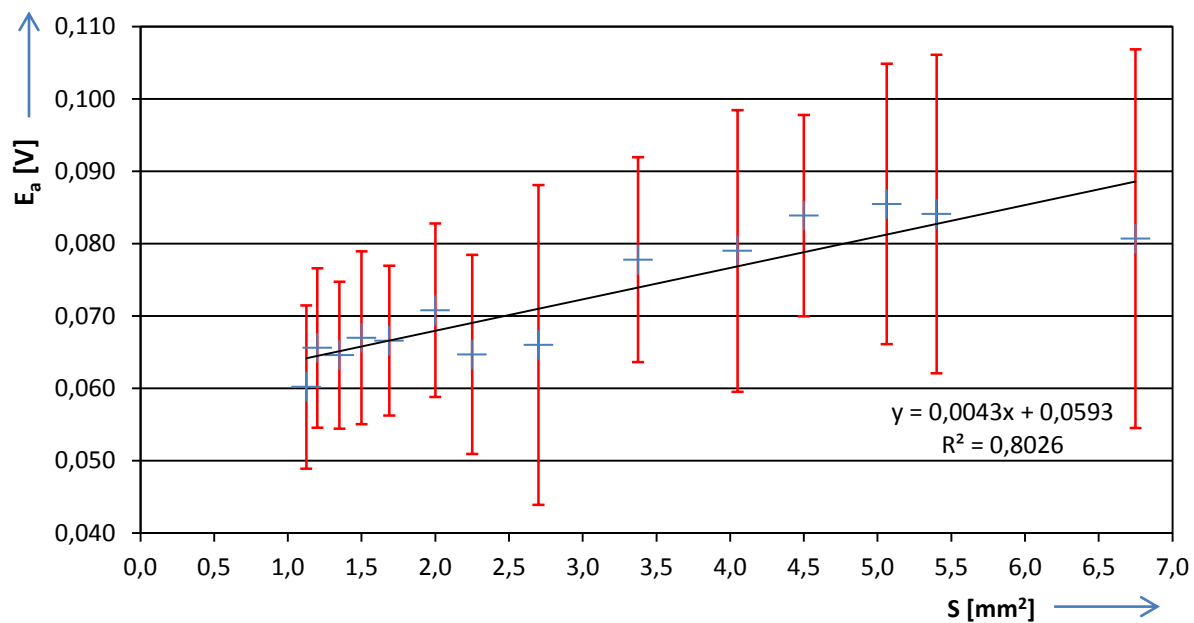
S [mm <sup>2</sup> ]	i <sub>c</sub> [μA]		E <sub>c</sub> [V]		i <sub>a</sub> [μA]		E <sub>a</sub> [V]	
	μ	σ	μ	σ	μ	σ	μ	σ
1,1250	117,7	4,7	0,2974	0,0121	-115,9	4,0	0,0602	0,0113
1,2000	117,1	6,2	0,2973	0,0113	-116,2	4,2	0,0656	0,0110
1,3500	116,8	5,1	0,3015	0,0107	-115,2	3,8	0,0646	0,0102
1,5000	114,6	3,6	0,3004	0,0134	-114,3	3,5	0,0670	0,0119
1,6875	115,6	5,6	0,3009	0,0135	-115,9	4,0	0,0666	0,0104
2,0000	117,0	7,1	0,2990	0,0130	-116,3	5,3	0,0708	0,0120
2,2500	112,8	4,2	0,2933	0,0119	-111,7	3,8	0,0647	0,0138
2,7000	118,5	8,4	0,2909	0,0209	-118,4	7,0	0,0660	0,0221
3,3750	121,1	10,7	0,2787	0,0154	-119,4	9,5	0,0778	0,0142
4,0500	121,5	8,8	0,2784	0,0142	-120,6	9,5	0,0790	0,0195
4,5000	117,1	6,9	0,2755	0,0189	-119,2	6,9	0,0839	0,0139
5,0625	120,1	12,8	0,2868	0,0196	-121,0	12,6	0,0855	0,0194
5,4000	122,9	12,9	0,2883	0,0202	-123,1	12,8	0,0841	0,0220
6,7500	116,9	12,9	0,2934	0,0216	-119,9	13,9	0,0807	0,0262



Obrázek 4.17: Graf závislosti píku katodického a anodického proudu na velikosti povrchu pracovní elektrody – SR = 10 mV/s



Obrázek 4.18: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na velikosti povrchu pomocné elektrody – SR = 10 mV/s

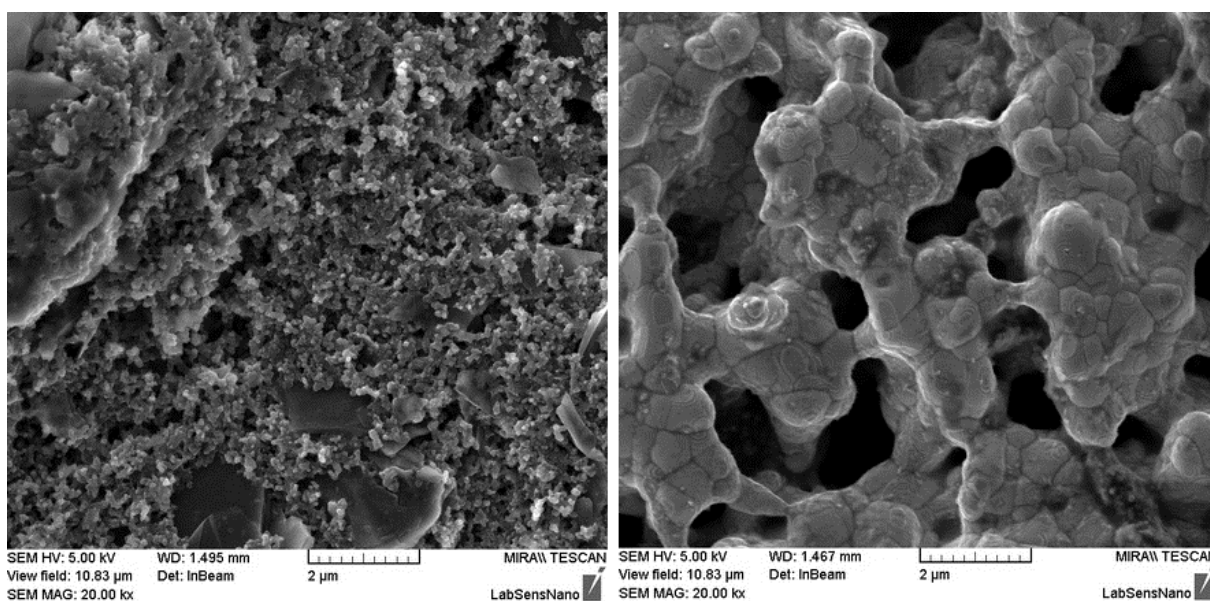


Obrázek 4.19: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na velikosti povrchu pomocné elektrody – SR = 10 mV/s

### 4.3 Ověření povrchu pomocné elektrody

V praxi se skutečný aktivní povrch reálné elektrody obvykle liší od navrhovaného, protože při výrobě není zaručena jeho absolutní rovinnost. Právě tyto nerovnosti dané zrnitostí a porézností materiálu pak způsobují, že reálná aktivní plocha má oproti návrhu větší povrch.

Morfologie povrchu vyrobených elektrod byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (Tescan LMU MIRA II). Na obrázku 4.20 je snímek pracovní a pomocné elektrody při zvětšení 20 000. Ze struktury pracovní elektrody uvedené na obrázku 4.20 (vlevo) je zřejmé, že povrch pracovní elektrody je pokryt nehomogenní vrstvou částic uhlíku tvořenou porézní strukturou s malými krystalky. Tato morfologie zajišťuje to, že aktivní plocha elektrody je větší než navrhovaná, což bylo potvrzeno měřením a následným výpočtem pomocí Randles-Sevcikovy rovnice (viz kapitola 2.3.3 - rovnice 2.3), ze které je patrné, že aktivní povrch elektrody je přímo úměrný velikosti proudu protékajícího elektrodou. Reálná aktivní plocha pracovní elektrody tak byla stanovena na  $7,54 \text{ mm}^2$ . Ze struktury pracovní elektrody by bylo možné očekávat ještě větší aktivní plochu, ale reálná plocha polymerních past je nepříznivě ovlivněna polymerní složkou pasty, která u polymerních past tvoří 40–70 váhových % (u této pasty asi 65 %). Struktura pomocné elektrody uvedené na obrázku 4.20 (vpravo) je rovněž porézní a je tvořená natavenými zrny platiny o průměru  $1 \mu\text{m}$ . Tato struktura rovněž způsobuje zvětšení reálné aktivní plochy pomocné elektrody.



Obrázek 4.20: Struktura pracovní elektrody (vlevo) vyrobené z tlustovrstvé uhlíkové pasty BQ221 a struktura pomocné elektrody (vpravo) vyrobené z tlustovrstvé platinové pasty ESL 5545 [34]



Experiment pro stanovení reálné plochy elektrod byl proveden na třech tříelektrodových senzorech od každé navržené velikosti. V tomto případě byla pracovní elektroda zapojena jako elektroda pomocná a elektroda pomocná jako pracovní. Pro vyšší přesnost byla použita minimální možná rychlost měření (10 mV/s). Navrhovaný a reálný aktivní povrch stanovený pomocí Randles-Sevcikovy rovnice je uveden v tabulkách 4.5 a 4.6 a vykreslen v grafu na obrázku 4.21.

Pro výpočet podle Randles-Sevcikovy rovnice byly použity tyto konstanty:

$$n = 1,$$

$$T = 298,15 \text{ K},$$

$$F = 96485,3365 \text{ C.mol}^{-1},$$

$$D_C = 7,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$D_A = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$C = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3},$$

$$v = 0,01 \text{ V.s}^{-1},$$

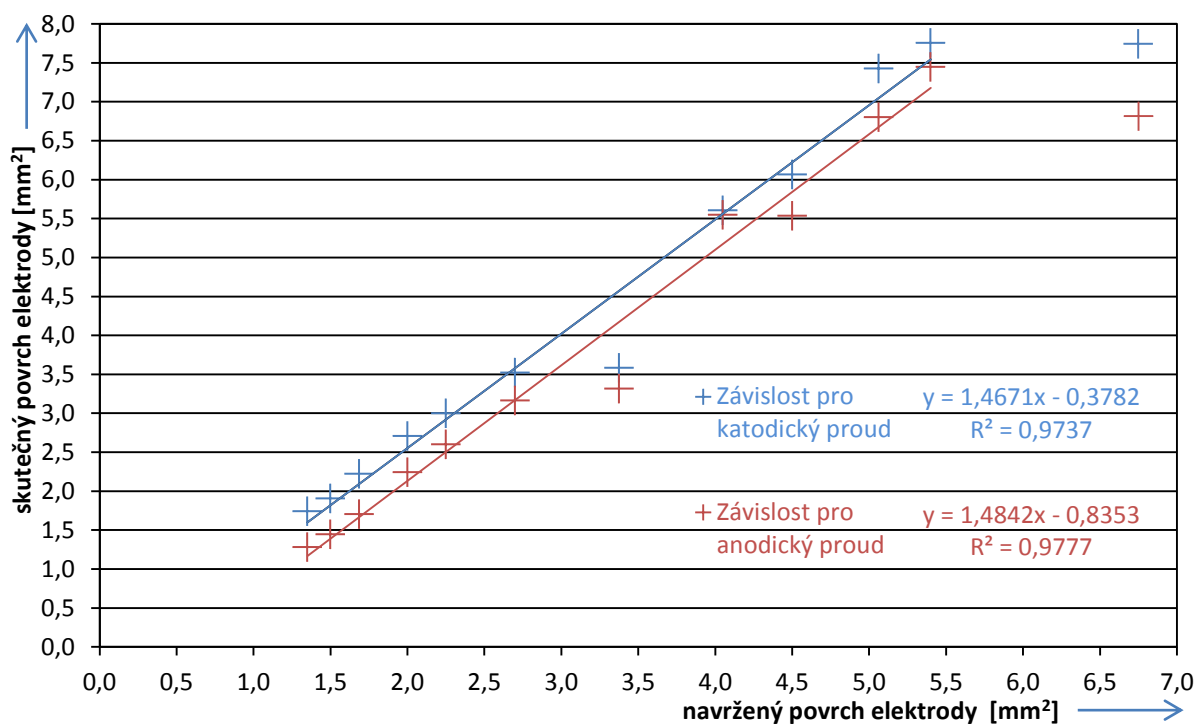
$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Tabulka 4.5: Vypočítané hodnoty reálné aktivní plochy z naměřených hodnot katodického proudu

Navržená plocha [mm <sup>2</sup> ]	Katodický proud [μA]	Změřená plocha [mm <sup>2</sup> ]	Rozdíl plochy [%]
6,75	203,00	7,74	14,70
5,40	203,33	7,76	43,61
5,06	194,67	7,42	46,66
4,50	159,00	6,06	34,76
4,05	147,00	5,61	38,43
3,38	94,00	3,59	6,23
2,70	92,33	3,52	30,43
2,25	78,67	3,00	33,35
2,00	71,00	2,71	35,40
1,69	58,33	2,22	31,84
1,50	50,00	1,91	27,13
1,35	45,67	1,74	29,02

Tabulka 4.6: Vypočtené hodnoty reálné aktivní plochy z naměřených hodnot anodického proudu

Navržená plocha [mm <sup>2</sup> ]	Anodický proud [μA]	Změřená plocha [mm <sup>2</sup> ]	Rozdíl plochy [%]
6,75	-165,00	6,81	0,94
5,40	-180,33	7,45	37,91
5,06	-164,67	6,80	34,32
4,50	-134,00	5,53	22,97
4,05	-134,33	5,55	36,97
3,38	-80,33	3,32	-1,71
2,70	-76,67	3,17	17,26
2,25	-63,00	2,60	15,63
2,00	-54,33	2,24	12,19
1,69	-41,33	1,71	1,15
1,50	-35,00	1,45	-3,64
1,35	-31,00	1,28	-5,17



Obrázek 4.21: Závislost reálné aktivní plochy pomocné elektrody na navrhované ploše

## 4.4 Shrnutí výsledků

Z tabulek a grafů uvedených v kapitolách 4.1.1 a 4.2.1 je patrná logaritmická závislost proudů a potenciálu na velikosti parametru scan rate (viz obrázky 4.4 – 4.8 a 4.12 – 4.16 a tabulky 4.1 a 4.3). V případě katodického proudu a jeho potenciálu dochází ke zvyšování hodnot v závislosti na rostoucím parametru scan rate, naopak je tomu u anodického proudu a jeho potenciálu. Krom toho se s rostoucím parametrem scan rate zhoršuje přesnost měření. Například u hodnoty katodického proudu, kde je konstantní velikost elektrody pracovní a referenční (velikost pomocné elektrody je  $6,75 \text{ mm}^2$ ) při  $SR = 10 \text{ mV/s}$  nabývá směrodatná odchylka hodnotu  $12,9 \text{ } \mu\text{A}$ , zatímco při  $SR = 320 \text{ mV/s}$  dosahuje hodnoty  $54,2 \text{ } \mu\text{A}$ . V uspořádání kde se mění velikost elektrody referenční (velikost elektrody  $1,125 \text{ mm}^2$ ) jsou hodnoty podstatně nižší, což je způsobeno rozdílnou velikostí elektrody (vyšší hodnoty směrodatné odchylky jsou způsobeny větším povrchem elektrody), pro  $SR = 10 \text{ mV/s}$  je směrodatná odchylka rovna  $5,5 \text{ } \mu\text{A}$  a pro  $SR = 10 \text{ mV/s}$  směrodatná odchylka dosahuje hodnoty pouze  $16,8 \text{ } \mu\text{A}$ .

V kapitole 4.1.2 jsou shrnuty výsledky pro všechny velikosti povrchu referenční elektrody (obrázky 4.9 – 4.11 a tabulka 4.2). Vzhledem k přesnosti naměřených hodnot jsou voleny hodnoty pro velikost parametru  $SR$  rovnou  $10 \text{ mV/s}$ . Z grafu proudové odezvy na velikosti povrchu referenční elektrody (viz obr. 4.9) vyplývá, že proud tekoucí tříelektrodovým systémem není téměř ovlivněn velikostí referenční elektrody a proložená přímka má směrnici blízká nule. V ideálním případě by tato přímka měla být rovnoběžná s osou  $x$ , jelikož proud teče mezi elektrodou pracovní a pomocnou, tudíž by hodnoty neměly být ovlivněny velikostí elektrody referenční.

Kapitola 4.2.2 zahrnuje výsledky a grafy vytvořené analogicky (obrázky 4.17 – 4.19 a tabulka 4.4), jako je tomu v kapitole 4.1.2, za stejných podmínek s tím rozdílem, že je zde měněn povrch elektrody pomocné. Z průběhu získané proudové odezvy v závislosti na povrchu elektrody je zřejmá závislost proudu na velikosti povrchu. Proud tekoucí mezi elektrodou pracovní a pomocnou roste v závislosti na jejich povrchu. Tato závislost je při zvolené koncentraci zanedbatelná.

V poslední kapitole praktické části (kapitola 4.3) je experimentálně ověřen skutečný povrch natisknuté pomocné platinové elektrody. Z naměřených hodnot vyplývá, že aktivní povrch této elektrody je podle původního předpokladu větší než navrhovaný (viz tabulka 4.5 a 4.6). Z uvedené grafické závislosti (obrázek 4.21) je zřejmé, že k největší změně velikosti

aktivního povrchu elektrody vůči navrhovanému povrchu došlo u elektrod s větší plochou. Největší odchylka byla zjištěna pro elektrodu s navrženým povrchem  $5,4 \text{ mm}^2$ , kde byl experimentálně určen povrch z katodického proudu na  $7,76 \text{ mm}^2$  a z anodického proudu na  $7,45 \text{ mm}^2$ . Naopak je patrné, že pro elektrody s menším navrženým povrchem není odchylka nikterak významná. Rozdíly ve velikosti povrchu oproti navrhované ploše jsou dány porozitou povrchu použité platinové pasty, jak vyplývá z analýzy uvedené na obrázku 4.20. Odchylka od lineárního průběhu u největší plochy elektrody je pravděpodobně způsobena chybou měření.

## Závěr

Cílem práce bylo prostudování technologie tlustých vrstev a elektroanalytických metod pro detekci látek v roztocích (zejména cyklickou voltametrii) a navrhnout optimalizaci tříelektrodevého elektrochemického senzoru.

Pomocí metody cyklické voltametrie bylo proměřeno celkem 280 tříelektrodeových elektrochemických senzorů pro 6 různých hodnot parametru scan rate. Na základě naměřených hodnot byly vytvořeny tabulky a průběhy, ze kterých je odvozena idea, pro optimalizování elektrochemického senzoru.

Optimalizovaný tříelektrodeový systém by měl mít na základě zjištěných výsledků malou plochu elektrody referenční (cca  $1,2 \text{ mm}^2$ ), naopak aktivní plocha elektrody pomocné by měla být co největší, alespoň tak velká, jako je aktivní plocha elektrody pracovní.

Při realizaci tříelektrodeového systému by bylo vhodné vzít v úvahu fakt, že reálný aktivní povrch pomocné elektrody vyrobené z tlustovrstvé platinové pasty může být až o 40% větší než je velikost navrhnuté plochy, což způsobí úsporu materiálu při realizaci a zmenšení rozměrů při miniaturizaci tříelektrodeového systému.

## Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Substráty z korundové keramiky [3] .....	8
Obrázek 1.2: Tlustovrstvé pasty od firmy ESL [7] .....	11
Obrázek 1.3: Průběh nanášení pasty přes síto pomocí stěrky [1] .....	12
Obrázek 1.4: Graf závislosti výpalu TLV cermetové pasty na čase [1] .....	12
Obrázek 2.1: Redoxní systém [14] .....	15
Obrázek 2.2: Iontově selektivní elektroda od firmy Metrohm [17] .....	16
Obrázek 2.3: Dvouelektrodové uspořádání [18] .....	17
Obrázek 2.4: Tříelektrodové uspořádání [18] .....	18
Obrázek 2.5: Pracovní elektroda od firmy Metrohm [22] .....	19
Obrázek 2.6: Referenční elektroda od firmy Metrohm [23] .....	19
Obrázek 2.7: Pomocná platinová elektroda od firmy Metrohm [24] .....	20
Obrázek 3.1: Polarografické vlny (polarogram) a schéma zapojení polarografu [27] .....	21
Obrázek 3.2: Průběh potenciálu v čase (A) a proudová závislost na potenciálu elektrod (B) [30] .....	23
Obrázek 3.3: Průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu (A) a příklad výsledné proudové závislosti v DPV [32] .....	23
Obrázek 3.4: Uspořádání amperometrických detektorů (A = tenkovrstvá elektroda v průtokové cele; B = „wall-jet“ elektroda) [32] .....	24
Obrázek 4.1: Návrh tříelektrodového systému v programu AutoCad .....	25
Obrázek 4.2: Zhotovený substrát na základě návrhu z programu AutoCad .....	26
Obrázek 4.3: Notebook s programem PSTrace v2.3 připojený k potenciostatu PalmSens [33] .....	26
Obrázek 4.4: Graf z programu PSTrace - závislost průběhu CV na velikosti parametru scan rate .....	28
Obrázek 4.5: Graf závislosti píku katodického proudu na parametru scan rate .....	29
Obrázek 4.6: Graf závislosti píku anodického proudu na parametru scan rate .....	29
Obrázek 4.7: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na parametru scan rate .....	30
Obrázek 4.8: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na parametru scan rate .....	30
Obrázek 4.9: Graf závislosti píku katodického a anodického proudu .....	32
Obrázek 4.10: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na velikosti povrchu referenční elektrody – SR = 10 mV/s .....	32
Obrázek 4.11: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na velikosti povrchu referenční elektrody – SR = 10 mV/s .....	33
Obrázek 4.12: Graf z programu PSTrace - závislost průběhu CV na velikosti parametru scan rate .....	34

Obrázek 4.13: Graf závislosti píku katodického proudu na parametru scan rate .....	35
Obrázek 4.14: Graf závislosti píku anodického proudu na parametru scan rate .....	35
Obrázek 4.15: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na parametru scan rate .....	36
Obrázek 4.16: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na parametru scan rate .....	36
Obrázek 4.17: Graf závislosti píku katodického a anodického proudu na velikosti povrchu pracovní elektrody – SR = 10 mV/s.....	38
Obrázek 4.18: Graf závislosti potenciálu (píku katodického proudu) na velikosti povrchu pomocné elektrody – SR = 10 mV/s.....	38
Obrázek 4.19: Graf závislosti potenciálu (píku anodického proudu) na velikosti povrchu pomocné elektrody – SR = 10 mV/s.....	39
Obrázek 4.20: Struktura pracovní elektrody (vlevo) vyrobené z tlustovrstvé uhlíkové pasty BQ221 a struktura pomocné elektrody (vpravo) vyrobené z tlustovrstvé platinové pasty ESL 5545 [34].....	40
Obrázek 4.21: Závislost reálné aktivní plochy pomocné elektrody na navrhované ploše .....	42

## Seznam tabulek

Tabulka 4.1: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 10 sad tříelektrodevého systému pro konstrukci grafů z naměřených hodnot v závislosti na parametru scan rate.....	28
Tabulka 4.2: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky proudu a potenciálu elektrodevého systému (SR = 10 mV/s) seřazené podle velikosti povrchu referenční elektrody.....	31
Tabulka 4.3: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky z 10 sad tříelektrodevého systému pro konstrukci grafů z naměřených hodnot v závislosti na parametru scan rate.....	34
Tabulka 4.4: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky proudu a potenciálu elektrodevého systému (SR = 10 mV/s) seřazené podle velikosti povrchu pomocné elektrody .....	37
Tabulka 4.5: Vypočítané hodnoty reálné aktivní plochy z naměřených hodnot katodického proudu .	41
Tabulka 4.6: Vypočtené hodnoty reálné aktivní plochy z naměřených hodnot anodického proudu ...	42



## Použitá literatura

- [1] SZENDIUCH, Ivan, et al. *Mikroelektronika a technologie součástek*. Brno: NOVAPRESS, 2009. 190 s.
- [2] ŘEZNÍČEK, M., HEJÁTKOVÁ, E., BURŠÍK, M., *Laboratorní cvičení – realizace hybridního integrovaného obvodu* [online]. říjen 2011 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=147867>>.
- [3] Baltic Nordic. *Alumina Ceramic Substrate* [online]. 2011 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.balticnordic.com/alumina-ceramic-substrate2/supplier.html>>.
- [4] České vysoké učení technické. Fakulta elektrotechnická. Katedra elektrotechnologie. *Tlusté vrstvy – tisk, vytvrzení, měření* [online]. únor 2011 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na Internetu: <<http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf>>.
- [5] Electro-Science. *Cermet resistor 29XXX Series* [online]. 2011 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.electroscience.com/pdf/29XXX.pdf>>.
- [6] SZENDIUCH, Ivan. *Tlusté vrstvy* [online]. říjen 2009 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2009-BMTS-4-tluste-vrstvy.pdf>>.
- [7] Electro-Science. *Electro-Science Products* [online]. červenec 2011 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://electroscience.com/products.html>>.
- [8] THOMA, Patrik. Sítotiskové rámy a síťovina. *Svět tisku* [online]. srpen 2005 [cit. 28. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.svettisku.cz/buxus/generate\\_page.php?page\\_id=1717&](http://www.svettisku.cz/buxus/generate_page.php?page_id=1717&)>.
- [9] TARR, Martin. *Thick film technology* [online]. leden 2007 [cit. 29. října 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0255\\_tft/index.html](http://www.ami.ac.uk/courses/topics/0255_tft/index.html)>.
- [10] Internet-based Performance centered instruction. *Thick Film Materials and the Firing Process* [online]. listopad 2005 [cit. 29. října 2011]. Dostupné na Internetu: <[http://81.161.252.57/ipci/courses/thickfilm/index\\_28.htm](http://81.161.252.57/ipci/courses/thickfilm/index_28.htm)>.
- [11] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie*. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. 140 s. ISBN: 80-86369-06-4
- [12] MUDROCHOVÁ, Helena. *Elektrody* [online]. březen 2008 [cit. 15. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[www.sps-ul.cz/lib/exe/fetch.php/pro\\_studenty:elektrody.ppt](http://www.sps-ul.cz/lib/exe/fetch.php/pro_studenty:elektrody.ppt)>.
- [13] STRÁNSKÁ, Eva. *Redoxní děje* [online]. leden 2010 [cit. 15. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[www.gvi.cz/files/chemie/rd.pdf](http://www.gvi.cz/files/chemie/rd.pdf)>.
- [14] Chemierol. *Elektrolýza* [online]. listopad 2010 [cit. 28. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.chemierol.wz.cz/9%20elektrochemie%20elektrolyza%204.htm>>.

- [15] Masarykova univerzita. Fakulta přírodovědecká. Ústav chemie. *Elektrody* [online]. únor 2010 [cit. 20. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/elektrochem/elektrody.htm>>.
- [16] Masarykova univerzita. Fakulta přírodovědecká. Ústav chemie. *Membránový a kapalinový potenciál* [online]. únor 2010 [cit. 20. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/ZFCh/elektrochem/membrany.htm>>.
- [17] Metrohm. *Iontově Selektivní Elektrody (ISE)* [online]. 2011 [cit. 20. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.metrohm.cz/products/Metrohm/Elektrody\\_a\\_senzory/ISE\\_elektrody/index.html](http://www.metrohm.cz/products/Metrohm/Elektrody_a_senzory/ISE_elektrody/index.html)>.
- [18] CUPAL, Miroslav. *Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 56 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.
- [19] ŠTEFFAN, Pavel. *Potenciostat pro elektrochemické analýzy. EEICT*. [online]. Brno, 2003 [cit. 15. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2003/fsbornik/99-CD/02-Mgr/06-Microelectronics\\_and\\_Technology/14-steffan\\_pavel.pdf](http://www.feec.vutbr.cz/EEICT/2003/fsbornik/99-CD/02-Mgr/06-Microelectronics_and_Technology/14-steffan_pavel.pdf)>.
- [20] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTUHLÍK, K., *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5
- [21] SHIPWAY, Steve. *Randles-Sevcik equation* [online]. 2008 [cit. 24. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.calctool.org/CALC/chem/electrochem/cv1>>
- [22] Metrohm. *Les accessoires Metrhom* [online]. [cit. 24. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.metrohm.fr/accessoires/index\\_sst.php?requete=61241060&retour=VA-SolidstateWorking-Electrodes](http://www.metrohm.fr/accessoires/index_sst.php?requete=61241060&retour=VA-SolidstateWorking-Electrodes)>.
- [23] Metrohm. *Ag/AgCl Reference Electrode* [online]. listopad 2010 [cit. 24. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.metrohm.com/com/Produkte2/Electrodes/607.html?prdtName=60726100&prdtLang=en-US&prdtType=Sensor>>.
- [24] Metrohm. *Dělená Pt tyčová elektroda* [online]. listopad 2011 [cit. 25. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.metrohm.cz/products/Metrohm/Elektrody\\_a\\_senzory/Elektrody\\_pro\\_VA/6.0343.000\\_delena\\_Pt\\_tycova\\_elektroda.html](http://www.metrohm.cz/products/Metrohm/Elektrody_a_senzory/Elektrody_pro_VA/6.0343.000_delena_Pt_tycova_elektroda.html)>.
- [25] ŠÍMA, Jan. *Elektrochemické analytické metody* [online]. duben 2010 [cit. 28. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka\\_chemie/elektroa.htm](http://users.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektroa.htm)>.
- [26] Západočeská univerzita. Fakulta pedagogická. Katedra chemie. *Polarografie* [online]. říjen 2007 [cit. 28. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.kch.zcu.cz/cz/di/sks/01-POLAROGRAFIE.pdf>>.

- [27] CANOV, Michael. *Polarografie* [online]. únor 2010 [cit. 25. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/analchem/polar.htm>>.
- [28] LUDVÍK, Jiří. *Voltametrie* [online]. březen 2009 [cit. 26. listopad 2011]. Dostupné na Internetu: <<http://userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/Voltametrie.pdf>>.
- [29] Univerzita Palackého v Olomouci. Přírodovědecká fakulta. Katedra fyzikální chemie. *Cyklická voltametrie* [online]. září 2008 [cit. 26. listopad 2011]. Dostupné na Internetu: <[http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka\\_voltametrie.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf)>.
- [30] University of Cambridge. Department of Chemical Engineering and Biotechnology. *Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles* [online]. 2011 [cit. 26. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles.html>>.
- [31] MÜLLEROVÁ, Jana. *Elektrochemie* [online]. říjen 2007 [cit. 26. listopad 2011]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.fp.tul.cz/kch/fp/acs/elektrochemie.ppt>>.
- [32] OPEKAR, František. *Voltametrie a polarografie* [online]. březen 2011 [cit. 26. listopad 2011]. Dostupné na Internetu: <<http://web.natur.cuni.cz/~opekar/analchem/anchem13b.doc>>.
- [33] PalmSens. *PalmSens handheld potentiostat / galvanostat* [online]. listopad 2011 [cit. 5. prosinec 2011]. Dostupné na World Wide Web: <[http://www.palmsens.com/uploads/pics/palmsens\\_specs\\_page\\_01.png](http://www.palmsens.com/uploads/pics/palmsens_specs_page_01.png)>.
- [34] PRÁŠEK, J., TRNKOVÁ, L., GABLECH, I., et al. *Optimization of Planar Three-Electrode Systems for Redox System Detection*. International Journal of Electrochemical Science, 2012, roč. 7, č. 3, s. 1785-1801. ISSN: 1452- 3981