

EFFECT OF PLASMA OXIDATION OF CARBON WORKING ELECTRODE ON ITS ELECTROCHEMICAL RESPONSE

Lukáš Koporec

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xkopor00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Petra Majzlíková

E-mail: businova@feec.vutbr.cz

Abstract: Screen-printed electrochemical sensors are very perspective because they are much smaller than common electrodes used in electrochemistry, portable, ecological and can be very easily modified in order to increase their sensitivity and selectivity for specific analytes. In this study, plasma treatment was used to modify the carbon working electrode of a screen-printed three-electrodes system. Plasma treatment was performed using RF plasma discharge in argon/oxygen atmosphere. The plasma modified electrodes exhibited considerable enhancement in electrocatalytic activity towards studied electroactive compounds.

Keywords: Screen-printing, carbon electrode, plasma treatment, cyclic voltammetry, electrochemical sensor

1. ÚVOD

Hrubovrstvové tlačené elektrochemické senzory predstavujú perspektívu pre elektroanalytickú chémiu. Ich nespornou výhodou sú rozmery a tým možnosť ich ľahko prenášať a používať v podstate skoro kdekoľvek. V porovnaní s bežnými elektródami, vykazujú vyššiu vodivosť a nízky prúd pozadia kvôli ich poréznej štruktúre, ktorá vytvára veľkú plochu povrchu elektród.[1] Ďalšie výhody oproti klasickým elektródam sú výrobný proces, nízka cena a ekologickosť. Pri hrubovrstvových senzorech môžeme namiešať pasty s rôznymi vlastnosťami podľa toho na aký účel bude senzor použitý. Tieto senzory sa potom po výrobe tiež môžu ešte dodatočne modifikovať. [2] Jednou z možností modifikácie je vystavenie povrchu elektród pôsobeniu plazmy. Plazma je kvázineutrálny plyn, ktorý obsahuje rovnaký počet kladne aj záporne nabitých častíc. Vystavením senzora pôsobeniu kyslíkovej plazmy dôjde k oxidácii povrchu elektródy a k zlepšeniu ich elektrochemických vlastností.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1. ÚPRAVA PRACOVNEJ ELEKTRODY V PLAZME

V tejto práci boli vzorky vystavené pôsobeniu plazmy vytvorenej pomocou argónu a kyslíka. Tieto dva plyny boli zmiešané v pomere 4:1 (Ar:O₂). Tohto pomeru bolo dosiahnutého pomocou prietokomerov, ktoré boli nastavené na 20 sccm a 5 sccm. Pracovná komora bola najprv odčerpaná na počiatkový tlak 3 Pa. Následne boli do nej napustené plyny a dosiahnutý tlak bol 92,60 Pa. Výkon plazmy bol nastavený na 25 W a čas jej pôsobenia na vzorky bol 5 minút.

2.2. ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA

Elektródy boli charakterizované metódou cyklickej voltampérometrie. Táto technika poskytuje informácie o prenose elektrónov a o umiestnení redoxných potenciálov. Pri použití pracovnej elektródy v nepremiešavanom roztoku sa používa trojuholníkové napätie a meria sa prúdová

odzva na toto napätie. Prúdové maxima a ich potenciál sú podľa Nicholsona a Shaina základnými parametrami cyklického voltampérogramu. [3]

Na charakterizáciu boli použité roztoky 2,5mM ferro-ferrikyanidu draselného v 0,1M chloride draselnom a 2,5mM dopamín v 0,01M kyseline chlorovodíkovej. Zvolené analyty tvoria redoxný pár a preto sú vhodné k charakterizácii elektród. Meranie bolo uskutočnené v trojelektrodovom usporiadaní. Pracovná elektróda bola uhlíková, vyrobená pomocou technológie hrubých vrstiev (Obrázok 1) a upravená plazmou. Pasty použité pri výrobe elektródy boli od firmy ESL ElectroScience a DuPont. Pomocná platinová a referenčná argento-chloridová elektróda boli štandardné, dodávané firmou Metrohm.



Obrázok 1: Tlačená hrubovrstvová polymérna uhlíková elektróda, podľa [2].

Pracovná elektróda bola pred meraním aktivovaná v základnom roztoku 0,1M chloridu draselného s polarizačnou rýchlosťou 50 mV/s. Tento cyklus bol zopakovaný 10 krát. Následne bola elektróda premeraná v 2,5 mM ferro-ferrikyanide draselnom s polarizačnými rýchlosťami 500, 400, 300, 200, 100, 50, 25, 10 a 5 mV/s. Každá polarizačná rýchlosť prebehla len raz. Potenciálový rozsah bol nastavený od -1 do +1 V. Rovnaký postup bol použitý aj pri meraní v roztoku dopamínu. Len potenciálový rozsah bol nastavený od -0,5 do +1 V a základným roztokom bola 0,01 M kyselina chlorovodíková. Charakterizované boli neupravené (UT) a takisto aj plazmou upravené (PT) pracovné elektródy.

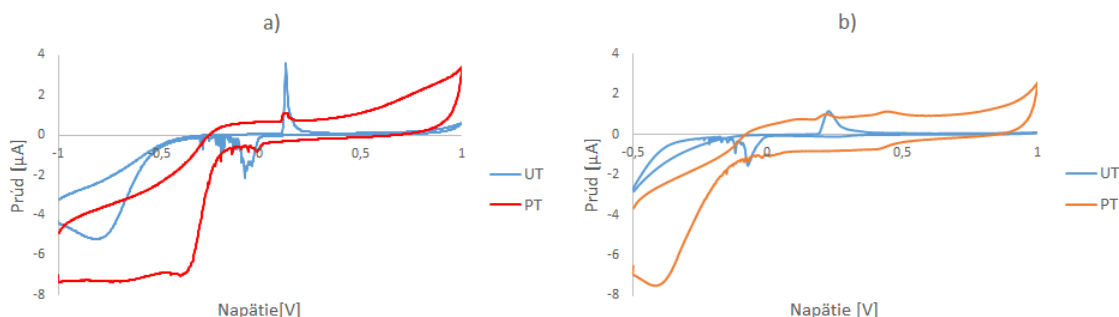
3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Dôležitým prvkom pri skúmaní elektród je sledovanie parametrov charakterizujúcich reverzibilné systémy. Rozdiel potenciálov oxidačného a redukčného píku (ΔE_p) sa u jedoelektrónových reverzibilných systémov rovná hodnote 59 mV a so zmenou rýchlosti polarizácie nedochádza k posunu potenciálov pík [3]. Ani u jedného typu použitého senzora (UT/PT) nebolo dosiahnutého takéhoto výsledku (viď Tabuľka 1). Stanovené hodnoty ΔE_p boli vyššie a bolo pozorované, že s rastúcou rýchlosťou polarizácie sa ΔE_p zvyšuje. V prípade nemodifikovaných elektród boli hodnoty ΔE_p veľmi vysoké a systém je možné charakterizovať ako ireverzibilný. V prípade modifikovaných elektród došlo k výraznému zníženiu hodnôt ΔE_p a systém je možné charakterizovať ako kvazireverzibilný.

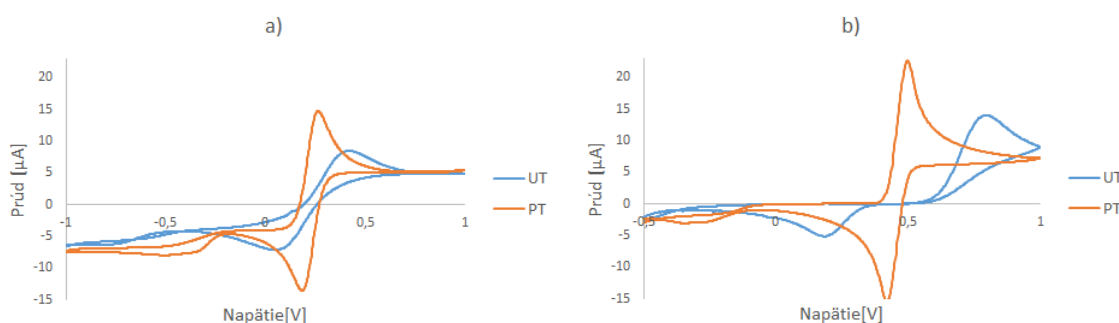
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	Ferro-ferrikyanid draselný		Dopamín	
	ΔE_{pUT} [V]	ΔE_{pPT} [V]	ΔE_{pUT} [V]	ΔE_{pPT} [V]
5	0,374	0,081	0,613	0,078
10	0,459	0,081	0,647	0,927
25	0,557	0,088	0,698	0,120
50	0,669	0,095	0,740	0,149
100	0,681	0,107	0,784	0,183
200	0,779	0,127	0,837	0,232
300	0,781	0,140	0,867	0,266
400	0,818	0,151	0,894	0,293
500	0,842	0,159	0,918	0,317

Tabuľka 1: Rozdiel potenciálov oxidačného a redukčného píku

Plazma ďalej zlepšuje odozvu a znižuje negatívny vplyv zložiek pasty, z ktorých je senzor vyrobený (viď Obrázok 2 a **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Pri neupravenej elektróde sa do reakcie zapája pravdepodobne aj pojivová časť pasty, ktorá spôsobuje píky navyše (Obrázok 2 UT). Úpravou elektródy ale dochádza k odstráneniu tohto pojiva z povrchu elektródy a tým sa zväčší elektroaktívny povrch čo vedie k minimalizovaniu týchto píkov (Obrázok 2 PT).



Obrázok 2: Porovnanie odozvy upravenej (PT) a neupravenej (UT) elektródy pre 5. cyklus v základnom roztoku a) 0,1M KCl a b) 0,01M HCl pri 50 mV/s.



Obrázok 3: Porovnanie odozvy upravenej (PT) a neupravenej (UT) elektródy vo a) ferro-ferrikyanide draselnom a b) dopamíne pre 5 mV/s.

4. ZÁVER

Merania v základných roztokoch KCl, HCl a taktiež vo ferro-ferrikyanide draselnom a dopamíne ukázali, že úprava elektród hrubovrstvových senzorov v plazme má pozitívny vplyv na výsledok. Dochádza k zvýšeniu odozvy elektród, znižuje sa vplyv ostatných zložiek pasty na prebiehajúcu elektrochemickú reakciu medzi elektródou a analytom a veľmi výrazne sa znižuje rozdiel potenciálov oxidačného a redukčného píku, čo ukazuje zlepšenie elektrokatalytickej aktivity elektród.

REFERENCIE

- [1] WANG, S. C. et al. Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 21, s. 4937-4943. ISSN 0013-4686.
- [2] MAJZLÍKOVÁ, P. et al. Comparison of different modifications of screen-printed working electrodes of electrochemical sensors using carbon nanotubes and plasma treatment. *physica status solidi (a)*, 2014, sv. 211, č. 12, s. 2756-2764. ISSN 1862-6319.
- [3] WANG, J. *Analytical electrochemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 262 s. ISBN 978-0-471-67879-3.