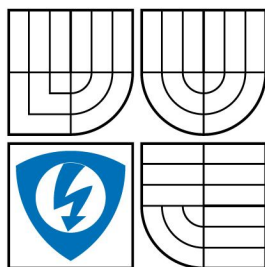


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNologiÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY



FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

OPTIMALIZACE ELEKTRODOVÉHO SYSTÉMU TLUSTOVRSTVÉHO ELEKTROCHENICKÉHO SENZORU

OPTIMIALIZATION OF THICK-FILM ELECTROCHEMICAL SENSOR'S ELECTRODE SYSTEM

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

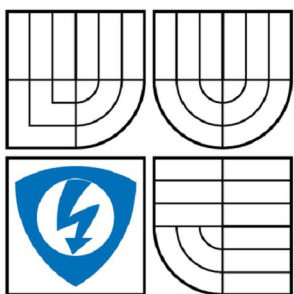
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MIROSLAV CUPAL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN PRÁŠEK, Ph.D.

BRNO 2009



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor

Mikroelektronika

Student: Bc. Miroslav Cupal
Rocník: 2

ID: 89100
Akademický rok: 2008/2009

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 a vliv použitého materiálu a geometrických rozměrů jednotlivých elektrod na výstupní proudovou odezvu senzoru. Jednotlivé výsledky mezi sebou porovnejte a vyhodnoťte vliv elektrod na měření.

DOPORUCENÁ LITERATURA:

Dle pokynu vedoucího práce

Termín zadání: 2.2.2009

Termín odevzdání: 29.5.2009

Vedoucí práce: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následku 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.

LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Miroslav Cupal

Bytem: Na Valtické 30, 691 41 Břeclav 4

Narozen/a (datum a místo): 5.2.1984, Valtice

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00, Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Ing. Edita Hejátková

(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

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

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

Název VŠKP: Optimalizace elektrodového systému tlustovrstvého elektrochemického senzoru

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

Ústav: Ústav mikroelektroniky

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- ☐ tištěné formě — počet exemplářů 2
- ☐ elektronické formě — počet exemplářů 2

* hodící se zaškrtněte

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

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

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

Článek 3

Závěrečná ustanovení

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

V Brně dne:

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá optimalizací elektrod tlustovrstvých senzorů. Cílem práce je zjistit, jak geometrické velikosti a tvary elektrod ovlivňují výstupní proudovou odezvu. Technologie a použitá elektrochemická analytická metoda je popsána v teoretické části. Praktická část je zaměřena na optimalizaci tlustovrstvých elektrod a senzorů. Je zde uvedena optimalizace jednotlivých TLV elektrod z hlediska vlivu jejich velikosti na výstupní proudovou odezvu tříelektrodevého elektrochemického systému s použitím standardních elektrod. Podobně je zde provedeno studium vlivu velikosti elektrod na jednom společném tříelektrodevého senzoru. Nakonec jsou zde studovány různé tvary elektrodové oblasti tříelektrodevého tlustovrstvého senzoru z hlediska jejich vlivu na výstupní proudovou odezvu. Shrnuté výsledky jsou popsány v závěrečné části práce.

Abstrakt:

Master's thesis deals with thick/film sensor's electrodes optimization. The aim of this work is to determine how the geometric size and shape of the electrodes affect the output current response. Technology and electro-analytical method is described in the theoretical part. The practical part is aimed at thick-films electrodes and sensors optimization. It is here each optimization TLV electrodes in terms of their impact on the size of the output current response three-electrode electrochemical system using standard electrodes. Similarly, there is a study of the effect size performed on one common electrode free-electrodes sensor. Finally, there are studied various forms of electrode area three-electrode thick-film sensor in terms of their effect on the output current response. Summarized results are described in the final part of the work.

Klíčová slova:

Senzor, elektroda, tlustovrstvá technologie, volumetrie, optimalizace

Keywords:

Sensor, electrode, thick-film technology, voltammetry, optimization

Bibliografická citace díla:

CUPAL, M. 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.

Prohlášení autora o původnosti díla:

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

V Brně dne 26. 5. 2009

.....

Poděkování:

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

Obsah

1	ÚVOD	9
2	ELEKTROANALYTICKÉ METODY MĚŘENÍ.....	10
2.1	POLAROGRAFIE.....	10
2.1.1	Rtuťová kapková elektroda	11
2.2	VOLTAMETRIE	12
2.2.1	Voltametrická cela	12
2.2.2	Elektrody	14
2.2.3	Typy elektrod.....	14
2.2.4	Elektrody prvního druhu	14
2.2.5	Elektrody druhého druhu	16
2.2.6	Elektrody oxidačně redukční.....	17
2.2.7	Selektivní (membránové) elektrody.....	18
2.2.8	Komponenty voltmetrické cely.....	18
2.3	STACIONÁRNÍ DC VOLTAMETRIE.....	19
2.4	CYKlická VOLTAMETRIE.....	20
2.5	SQUARE WAVE VOLTAMETRIE	22
2.6	DIFERENČNÍ PULSNÍ VOLTAMETRIE.....	22
2.7	ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE.....	23
3	TLUSTOVRSTVÁ TECHNOLOGIE.....	24
3.1	TLUSTÁ VRSTVA	24
3.2	ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI TLUSTÝCH VRSTEV	24
3.3	METODA SÍTOTISKU	25
3.4	VÝPAL.....	25
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	CÍL EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI	27
4.1.1	Příprava základního roztoku.....	27
4.1.2	Měřicí metoda.....	27
4.2	EXPERIMENT 1: VLIV VELIKOSTI PLOCHY.....	29
4.2.1	Výroba tlustovrstvých elektrod.....	29
4.2.2	Nastavení parametrů měření.....	31
4.2.3	Měření vlivu velikosti elektrod na výstupní proudovou odezvu	32
4.3	EXPERIMENT 2: ZMĚNA VELIKOSTI TLV ELEKTROD V TŘÍELEKTRODOVÉM SYSTÉMU NA JEDNOM SUBSTRÁTU	42
4.3.1	Úvod	42
4.3.2	Výroba TLV tříelektrodového systému.....	43
4.3.3	Měření	45
4.4	EXPERIMENT 3: VLIV TVARU A USPOŘÁDÁNÍ ELEKTRODOVÉ OBLASTI TLV SENZORU NA VÝSTUPNÍ PROUDOVOU ODEZVU	49
4.4.1	Měření	50

5	ZÁVĚR	52
6	LITERATURA.....	55

1 Úvod

V současné době elektrotechnika pronikla do všech odvětví. Cílem je nahradit gigantické součástky součástkami s menšími rozměry a pokud možno výkonnějšími.

Jednou z oblastí kam pronikla elektrotechnika je chemie. V chemii se nachází mnoho možností, kde se dá uplatnit elektrotechnika a to je například detekce látek. Pomocí různých druhů elektrod, senzorů můžeme detekovat látky, jako jsou např. těžké kovy, biologické sloučeniny a další. Pro stanovení hodnot detekovaných materiálů jsou používány různé elektroanalytické metody. Jednou z elektroanalytických metod, kterou vynalezl v roce 1922 český vědec Jaroslav Heyrovský, je polarografie. Polarografie patřila k nejcitlivější metodám 40-50 let. V 70 a 80 letech došlo k renesanci polarografické analýzy. Vznikly nové polarografické a voltmetrické metody jakou jsou: diferenční pulzní polarografie či voltametrie a rozpouštěcí voltametrie. Polarografie je podle definice varianta voltametrie, při níž se používá klasická rtuťová kapková elektroda s obnovovaným povrchem jako pracovní elektroda. Použití rtuťové kapkové elektrody je v dnešní době značně omezeno z důvodu toxicity rtuti. Snahou je proto nahrazení rtuťové kapkové elektrody voltametrií na tuhých elektrodách, jako je zlato, platina, uhlík, případně dalšími méně standardními materiály (modifikované elektrody, apod.). [1]

Jednou z možností pro realizaci relativně malých tuhých elektrod a elektrodových systémů (senzorů) je v oboru mikroelektroniky tlustovrstvá technologie. Tato technika umožňuje vytvářet pomocí past nanášených obvykle sítotiskem a následným vypálením v peci vhodné obrazce. Výhodou tlustovrstvé technologie je nevakuový způsob vytváření požadovaných obrazců (vodivými, odporovými a dielektrickými materiály). Původně byla tlustovrstvá technologie zaměřena na výrobu hybridních integrovaných obvodů. Později se zdokonalením technologie povrchové montáže její význam poklesl a tlustovrstvá technologie našla nové uplatnění na poli nekonvenčních aplikací. Vyrábí se například různé senzory, pojistky, topné elementy, displeje a další. Jedním ze senzorů, které je možné touto technologií vyrábět jsou elektrochemické senzory pro detekci látek v roztocích pomocí voltametrických a amperometrických metod, kde nahrazují standardní tuhé elektrody.

Diplomová práce je zaměřena na optimalizaci elektrodového systému elektrochemického tlustovrstvého senzoru pro detekci látek ve vodných roztocích. Cílem práce je zjistit, jak geometrická velikost a tvar elektrod ovlivňují výstupní proudovou odezvu tříelektrodového elektrochemického systému.

2 Elektroanalytické metody měření

Elektroanalytickou chemii můžeme definovat jako část analytické chemie, která pro identifikaci a stanovení látek využívá elektrochemických principů. Zahrnují nejen kontinuální sledování látek v průmyslu či při kontrole znečištění životního prostředí, ale i laboratorní analýzy s použitím technik průtokové injekční analýzy. Elektroanalytické metody patří k nejcitlivějším způsobům analytických měření, jsou přesné a jejich selektivitu lze do značné míry regulovat vhodnou volbou pracovních podmínek. Mají ovšem i některé specifické problémy, pro které se mnohdy v praxi používají méně. [2]

2.1 Polarografie

Klasická polarografie je speciálním případem elektrolýzy, při níž sledujeme polarizační křivku elektrochemického děje, odehrávající se na polarizované rtuťové kapkové elektrodě. Na elektrochemické reakci se podílí jen malá část depolarizátoru, která zpravidla přidifunduje z roztoku k povrchu elektrody. Elektroda se plynule polarizuje vzrůstajícím stejnosměrným napětím odvětvovaným z potenciometru od pozitivnějších k negativním hodnotám, pokud je elektroda katodou. [2] [6] [16]

U klasické rtuťové kapkové elektrody probíhá pravidelné odkapávání kapky. Povrch rtuti je neustále obnovován. Druhá velkoplošná Hg nebo srovnávací kalomelová elektroda (SCE) nejsou polarizovány, nemění svůj potenciál a prakticky neovlivňují polarografickou křivku, $i = f(E)$ postupně depolarizovatelné indikační elektrody. [2] [6]

Transport elektrochemicky aktivní částice k elektrodě je u klidného roztoku zprostředkován převážně difúzí, případně v pohyblivém elektrolytu konvenkcí a teprve bezprostředně u elektrody difúzí. Migraci elektricky nabitých částic k elektrodě je zabráněno nadbytkem elektrochemicky indiferentního elektrolytu, který současně snižuje odpor elektrolytu.

U kapkové elektrody s časově proměnlivým povrchem se uplatňuje difúzní proud. Pro střední hodnotu limitního proudu odvodil Ilkovič pro odkapávající Hg elektrodu rovnici pro okamžitou hodnotu difúzního proudu, která má tvar: [2] [6]

$$I = k \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \quad (2.1)$$

kde I ... okamžitá hodnota difúzního proudu

k ... numerická konstanta 0,627

z ... počet elektronů v průběhu elektrochemického děje

F ... Faradayova konstanta

D... difúzní koeficient

m... hmotnostní průtok rtuti

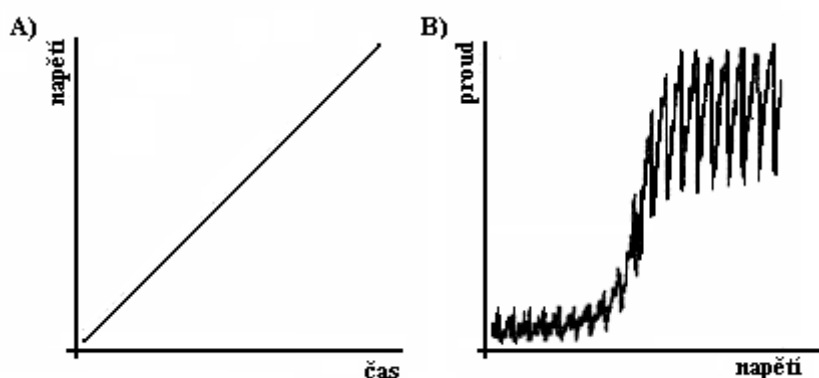
t... čas

c... koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody

Rovnice (2.1) ve zjednodušeném tvaru:

$$I = \kappa \cdot c \quad (2.2)$$

kde κ ... Ilkovičova konstanta



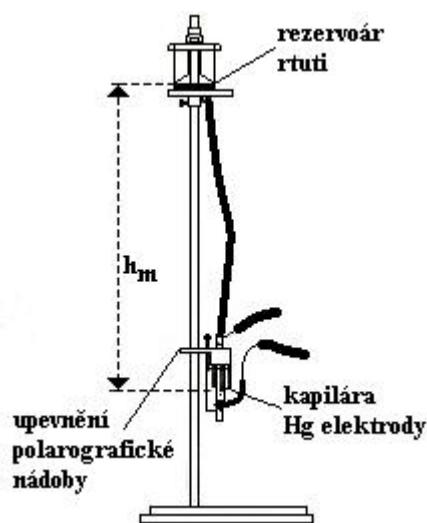
Obr. 2.1: Průběh napětí vkládaného na elektrodu při DC polarografii (A) a tvar příslušné závislosti I-E při měření (B) [6]

2.1.1 Rtuťová kapková elektroda

Rtuťová kapková elektroda je tvořena skleněnou kapilárou, jejíž vnitřní průměr je 0,05 – 0,08 mm. Kapilára je spojena plastovou hadicí k rozšířenému rezervoáru. Rezervoár i hadice jsou naplněny rtutí, jež odkapává pravidelně od ústí skleněné kapiláry. Výška rezervoáru je nastavena tak, aby rtuť odkapávala v intervalech 2-5 s. Rychlost rtuťových kapek, které proudí z kapiláry, je dán vnitřním průměrem a délkou kapiláry. Průtoková rychlost rtuti m (množství rtuti za jednotku času) je 1,5 až 4,0 mg s⁻¹. Průtoková rychlost rtuti je podle Poiseuilleova zákona přímo úměrná hydrostatickému tlaku při ústí kapiláry, a tedy i výšce rtuťového sloupce. [6]

- Pravidelné odkapávání čisté rtuti vytváří v roztoku vždy nový povrch rtuti, který není ovlivněn předcházející polarizací.
- Rtuť se vyznačuje největším předpětím vodíku.
- Při elektrolýze se vylučují jen nepatrné množství depolarizátoru, takže polarografické křivky mohou být libovolně opakovány, aniž se mění složení roztoku

d) Rtuťová kapková elektroda nepodléhá jevům pasivace



Obr. 2.2: Rtuťová kapková elektroda [10]

Obor potenciálů přístupný kapkové elektrodě je podle složení roztoku od +0,4V až – 2,6V (SCE). Nad +0,4V se anodicky rozpouští rtuť, za hodnotou -2,6V dochází k rozkladu vody.

V současné době je elektroanalytická metoda polarografie postupně na ústupu, neboť od června roku 2007 patří rtuť mezi zakázané látky, které se nesmí používat. Polarografie je postupně nahrazena metodou voltametrie, která je založena na stejném principu s tím rozdílem, že místo rtuťové kapkové elektrody je použita elektroda z tuhých materiálů.

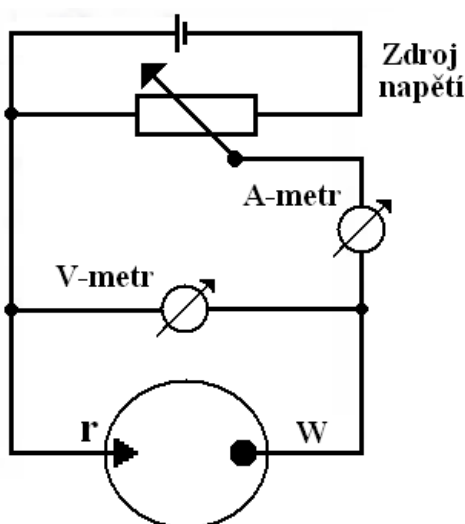
2.2 Voltametrie

Voltametrie a polarografie jsou metody, u kterých se sleduje závislost proudu procházející pracovní elektrodou. Pracovní elektroda je ponořena v analyzovaném roztoku na potenciálu, který se vkládá z vnějšího zdroje na elektrodu. Voltametrie postupně nahrazuje polarografii, z důvodu použití toxické rtuti jako materiálu elektrod. Rozdíl mezi těmito dvěma elektroanalytickými metodami je, že voltametrie má pracovní elektrody stacionární (tzn. jejich povrch se během měření neobnovuje), používají se jiné druhy elektrod než rtuťové. Při měření se projevují dva druhy proudů, difúzní a konvekční. [6]

2.2.1 Voltametrická cela

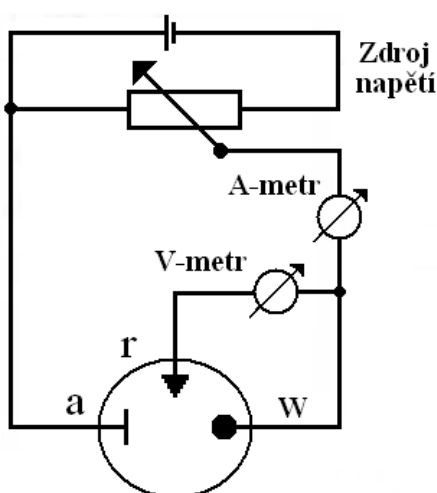
Voltmetrická cela je elektrochemický článek pro voltametrická měření. Obsahuje *pracovní* elektrody ponořené do analyzovaného roztoku, *referenční* (srovnávací) elektrodu, spojenou s analyzovaným roztokem solným můstkem a třetí *pomocnou* elektrodu. Základní schéma aparatury pro voltametrická měření je na obr. 2.3. Napětí vložené ze zdroje na

pracovní a referenční elektrodu se měří voltmetrem a proud procházející článkem se měří ampérmetrem. Potenciál nepolarizované referenční elektrody je konstantní a při změně vloženého napětí se mění pouze potenciál polarizovatelné elektrody. Nevýhodou dvouelektrodového uspořádání je to, že potenciál pracovní elektrody není přesně znám, protože při průchodu proudem se část vloženého napětí ztratí na odporu analyzovaného roztoku. [6]

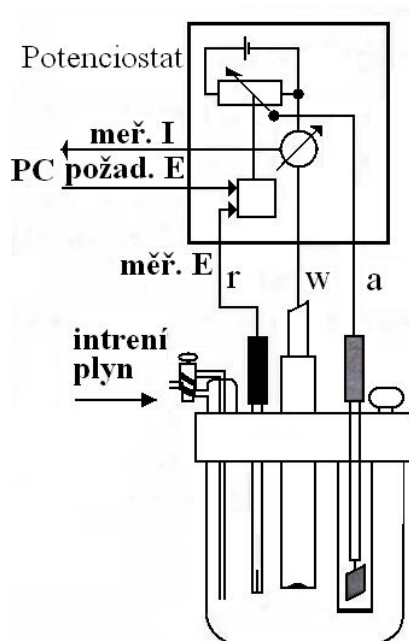


Obr. 2.3: Schéma zapojení pro voltmetrická měření v dvouelektrodovém uspořádání elektrochemického článku [6][8]

V praxi se proto používá tříelektrodové zapojení voltametrického článku, obr. 2.4 proud prochází mezi pomocnou a pracovní elektrodou a skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi pracovní a referenční elektrodou. Schéma zapojení voltametrické nádoby je na obr. 2.5.



Obr. 2.4: Schéma zapojení pro voltmetrická měření v tříelektrodovém uspořádání elektrochemického článku [6][8]



Obr. 2.5: Realizace voltmetrické nádoby [6][8]

2.2.2 Elektrody

Elektrodu můžeme definovat jako elektrický vodič, který je v kontaktu s nevakuovou částí elektrického obvodu (např. vakuem nebo prostorem naplněným plynem, elektrolytem apod.). V elektrochemii se katoda definuje jako elektroda, na které probíhá redukce a anoda jako elektroda, na které probíhá oxidace. Každá z obou elektrod může mít různý náboj podle toho, jestli se jedná o elektrolýzu (na elektrody je vkládáno napětí), nebo galvanický článek (napětí vzniká). [14]

2.2.3 Typy elektrod

Dělíme podle materiálu elektrody a druhu roztoku, do něž je elektroda ponořena:

- Elektrody prvního druhu
- Elektrody druhého druhu
- Elektrody oxidačně redukční
- Elektrody iontově selektivní (membránové)

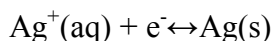
2.2.4 Elektrody prvního druhu

Elektrody prvního druhu jsou tvořeny kovem (plíšek, drátek) ponořeným v roztoku svých iontů, X^{z+} :



$$E = E^\circ(X^{z+}/X) - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a(X)}{a(X^{z+})} = E^\circ(X^{z+}/X) + \frac{0,059}{n} \log a(X^{z+}) \quad (2.5)$$

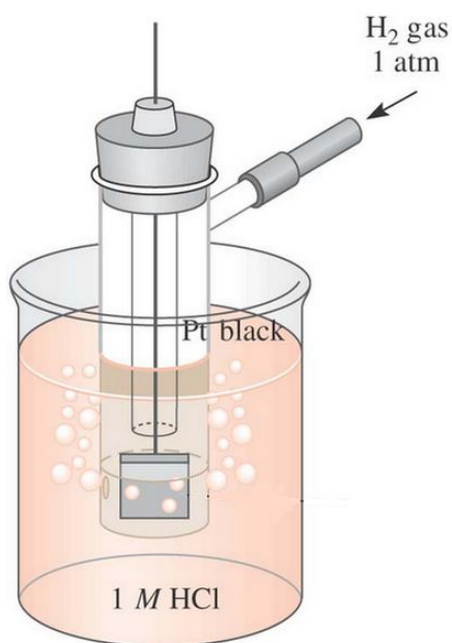
např. stříbrná elektroda:



$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{0,059}{1} \cdot \log a(\text{Ag}^+) = 0,799 - 0,059 = 0,740$$

Jedná se o elektrody [15]:

- Kovové elektrody – jsou tvořeny z kovu, který je ponořen do roztoku vlastních iontů. Příkladem je stříbrná elektroda ponořená do roztoku stříbrných kationů. Vlastní čidlo elektrody je vyrobeno z čistého stříbra 99,99%.
- Amalgamové elektrody – používají amalgám kovu. Amalgám kovu je kov rozpuštěný ve rtuti. Může se například jednat o amalgám sodíku v roztoku sodných kationů.
- Plynové elektrody – jsou tvořeny plynem v kontaktu se svými ionty v roztoku. Rovnovážnou reakci mezi plynem a příslušnými ionty zprostředkovává a katalyzuje platina, sama se však redoxní reakce přímo nezúčastní. Nejdůležitější plynovou elektrodou je vodíková elektroda (viz obr. 2.6).



Obr. 2.6: Vodíková elektroda [16]

2.2.5 Elektrody druhého druhu

Elektrody jsou pokryty kovem, X, pokrytým vrstvou jeho málo rozpustné soli, XY_n v roztoku obsahující aniont této soli, Y^- :

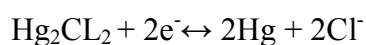
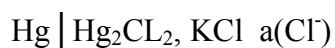


$$E = E^\circ(XY_n/X) - \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a(X)a(Y^-)^n}{a(XY_n)} = E^\circ(XY_n/X) + \frac{0,059}{n} \log a(Y^-)^n \quad (2.8)$$

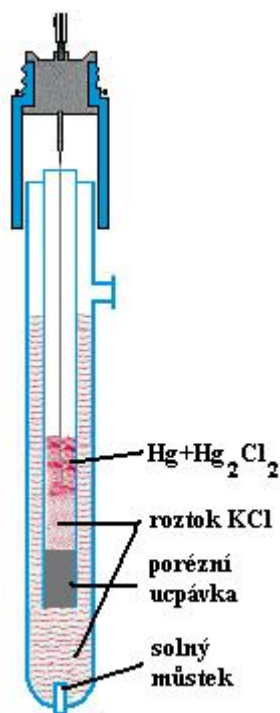
Nejpoužívanější elektrody druhého druhu jsou:

a) Kalomelová elektroda

Elektroda je tvořená rtutí a málo rozpustným Hg_2Cl_2 (kalomel) a převrstvena roztokem chloridu draselného. Elektroda je dobře realizovatelná a má stály a dobře reprodukovatelný potenciál. [15] [16]



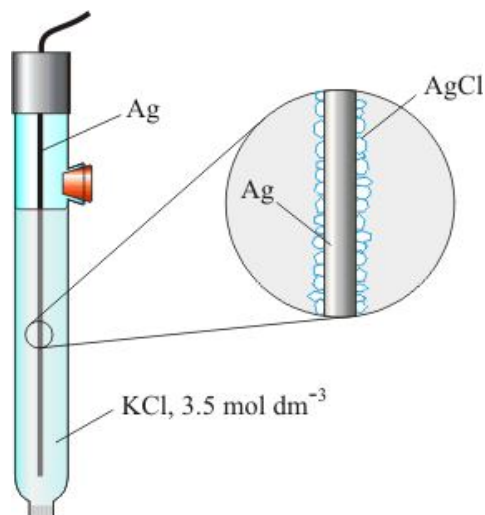
$$E = E^\circ(Hg_2Cl_2/Hg) - \frac{0,059}{2} \cdot \log a(Cl^-)^2 = 0,268 - 0,059 \log a(Cl^-)$$



Obr. 2.7: Kalomelová elektroda [16]

b) Argentchloridová elektroda

Jde o stříbrnou elektrodu pokrytou vrstvou chloridu stříbrného a ponořenou do roztoku obsahující chloridové aniony (viz obr. 2.8). [14] [15]



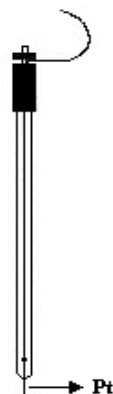
Obr. 2.8: Argentchloridová elektroda [16]

c) Merkurosulfátová elektroda

Elektrody druhého druhu jsou často používány pro běžná měření. Jsou dodávány i komerčně.

2.2.6 Elektrody oxidačně redukční

Elektrody jsou tvořeny ušlechtilým kovem ponořeným do roztoku, který obsahuje oxidovanou i redukovanou formu. Ušlechtilý kov je z hlediska elektrochemického děje neaktivní, zprostředkovává pouze výměnu elektronu mezi oxidovou a redukovanou formou. Redukčně oxidační elektroda je zobrazena na obr. 2.9. [15] [16]

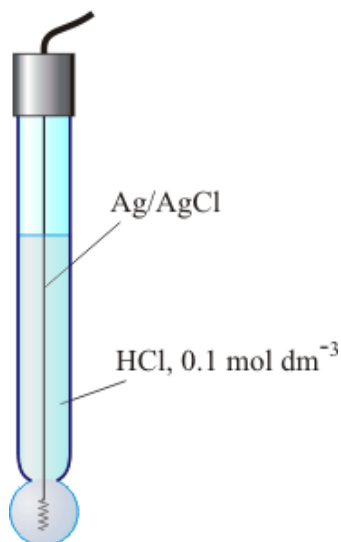


Obr. 2.9: Redukčně oxidační elektroda [16]

Nejznámější elektroda je chinhydronová. Velmi málo se rozpouští. [15]

2.2.7 Selektivní (membránové) elektrody

Využívají membránového potenciálu vznikajícímu na polopropustných membránách oddělujících dva roztoky o různém složení. Polopropustná membrána propouští pouze některé ionty. Je-li rozdílná koncentrace iontů, pomocí difúze se jejich koncentrace vyrovná. Tento děj neplatí pro odpovídající aniony, neboť membrána je pro ně nepropustná. Nejznámějším druhem selektivních elektrod je elektroda skleněná. [15] [16]



Obr. 2.10: Skleněná elektroda [16]

Skleněná elektroda je tvořena baňkou ze speciálního skla, která je naplněna roztokem. Uvnitř baňky je argentchloridová elektroda.

2.2.8 Komponenty voltmetrické cely

Pracovní elektroda

Pracovní elektrody ve voltmetrii jsou z tuhých materiálů. Povrch elektrod z tuhých materiálů je více či méně nehomogenní. Během průběhu elektrolýzy se na povrchu často vytvářejí filmy látek absorbovaných z roztoku, či látek vznikajících elektrodovými reakcemi. Samotný materiál elektrod může redukovat či oxidovat. Povrch tuhých elektrod se neobnovuje a to vede k patřičným jevům. Jevy vedou tomu, že po sobě registrované polarizační křivky se od sebe liší a při opakovaných či při kontinuálních měřeních se mění proud procházející elektrodou. Tento proud se mění i v roztocích o konstantní koncentraci analytu, zpravidla měření od měření či s časem klesá. Na vlastnostech tuhých elektrod se podílejí materiály, ze kterých jsou elektrody připraveny a charakter předcházejících dějů, ke kterým na elektrodě došlo, tj. tzv historie elektrody. [6]

Elektrody z tuhých materiálů však mají pro voltametrickou analýzu značný význam [6]:

- a) Na rozdíl od rtuti s nimi lze pracovat při pozitivních potenciálech a stanovovat látky oxidací, čehož se využívá především při stanovení látek organických.
- b) Lze použít v detektorech konstruovaných pro specifické použití.
- c) Lze je použít ve formě mikroelektrod k stanovení látek v biologických objektech či přímo v živých organismech.
- d) Na jejich povrchu lze záměrně navázat různé látky, např. měniče iontů, zpravidla za účelem zvýšení selektivity stanovení – tzv. modifikované elektrody.

Referenční elektroda

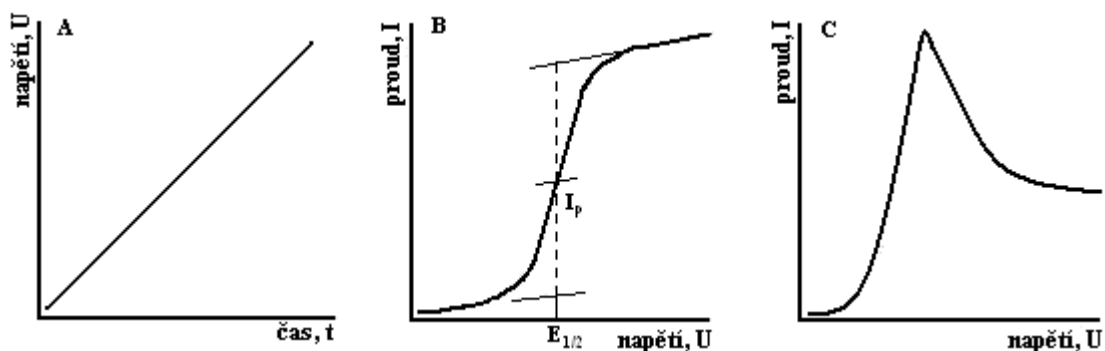
Referenční elektrody bývají elektrody II. druhu. Patří sem především elektroda argentschloridová, merkurosulfová či kalomelová.

Pomocná elektroda

Pomocné elektrody jsou z inertního materiálu (Pt, C) a obvykle mají větší povrch ve srovnání s pracovní elektrodou.

2.3 Stacionární DC voltametrie

Při voltametrii je na elektrody ponořené do roztoku vkládáno napětí měnící se v čase (obr. 2.11). Zaznamenává se závislost protékajícího proudu na vloženém napětí a ze záznamu lze pak zjistit charakteristiky tzv. depolarizátoru, tj. látky, jejíž přítomnost v roztoku se projeví nárůstem protékajícího proudu v důsledku oxidace, redukce popř. i některého z dalších dějů probíhající na elektrodě. Aby k tomuto nárůstu došlo, musí napětí na elektrodách dosáhnout určité hodnoty, která závisí na standardním oxidačně-redukčním potenciálu depolarizátoru. Při výraznějším kladnějším, nebo zápornějším napětím je velikost protékajícího proudu nezávislá na vloženém napětí. Je to ze dvou důvodů, a to buď proto, že napětí vložené na elektrody nestačí na vynucení redoxní přeměny depolarizátoru a nebo je koncentrace u povrchu elektrody stejná jako v roztoku a mezi elektrodami neprotéká žádný proud. Z druhého důvodu je všechn depolarizátor u povrchu elektrody okamžitě oxidován nebo redukován, koncentrace u povrchu elektrody je nulová a mezi elektrodami protéká elektrický proud odpovídající počtu částic depolarizátoru, které se dostávají difúzí k povrchu elektrody. Proud, který je přímo úměrný koncentraci označujeme termínem limitní difúzní proud $I_{D(L)}$. [6] [7]



Obr. 2.11: Průběh napětí vkládané na elektrodu při DC voltametrii (A) a tvar příslušné závislosti I-E (B) a na pevné elektrodě (C) [7]

Velikost konvenktivně-difuzního proudu ve voltametrii je podle Ilkovičovy rovnice dán vztahem (pro rotující diskovou elektrodu):

$$I_l = \pm k' \cdot z \cdot F \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (2.9)$$

kde I_l ...konvenktivně-difuzní proud

k' ...numerická konstanta

z ... počet elektronů v průběhu elektrochemického děje

F ...Faradayova konstanta

r ...poloměr diskové elektrody

D ...difuzní koeficient

ν ...kinetická viskozita roztoku

ω ...úhlová rychlost otáčení elektrody

V zjednodušeném tvaru můžeme rovnici (2.6) stejně jako v polarografii napsat vztah:

$$I_l = k \cdot c \quad (2.10)$$

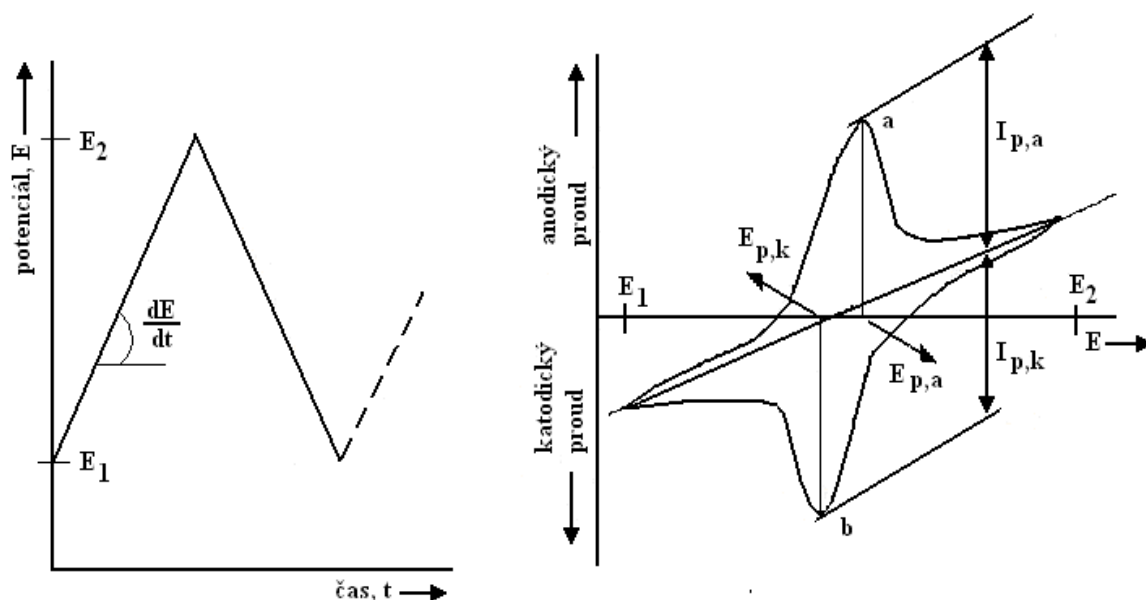
kde k ...numerická konstanta

c ...koncentrace depolarizatoru.

2.4 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (cyclic voltammetry) je metoda, při níž se na stacionární elektrodu v nemíchaném roztoku vkládá potenciál trojúhelníkového průběhu. Rychlost změny průběhu je dán dE/dt (obr. 2.12). Voltametrické křivky mají tvar píku. Proud píku závisí na rychlosti časové změny potenciálu. Jelikož difúze je relativně pomalý transportní proces, při

dostatečné vysoké rychlosti změny potenciálu nestačí produkty elektrodové reakce zcela oddifundovat od elektrody a za vhodných podmínek je lze při opačném směru potenciálové změny detekovat. [6]



Obr. 2.12: Potenciálová (vlevo) a proudová odezva (vpravo) při cyklické voltametii. Na cyklickém voltamogramu jsou vidět produkty vzniklé oxidací (pík a), které jsou při opačném směru potenciálové změny redukovány (pík b). [5]

Z průběhu katodických a anodických křivek je možno usuzovat na mechanismu elektrodové reakce, např. její reverzibilitu. Pro reverzibilní reakci platí:

- Rozdíl potenciálů anodického a katodického píku $E_{p,a} - E_{p,k} = 0,059/n$;
- Rozdíl proudů anodického a katodického píku: $I_{p,a}/I_{p,k} = 1$;
- Potenciál píku je nezávislýma změnu rychlosti potenciálu, dE/dt a je o $28,5/n$ mV negativnější (u katodického) či pozitivnější (u anodického píku) než půlvlnou potenciál.

Pro cyklickou volumetrii je užíván pro výpočet proudové odezvy Cottrellova rovnice:

$$I_{(t)} = I_{d(t)} = \frac{nFAD^{1/2}/\pi^{1/2}c_{ox}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (2.11)$$

kde nF ... elektrochemický ekvivalent

D ...difúzní koeficient

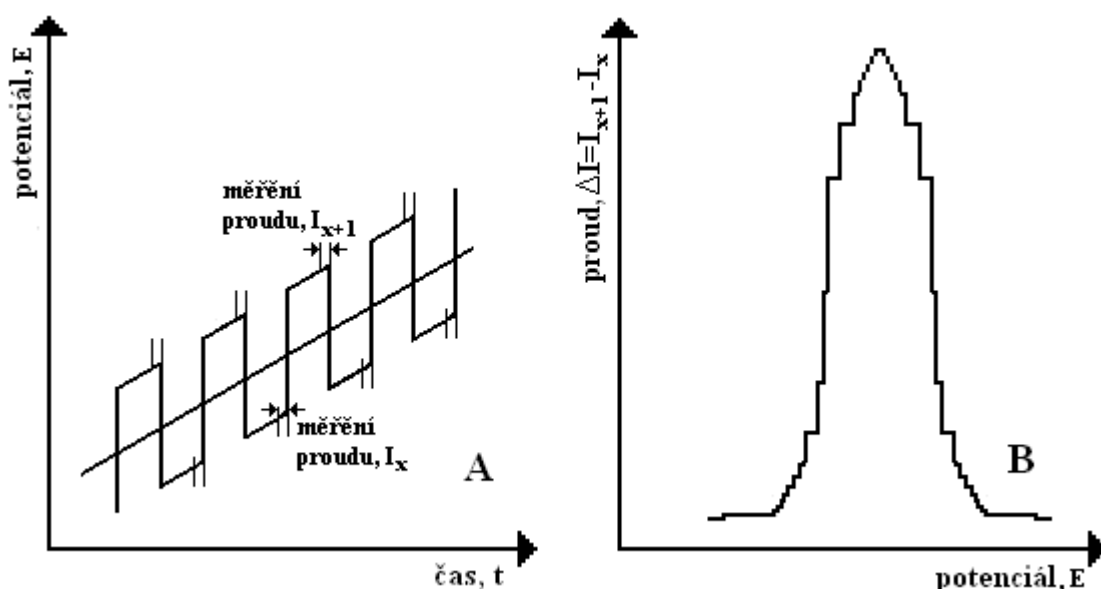
c ... koncentrace depolarizátou

A ... proudová hustota cm^{-2}

Pro ireverzibilní děj závisí rozdíl potenciálu anodického a katodického píku na rychlosti polarizace, dE/dt , a hodnotách α (koeficienty) a k^0 (rychlostní konstanta) charakterizující ireverzibilní děj, přičemž z této závislosti lze uvedené parametry určit. [6]

2.5 Square wave voltametrie

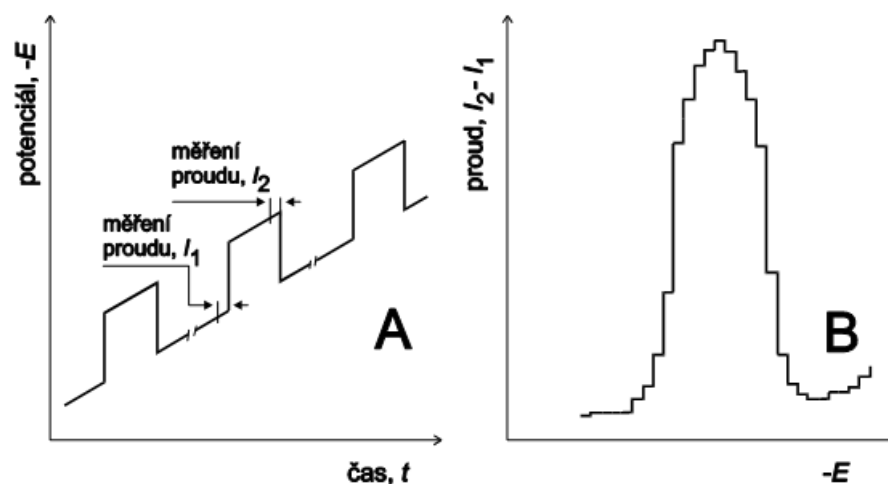
Je voltametrie, kde se na elektrodu vkládá potenciál lineárně se měnícím časem a modeluje se střídavým napětím pravoúhlého tvaru. Proud se měří na konci každého vloženého pravoúhlého pulsu. Měřené závislosti mají tvar píku, tj. první derivace voltmetrické vlny. Průběh potenciálové a proudové odezvy je znázorněn na obr. 2.13. [6]



Obr. 2.13: Square wave voltametrie a odpovídající proudová odezva [5]

2.6 Diferenční pulsní voltametrie

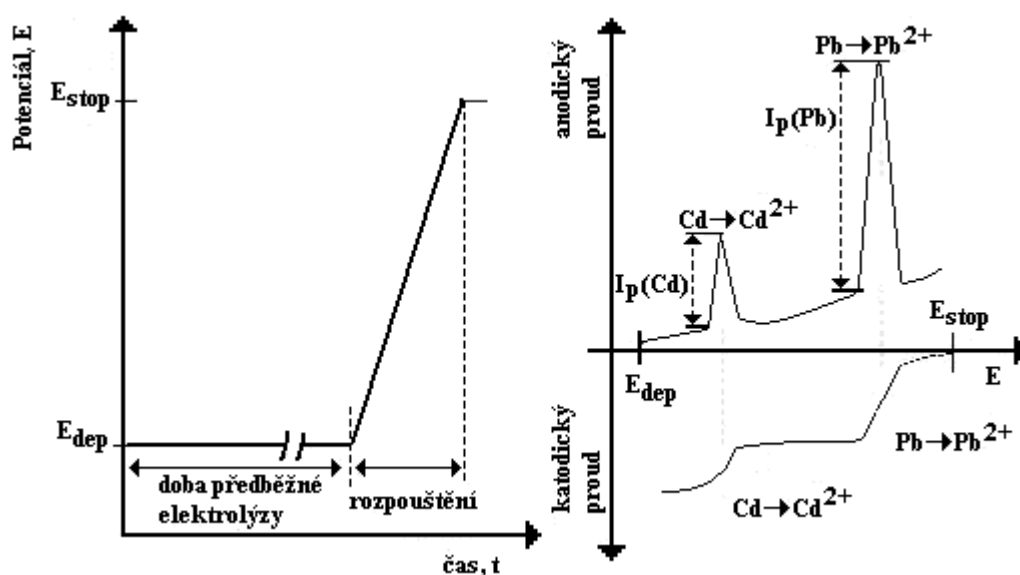
Při této metodě se na potenciál, který se lineárně mění s časem, vkládá napěťový impuls o amplitudě 10 až 100 mV a době trvání řádově desítek milisekund. Regstruje se rozdíl proudů změřených těsně před vložením pulsu a na jeho konci (doba vzorkování je asi 10-100 ms). Průběh potenciálové a proudové odezvy je znázorněn na obr. 2.14. [6]



Obr. 2.14: Potenciálová (vlevo) a proudová (vpravo) odezva při diferenční pulsní voltametrie. [6]

2.7 Rozpouštěcí voltametrie

Rozpouštěcí voltametrie je založena na předběžném nakoncentrování analytu z roztoku vzorku na pracovní elektrodě a jeho následné vypuštění zpět do roztoku. Koncentrace analytu se na elektrodě o několik řádů zvýší oproti koncentraci v roztoku. Při rozpouštění z povrchu elektrody zpět do roztoku je měřený signál – proud, též příslušně vyšší. Průběh potenciálové a proudové odezvy je znázorněn na obr. 2.15. [6]



Obr. 2.15: Časový průběh potenciálu a závislosti proudu na potenciálu při rozpouštěcí voltametrické [6]

3 Tlustovrstvá technologie

Tlustovrstvá (TLV) technologie se vyznačuje jednoduchým principem, spolehlivostí a nenáročným a relativně levným výrobním procesem. Základní technikou je nevakuový způsob nanášení materiálů ve formě past – sítotiskem, šablonovým tiskem, po kterém následuje výpal. Principem vrstevových technologií je vytvoření tenké vrstvy určitého materiálu na vhodné nosné podložce, tzv. substrátu. Tlustovrstvá technologie našla v současné době uplatnění na poli nekonvenčních aplikací. Vyrábí se např. různé senzory, v automobilovém průmyslu v telekomunikacích, optických displejů, výrobu topných elementů, solárních článků, antén pro čipové karty, vysokonapěťové izolace, pro výrobu rychlých TLV pojistek, vysokoteplotních supravodičů, piezo-reproduktorů atd. [3][10]

3.1 Tlustá vrstva

Pojmem tlustá vrstva označujeme vrstvu, jejíž tloušťka se pohybuje v desítkách mikrometrů. Materiály používané pro tvorbu tlustovrstvých motivů jsou pasty. Tlustovrstvé pasty jsou nehomogenní směsi složené z několika složek s různými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Základní složky jsou [3][10]:

- Funkční složka zajišťující žádané elektrické vlastnosti vrstvy,
- Technologická složka zajišťující dostatečnou viskozitu pasty během nanášení,
- Adhesní složka (pojivo, matrice), která drží pohromadě částice funkční složky po výpalu.

3.2 Elektrické vlastnosti tlustých vrstev

Typickým elektrickým parametrem vodivých nebo odporových tlustých vrstev je hodnota vrstevového odporu. U tlustých vrstev je vrstevový odpor označován parametrem zvaným jako odpor na čtverec. Vyjadřuje velikost odporu vrstvy čtvercového tvaru (šířka vrstvy w je rovna její délce l). Tato hodnota je stanovena pro danou tloušťku t , kterou bude mít tlustá vrstva při dodržení předepsaného technologického postupu jejího zhotovení (zvláště tloušťkou síta). Pokud známe rozměry TLV odporu (obr. 3.1), můžeme určit skutečnou hodnotu odporu R [$\Omega/\square$]: [2][9]

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{l}{w} = R_{\square} \cdot \frac{l}{w} \quad (2.12)$$

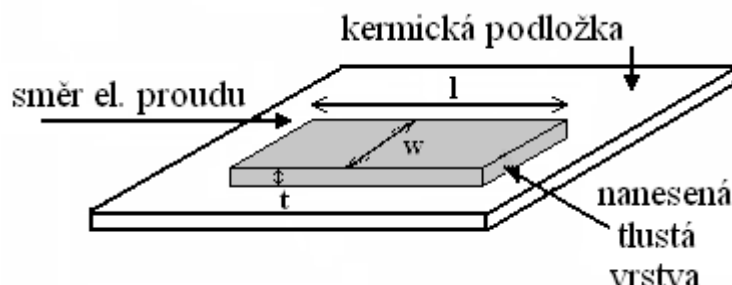
kde: $R_{\square}$ je odpor na čtverec [$\Omega/\square$],

l je délka tlustovrstvého odporu [m],

w je jeho šířka [m],

S je plocha průřezu. [m^2],

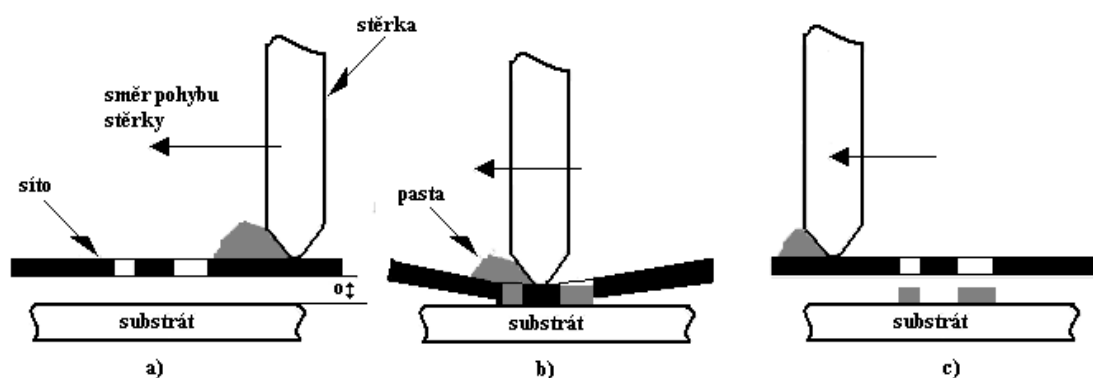
ρ rezistivita [Ωm].



Obr. 3.1: Znázornění tlusté vrstvy pro pojem vrstevového odporu [9]

3.3 Metoda sítotisku

Nanášení tlustých vrstev se obvykle provádí sítotiskem, šablonovým tiskem nebo popisem. Nejrozšířenější způsobem vytváření tlustých vrstev je sítotiskem. Princip sítotisku je znázorněn na obr. 3.2. Sítotisková šablona s požadovaným obrazcem je uchycena na strojku ve vhodné vzdálenosti nad substrátem. Pasta je nanášena na horní stranu šablonového síta a následně protlačována otvory v sítu stěrkou na substrát. Pohyb stěrky při určité rychlosti a tlaku hrne pastu a zároveň prohýbá síto. Stěrka tlačí síto do kontaktu s podložkou a tím se přenáší požadovaný obrazec. Důležitým faktorem je zde odtrh síta pro zajištění věrného přenosu, což je vzdálenost síta od substrátu. [3][10]



Obr. 3.2: Princip sítotisku a) stav před tiskem; b) okamžik přenosu pasty při pohybu stěrky c) stav po tisku [3]

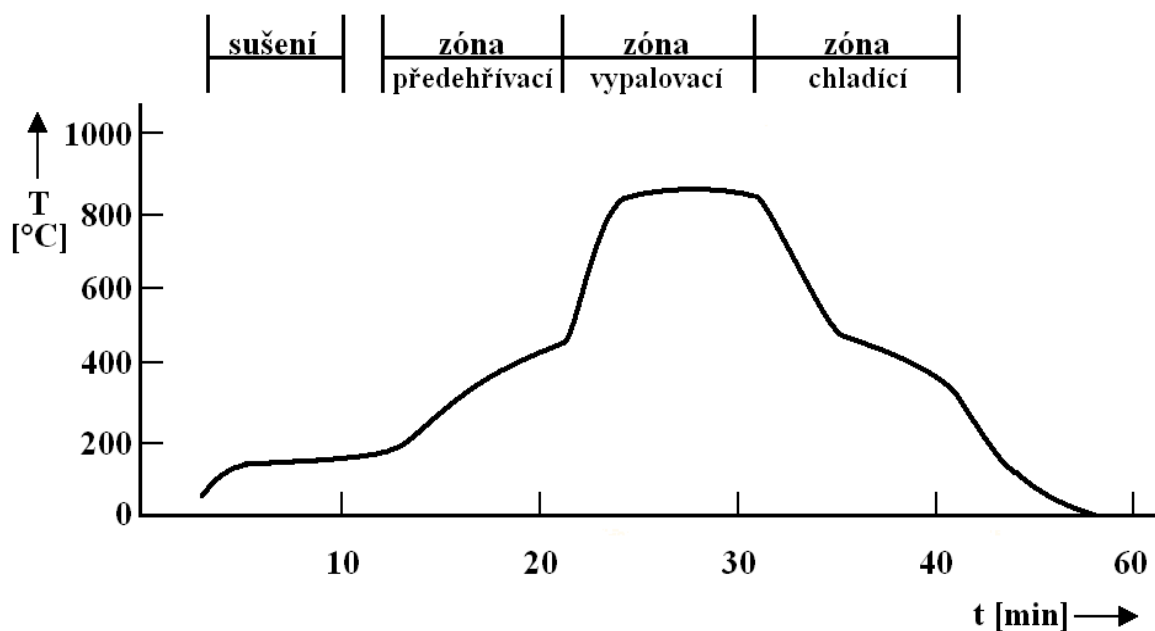
3.4 Výpal

Pro docílení potřebných elektrických a mechanických vlastností je nutné, nanášené materiály tepelně sintrovat (vypalovat). Při výpalu dochází k chemické reakci směsí a ke spojení s podložkou. Nejčastěji jsou používány průběžné tunelové pece s velmi přesnou regulací teploty ($\pm 2^\circ C$). Teplotní profil má přesně definovaný průběh s náběhem teploty do

vypalovací zóny (teplota výpalu je 850°C podle typu vypalované pasty) a opětným ochlazením. Náběh teploty musí být definovaný, ale ne příliš prudký, aby mohlo dojít k pozvolnému odpaření pojivové složky pasty a její homogenizaci. Doba výpalu je okolo 30 až 90 minut, podle typu pasty. Délka průchodu vypalovací zónou se běžně pohybuje okolo 10 minut (příklad teplotního profilu pro výpal TLV cermetových past je uveden na obr. 3.3). Změny teplotní křivky mohou výrazným způsobem ovlivnit vlastnosti parametrů tlustých vrstev, především odporových. [3][10]

Teplota vypalovací zóny je zvolena tak, aby došlo k natavení vazební složky. Tím je vytvořena vazba na substrát s dostatečnou adhezí a současně také matrici pro rovnoměrné rozložení funkční složky. [3][10]

Při postupném tisku a následného výpalu vznikne pasivní síť sestávající z vodivých vrstev, odporových vrstev a případně izolačních nebo dielektrických vrstev. Tímto způsobem vzniknou sítě pro hybridní obvody, TLV topná tělesa, elektrochemické senzory, TLV elektroluminiscenční prvky a další. [3][10]

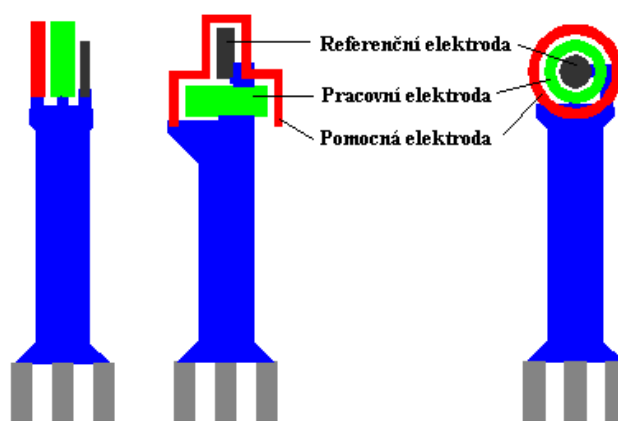


Obr. 3.3: Teplotní profil [5]

4 Experimentální část

4.1 Cíl experimentální části

Experimentální část diplomové práce je zaměřena na optimalizaci elektrochemických senzorů vyrobených technologií tlustých vrstev. Cílem je zkoumání vlivu elektrod a jejich uspořádání ve víceelektrodových systémech na jejich výstupní proudovou odezvu. Metodika spočívá v získání hodnot elektrochemickou analýzou, z nichž je následně zpracována maximální hodnota proudu a elektrický půlvlnný potenciál v místě maximálního proudu (píku). Součástí práce je výroba vlastních elektrod a tříelektrodových systémů (senzorů) tlustovrstvou (TLV) technologií. Příklad navržených tříelektrodových senzorů je uveden na obr. 4.1.



Obr. 4.1: Druhy elektrod z TLV technologie používané v experimentech

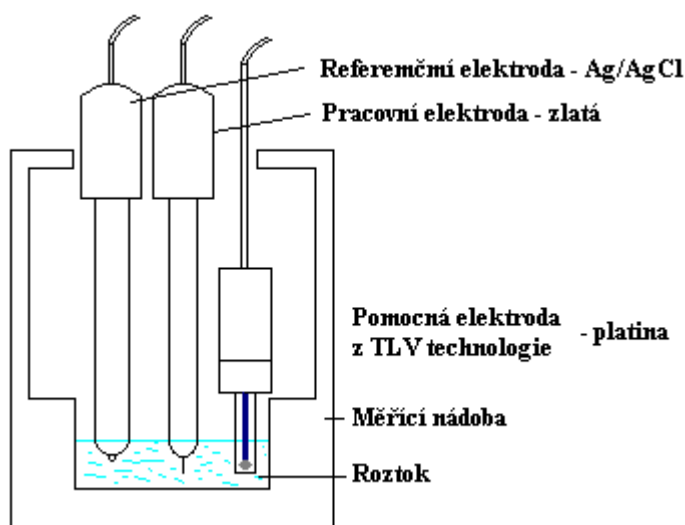
4.1.1 Měřicí metoda

Metoda použitá ve všech experimentech je cyklická voltametrie, o které je zmíněno v kapitole 2.4. Pro tuto metodu byl použit přístroj VoltaLab PST050 (obr. 4.2) od firmy Radiometr Analytical, Dánsko a jeho software VoltaMaster 4.



Obr. 4.2: VoltaLab PST050 [12]

Měření bylo uskutečněno v tříelektrodovém uspořádání (viz kapitola 2.2.1). Jedná se o použití pracovní, pomocné a referenční elektrody. Standardní elektrody byly zastoupeny zlatou pracovní elektrodou (UMMAUR11 od firmy Sycopel Scientific, UK), platinovou pomocnou elektrodou (UMMPTB11 od firmy Sycopel Scientific, UK) a referenční Ag/AgCl elektrodou (firma Crytes, CZ). Materiály použitých TLV elektrod jsou zlato, stříbro a platina (podrobněji viz.tab. 4.1). Základní schéma tříelektrodového uspořádání znázorňuje obr. 4.3.



Obr. 4.3: Základní schéma použitého tříelektrodového uspořádání pro ověření vlivu pomocné elektrody na výstupní proudovou odezvu

4.1.2 Příprava základního roztoku

Základní roztok, ve kterém bylo realizováno měření je roztok ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného. Ferrokyanid draselný $K_4Fe(CN)_6$ (žlutá krevní sůl) vzniká tavením potaše s dusíkatými živočišnými látkami a železnými pilinami. Krystalizuje se v bledožlutých krystalech a je snadno rozpustný ve vodě. Nemá kyanidový účinek a je málo jedovatý [19]. Ferrikyanid draselný (červená krevní sůl) má nízký stupeň toxicity. Kyanidová skupina z komplexního iontu ferrikyanidového se vůbec neuvolňuje [18].

Smícháním těchto dvou látek s roztokem KOH byl získán základní elektrochemický roztok pro měření. Nevýhodou tohoto roztoku je, že při vyšších koncentracích ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného působí vůči elektrodám agresivně. Chemikálie pro přípravu roztoku byly získány od firmy Sigma Aldrich a následně použity bez dalších úprav. Roztoky byly

připraveny z redestilované a deionizované vody s vodivostí 55 nS připravené přístrojem Direct-Q Water Purification System od firmy Millipore (Massachusetts, USA).

Výpočet množství jednotlivých chemikálií pro přípravu požadované koncentrace je uskutečněn podle vzorce:

$$m = McV \quad (4.1)$$

kde: M – molární hmotnost (g mol^{-1});

c – koncentrace (mol l^{-1});

V – objem míchaného roztoku (l).

Pro analýzu byl použit roztok o koncentraci 0,01M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,01M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v 0,04M KOH.

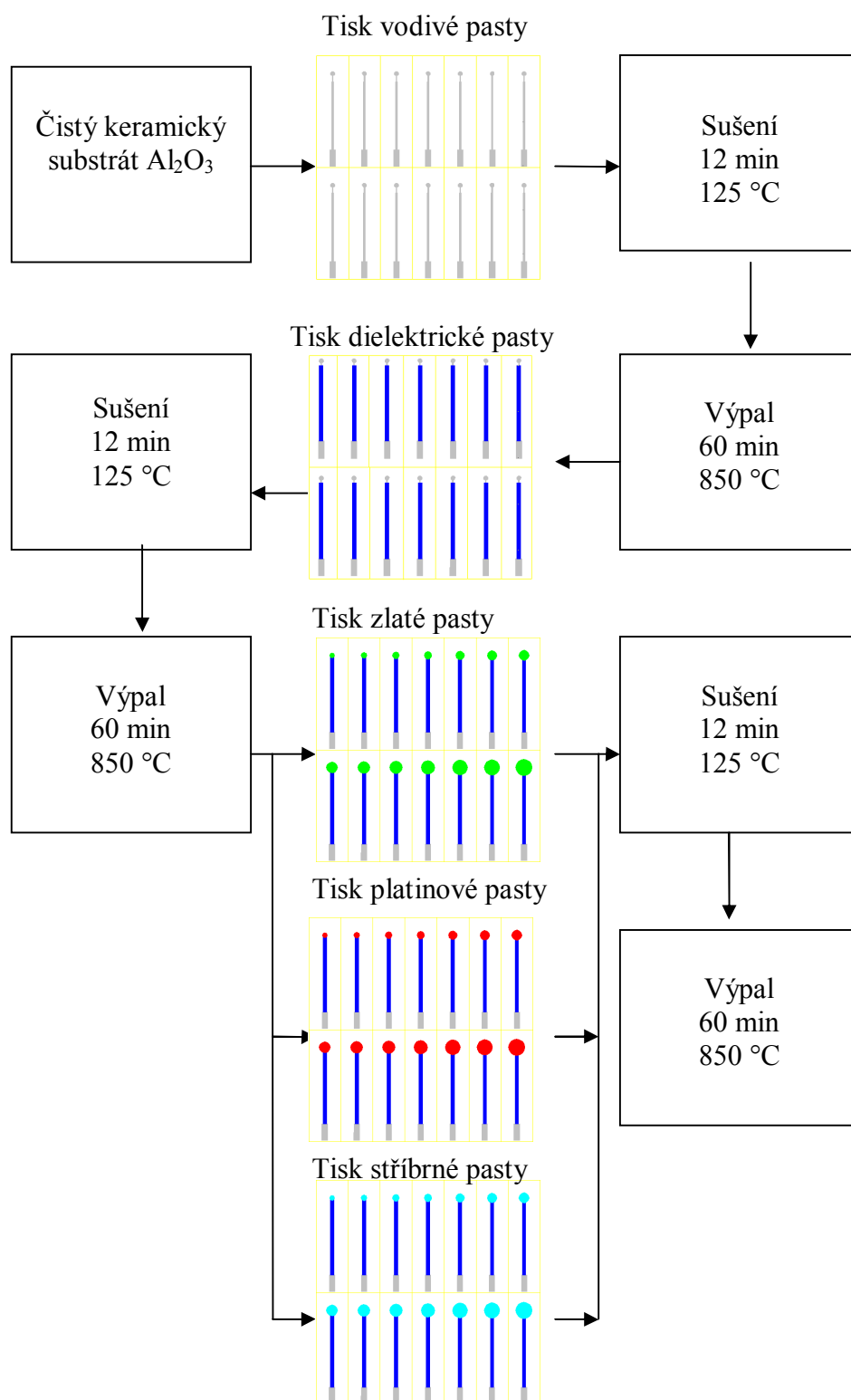
4.2 Experiment 1: Vliv velikosti plochy

Experiment má ukázat jaká bude proudová odezva při změně velikosti plochy elektrod (pracovní, pomocné a referenční). V tomto experimentu jsou pro měření použity dvě elektrody standardní (komerčně dostupné) a jedna realizovaná TLV technologií. Standardní elektrody jsou zvoleny podle toho, která TLV elektroda je v daném experimentu zkoumána.

4.2.1 Výroba tlustovrstvých elektrod

V této práci je výroba elektrod uskutečněná metodou sítotisku (viz. kap. 3.3) s použitím klasické TLV technologie. Požadované motivy jsou nanášeny vhodnými vodivými a dielektrickými pastami na keramický substrát z korundové keramiky (Al_2O_3). Elektrody jsou realizovány zlatou (pracovní elektrody), platinovou (pomocné elektrody) a stříbrnou (referenční elektrody) tlustovrstvou pastou. Všechny použité pasty byly od firmy ESL ElectroScience, UK. Tisk byl realizován na sítotiskovém poloautomatu TESLA UL515, viz. obr. 4.5.

Postup výroby jednotlivých elektrod je zobrazen na obr. 4.4.



Obr. 4.4: Postup výroby TLV elektrod



Obr. 4.5: Sítotiskový poloautomat TESLA UL515

Pro pracovní, pomocné a referenční elektrody bylo vyrobeno celkem 5 sad elektrod na keramických destičkách od každého typu, na kterých je 14 druhů elektrod různé velikosti. Pro různé velikosti kruhové plochy byla snímací plocha zvolena vzestupně od 1,04 do 10,94 mm². Příklad realizovaných elektrod je uveden na obr. 4.4.

Tab. 4.1: Použité pasty pro výrobu TLV elektrod

Druh elektrody	Obrazový motiv	Funkční složka	Označení pasty
pracovní	přívody	AgPdPt	ESL 9562-G
	Krycí vrstva	skleněná frit	ESL 4917
	snímací plocha	Au	ESL 8881 - B
pomocná	přívody	AgPdPt	ESL 9562-G
	krycí vrstva	skleněná frit	ESL 4917
	snímací plocha	Pt	ESL 5545
referenční	přívody	AgPdPt	ESL 9562-G
	krycí vrstva	skleněná frit	ESL 4917
	snímací plocha	Ag	ESL 9912 - K

4.2.2 Nastavení parametrů měření

Pro měření cyklické voltametrie byl použit program VoltaMaster 4.0 s nastavením parametrů měření tak, jak je uvedeno na obr. 4.6.

Pot. Cyclic Voltammetry

Potentiostatic ramp		Maximum current	1 A
Potential 0	-200 mV	Minimum current	-1 A
Potential 1	-200 mV	Priority auto ranging	☒
Potential 2	700 mV	Maximum range	100 μ A
Scan rate	7 mV/sec.	Minimum range	100 μ A
Step	0.01785 sec.	Filter	1 sec.
Step	0.125 mV	Ohmic Drop Comp.	No
D/A OUT initial	0 mV	R to compensate	0 ohm
D/A OUT final	0 mV	Record a number of	3 cycles
A/D IN	☐		
Open circuit at end	☒		

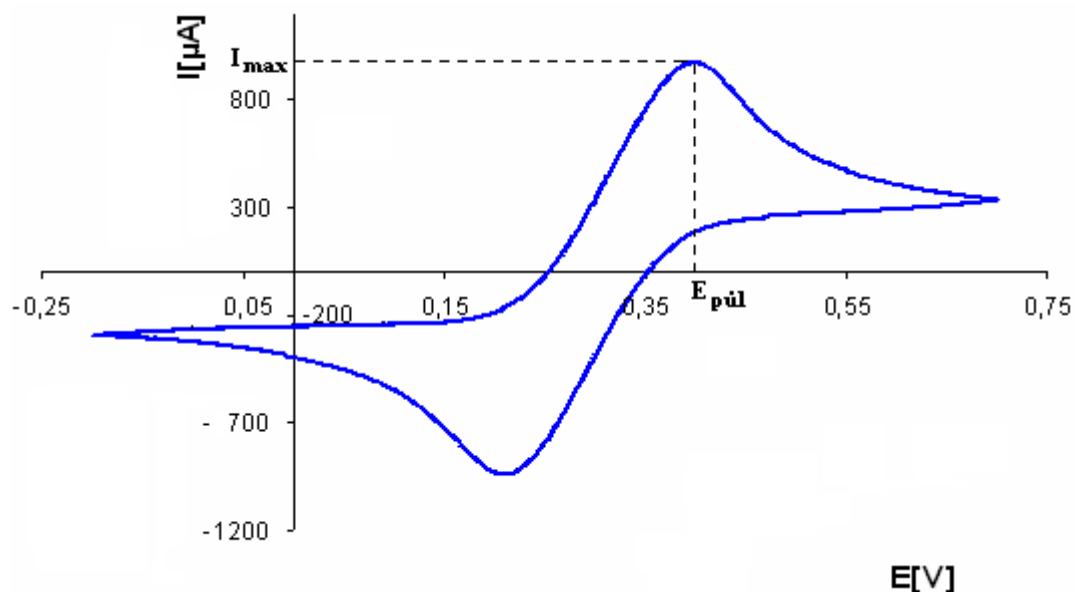
OK Cancel

Potentials are measured versus REF. Linear voltammetry is run if Potential 2 = Potential 1. If Potential 0 = Last or Free or OCP, amplitudes are set versus Last, Free or OCP value. If Potential 0 = numerical value, potentials are set versus REF.

Obr. 4.6: Nastavení parametrů

4.2.3 Měření vlivu velikosti elektrod na výstupní proudovou odezvu

Měření bylo provedeno na měřicí aparatuře uvedené v kapitole 4.1.1. Pro měření byl potenciostat nastaven tak, jak je uvedeno na obrázku 4.6. Tzn., že byl potenciál nastaven od -200 mV do 700 mV a byla odečítána hodnota proudu. Výsledkem měření je voltmetrická křivka obsahující oxidační a redukční složku. Všechny měřené elektrody jsou snímány třemi cykly. Výsledky jsou zpracovány ze třetího snímaného cyklu, kdy už došlo k ustálení cyklického průběhu. Příklad průběhu získaného cyklickou voltametrií pro zlatou pracovní elektrodu z tlustovrstvé pasty je uveden na obr. 4.7. Pro každou složku byl vyhodnocen maximální proud $I_{\max}$ a půlvlnný potenciál $E_{p/2}$ v hodnotě maximálního proudu $I_{\max}$ tak, jak je naznačeno na obrázku obr. 4.7. Nestabilita u prvních dvou cyklů byla způsobena, tím že během průběhu elektrolyzy se na povrchu elektrody vytváří filmy látek z roztoku či látek vznikající elektrodovými reakcemi. Samotný materiál elektrod může redukovat či oxidovat.

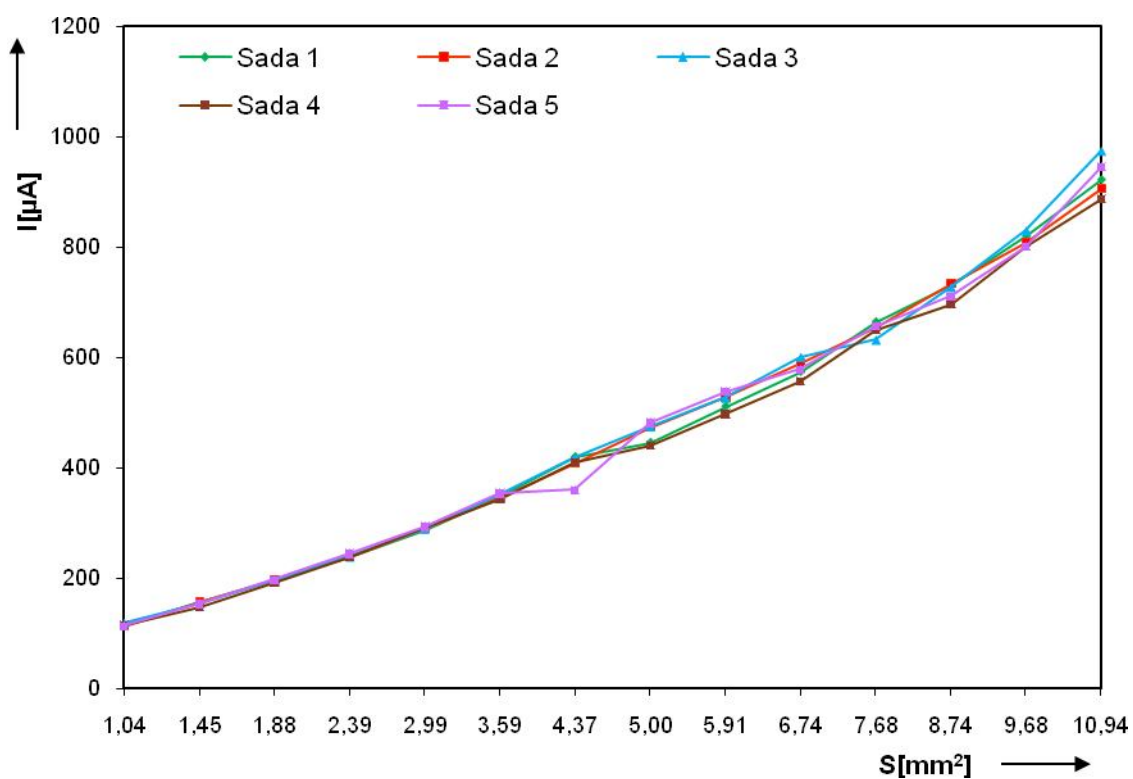


Obr. 4.7: Příklad průběhu cyklické voltametrie na pracovní elektrodě s geometrickou plochou $10,94 \text{ mm}^2$

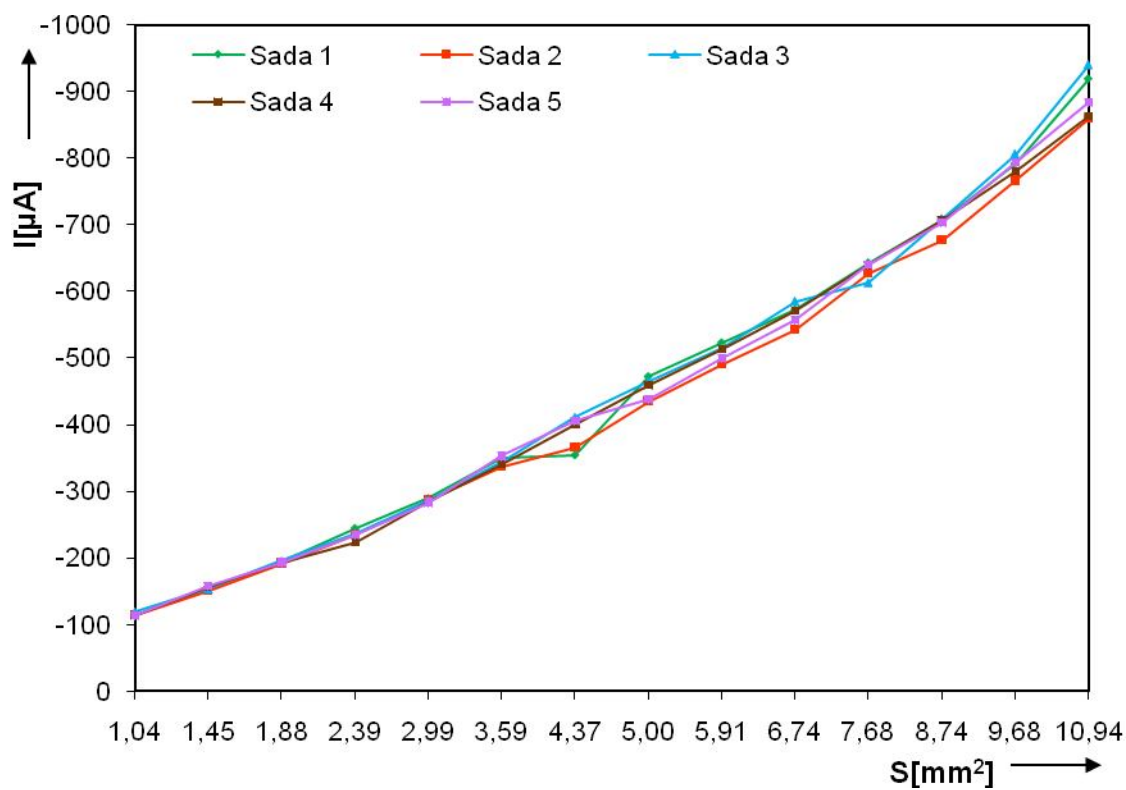
A. Pracovní elektroda

Pro zjišťování proudové závislosti na velikosti plochy pracovní je použita zlatá elektroda, jejíž postup výroby a použitý materiál je uveden na obr. 4.4 respektive v tab. 4.1. Standardní elektrody použité pro tento experiment jsou následující: pomocná – platina (UMMPTB11 od firmy Sycopel Scientific, UK), referenční – Ag/AgCl (od firmy Crytus, CZ). Výsledky měření proudové odezvy na změny velikosti plochy jsou zobrazeny na obr. 4.8, obr. 4.9, obr. 4.10 a hodnoty půvlnného potenciálu na obr. 4.11.

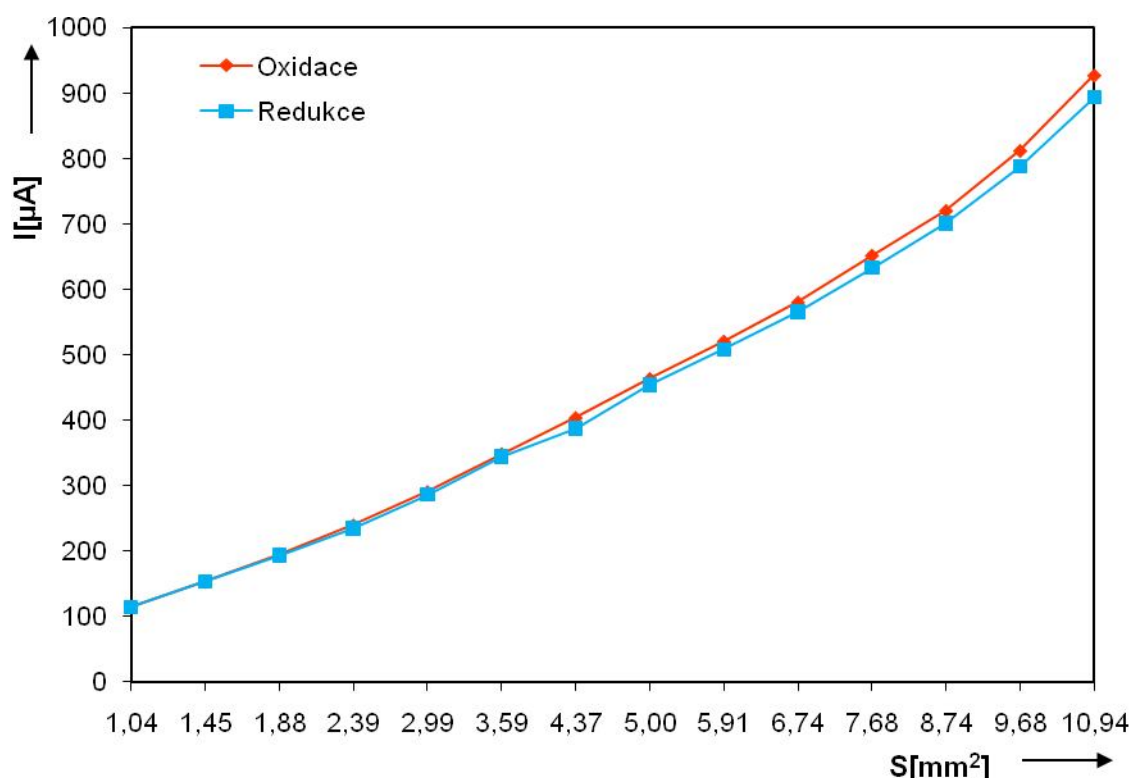
Obr. 4.8 ukazuje závislost změny anodického proudu na velikosti geometrické plochy elektrody, nebo-li oxidační část. Na obr. 4.9 je pak zobrazena závislost změny katodického proudu na velikosti geometrické plochy pracovní elektrody, nebo-li redukční část.



Obr. 4.8: Závislost anodického proudu na velikosti geometrické plochy pracovní elektrody



Obr. 4.9: Závislost katodického proudu na velikosti geometrické plochy pracovní elektrody

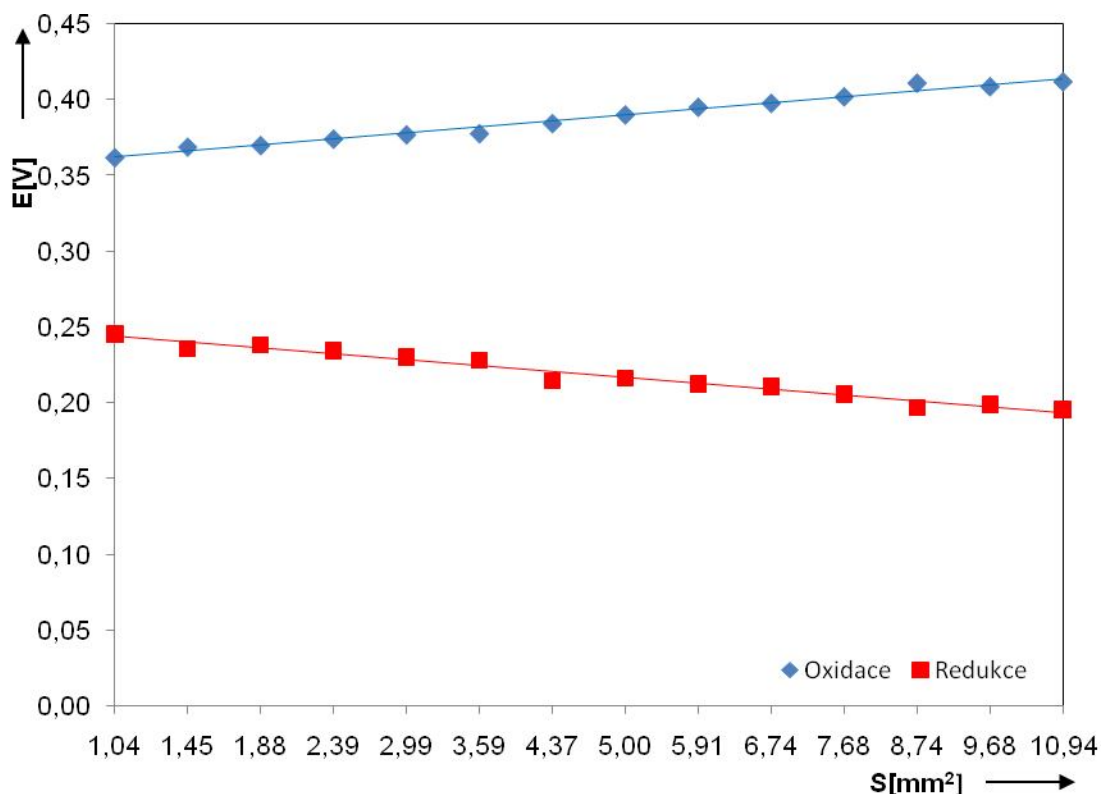


Obr. 4.10: Porovnání proudové odezvy v závislosti na geometrické plochy elektrody elektrody při oxidaci a redukci

Jaký je rozdíl mezi naměřenými hodnotami anodického a katodického proudu ukazuje graf na obr. 4.10, který zobrazuje průměrné hodnoty proudu obou složek. Pro menší plochy snímaných elektrod jsou tyto dvě složky proudu téměř identické. Jejich rozdíl se zvětšuje při zvětšování velikosti snímané plochy. To je pravděpodobně způsobeno tím, že při oxidaci je detekován ferrokyanid draselný a v redukční části ferrikyanid draselný. Po proložení získaných dat na obr 4.10 lineární křivkou byla pomocí vztahu 4.2 stanovena hodnota strmosti oxidace $75,43 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ a redukce $72,83 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Z uvedených výsledků lze konstatovat, že s rostoucí velikostí plochy hodnota proudu stoupá téměř lineárně. To potvrzuje předpoklad, který vychází z Cottrelvy rovnice (2.11).

Vztah pro výpočet strmosti proudové odezvy v závislosti na změně geometrické plochy elektrody je:

$$St_I = \frac{\Delta I}{\Delta S} = \frac{815 - 68}{10,94 - 1,04} = 75,43 \mu\text{A} / \text{mm}^2 \quad (4.2)$$



Obr. 4.11: Průměrné hodnoty půlvlnného potenciálu na změně geometrické plochy elektrody

Vztah pro výpočet strmosti anodického půlvlnného potenciálu v závislosti na změně geometrické plochy elektrody je:

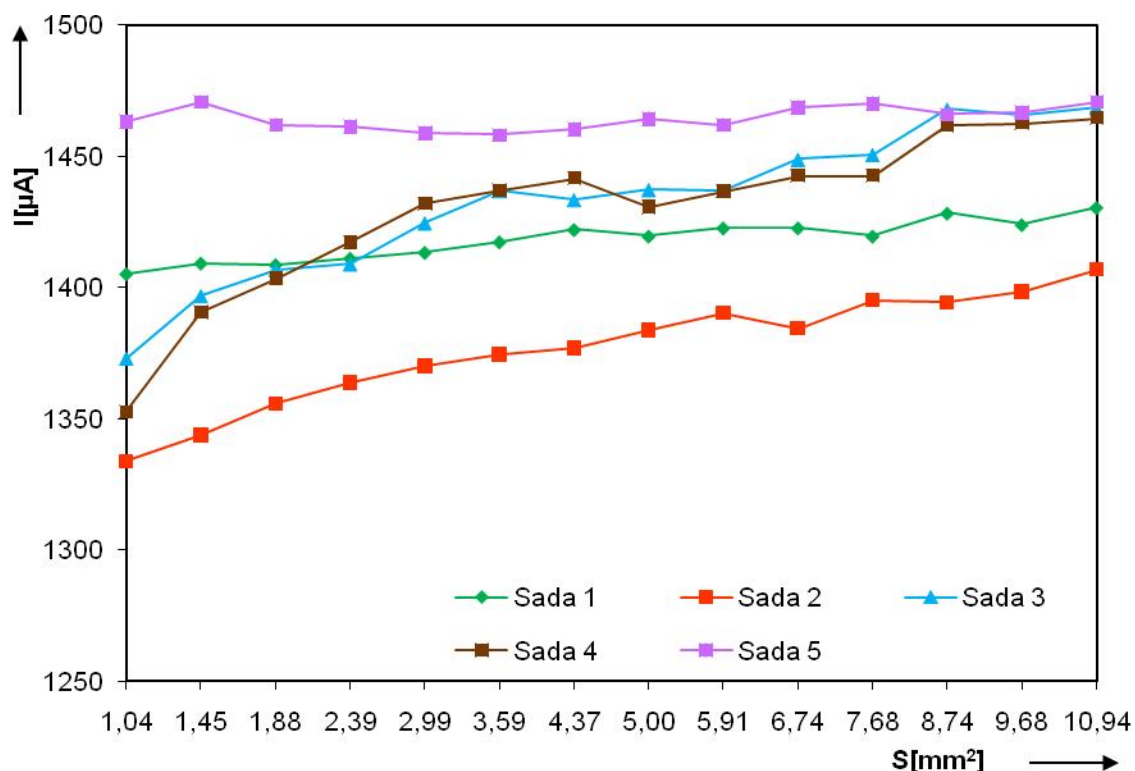
$$St_E = \frac{\Delta E}{\Delta S} = \frac{0,415 - 0,362}{10,94 - 1,04} = 0,0053 = 5,3 \text{ mV} / \text{mm}^2 \quad (4.3)$$

Graf na obr. 4.11 znázorňuje průměrnou hodnotu půlvlnného potenciálu pro oxidační a redukční část, při změně geometrické plochy elektrody. Z grafu je zřejmé, že hodnota anodického půlvlnného potenciálu mírně stoupá a její strmost je $5,3 \text{ mV/mm}^2$. Oproti tomu hodnota redukční části půlvlnného potenciálu mírně klesá a její strmost činí 5 mV/mm^2 . Z numerického porovnání je strmost redukční části větší o $0,3 \text{ mV/mm}^2$. Průměrné hodnoty obou půlvlnných potenciálů mají průběh zcela lineární.

B. Pomocná elektroda

Pro měření závislosti elektrických veličin na změnu velikosti plochy pro pomocnou elektrodu byla použita platinová elektroda vyrobená TLV technologií. Standardní elektrody

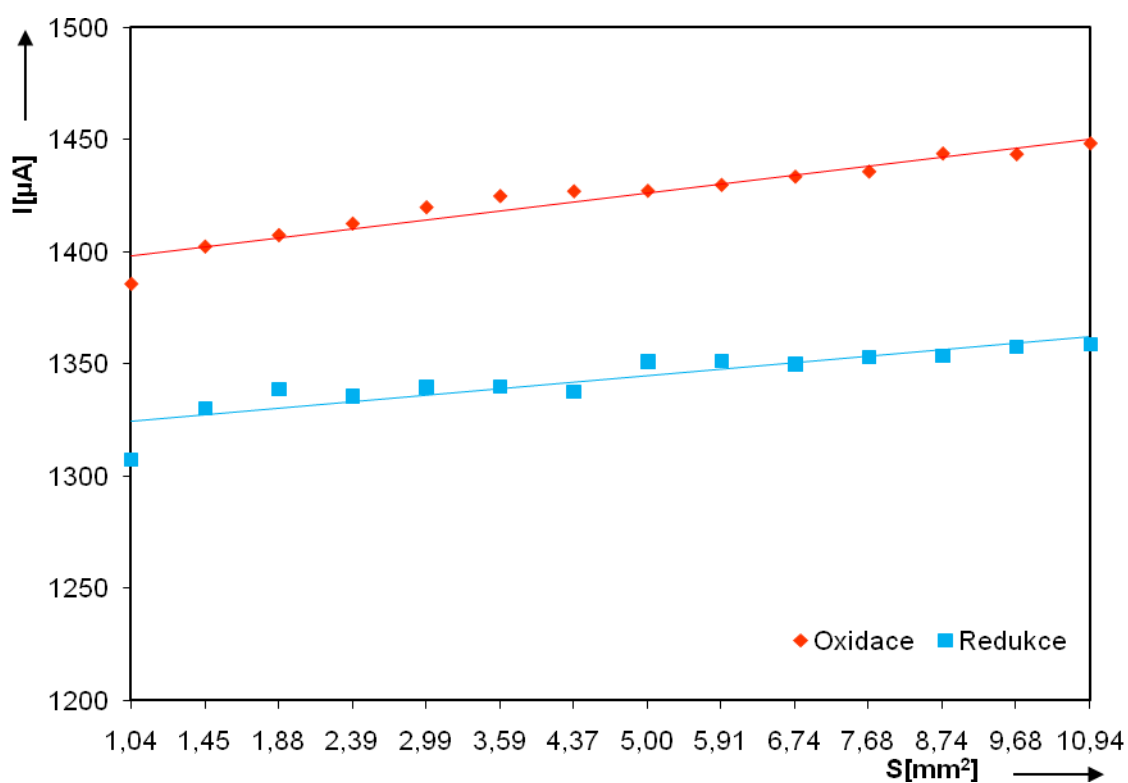
použité pro tento experiment jsou následující: pracovní – zlatá (UMMAUR11 od firmy Sycopel Scientific, UK), referenční – Ag/AgCl (od firmy Crytus, CZ). Výsledky měření změny a velikosti plochy na proudovou odezvu jsou zobrazeny na obr. 4.12 a obr. 4.12, hodnoty půvlnného potenciálu potom na obr. 4.14 a obr. 4.15.



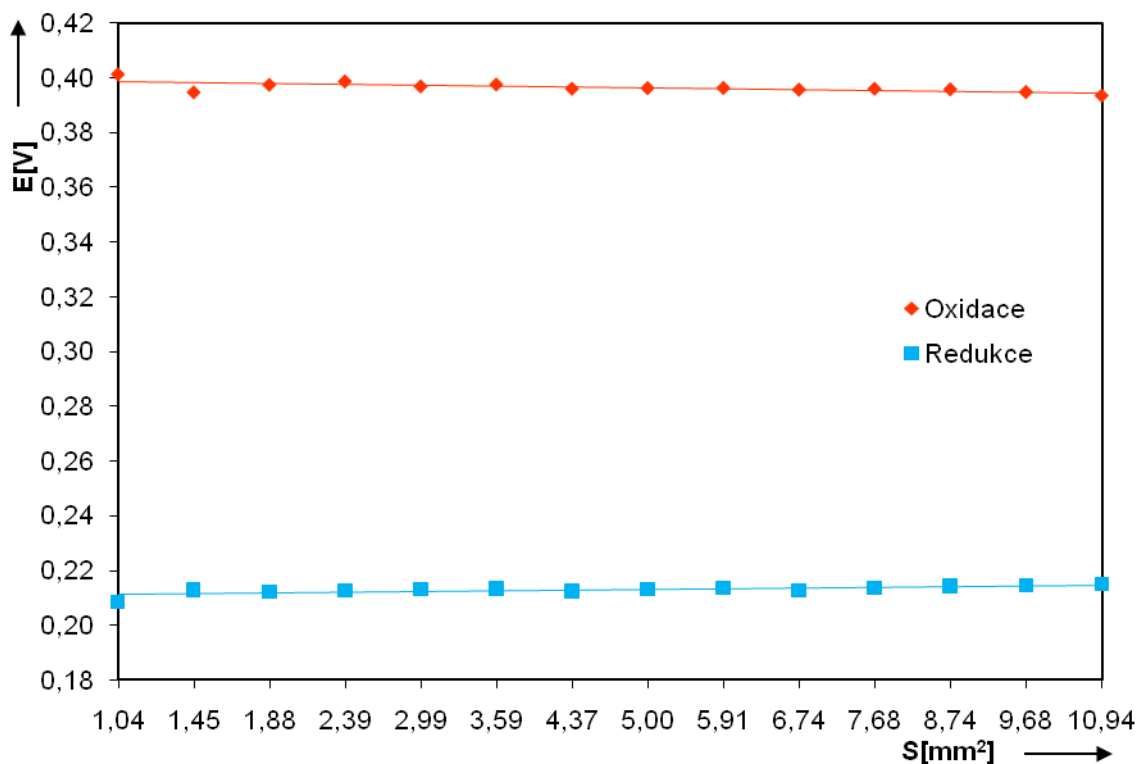
Obr. 4.12: Závislost anodického proudu na změně velikosti geometrické plochy elektrody

Graf na obr. 4.12 znázorňuje závislost anodického proudu na velikost geometrické plochy elektrody.

Obr. 4.13 ukazuje, jak velký je rozdíl mezi anodickým a katodickým proudem při změně velikosti geometrické plochy pomocné elektrody. Pro přehlednější porovnání hodnot byl záporný katodický proud převeden na absolutní hodnotu a vyneseno do stejného grafu s anodickým proudem. Průběh oxidace má stoupající tendenci a její strmost činí $6,41 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Oproti tomu průběh redukce stoupá mírněji a její strmost činí $2,38 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. S porovnáním s pracovní elektrodou je proudová odezva zanedbatelná.

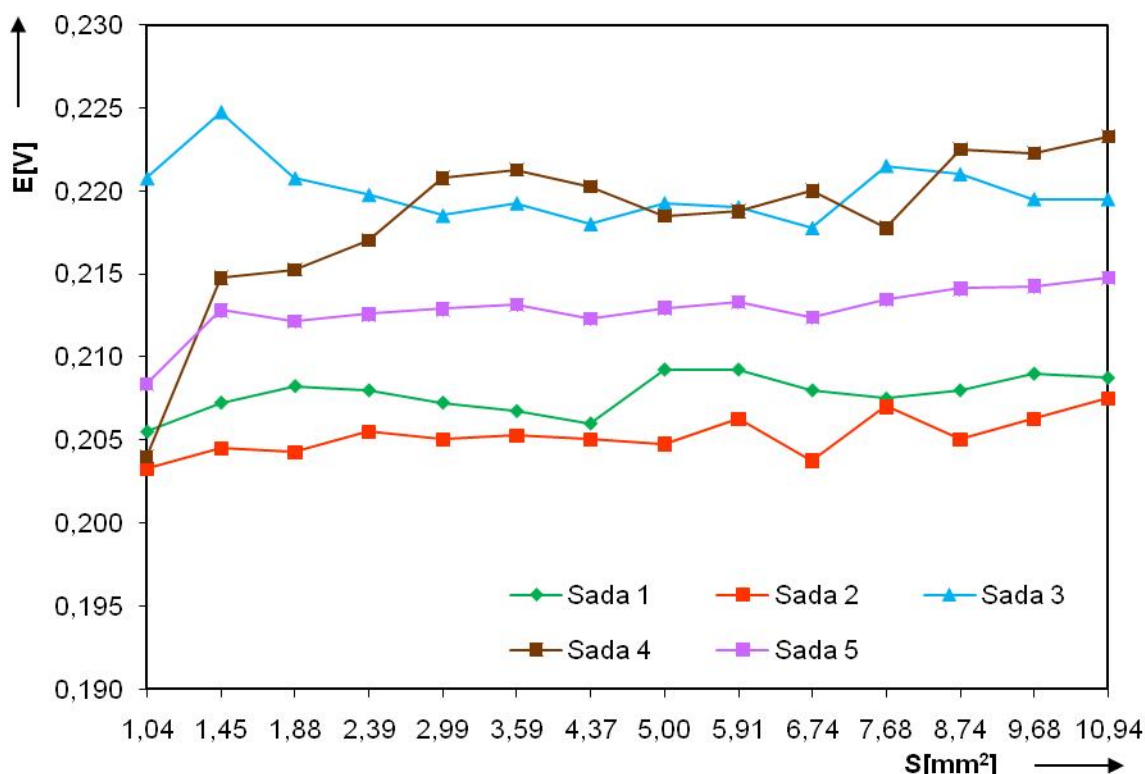


Obr. 4.13: Porovnání průměrných hodnot proudové odezvy při oxidaci redukci na změně geometrické plochy elektrody



Obr. 4.14: Závislost půlvlnných potenciálu oxidace a redukce na geometrické plochy elektrody

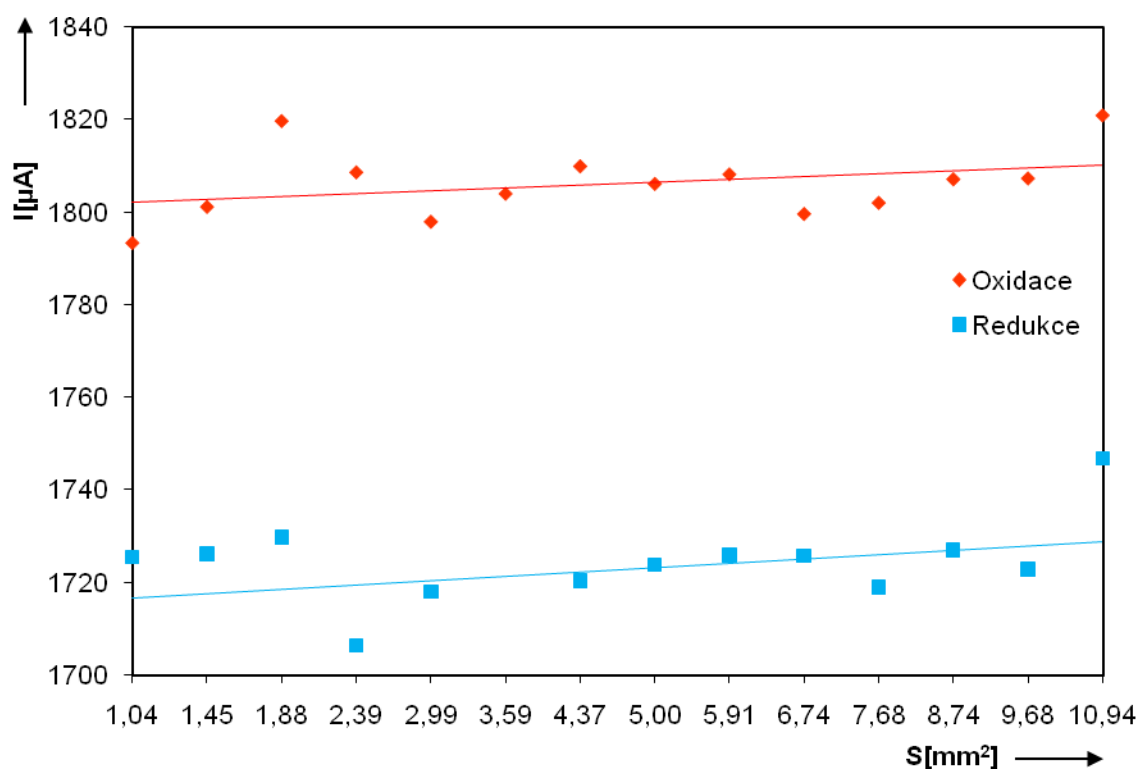
Graf na obr. 4.14 znázorňuje průměrné hodnoty půlvlnného potenciálu pro oxidaci a redukci pro pomocnou elektrodu. Průběh oxidačního půlvlnného potenciálu představuje lineární mírně klesající a její strmost činí $-0,33 \text{ mV/mm}^2$. Redukční průběh je mírně rostoucí s indexem strmosti $0,27 \text{ mV/mm}^2$. Graf na obr. 4.15 představuje příklad závislost půlvlnného potenciálu na velikosti geometrické plochy elektrody při redukci pro jednotlivé sady.



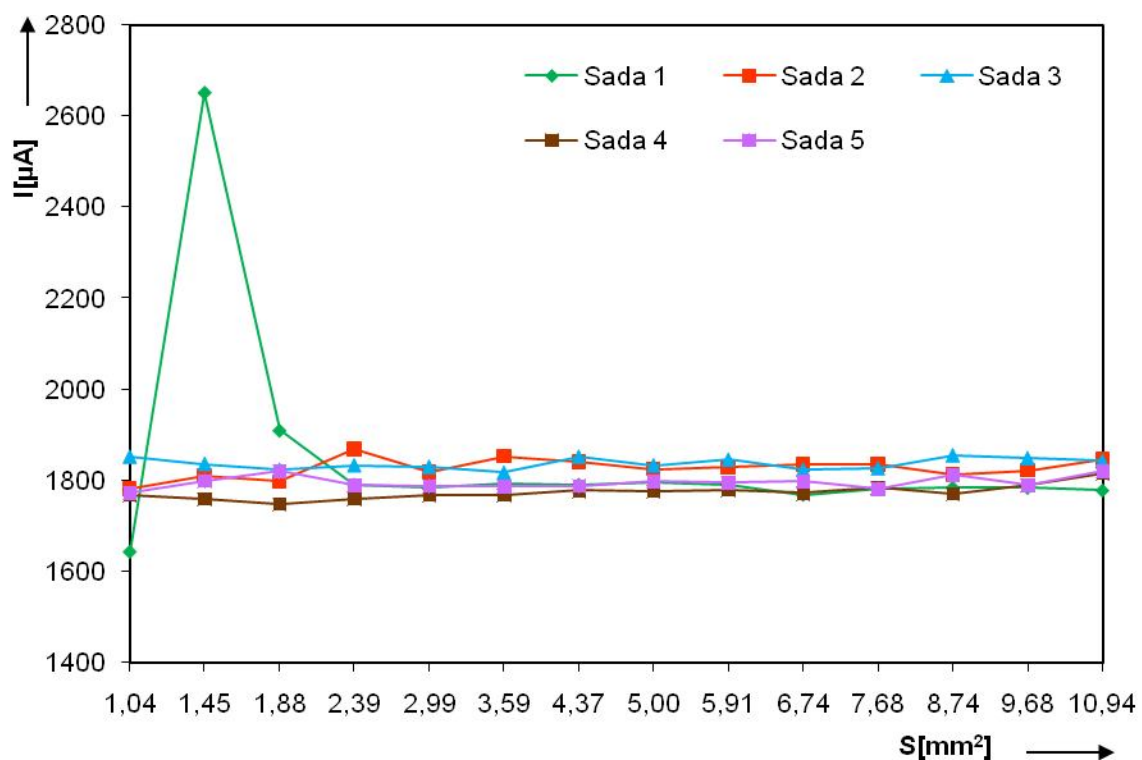
Obr. 4.15: Závislost katodického půlvlnného potenciálu na geometrické plochy elektrody

C. Referenční elektroda

Pro zjištění závislosti proudové odezvy elektrochemického systému na ploše TLV referenční elektrody je použita elektroda stříbrná. V tomto případě byly jako standardní elektrody použity: pracovní (zlato viz. kap. 4.1.1) pomocná (platina viz. kap. 4.1.1). Závislosti proudové odezvy na změnu geometrické plochy jsou zobrazeny v grafech na obr. 4.16 a obr. 4.17. Závislosti pro změřené hodnoty půlvlnného potenciálu jsou uvedeny v grafech na obr. 4.18 a obr. 4.19.



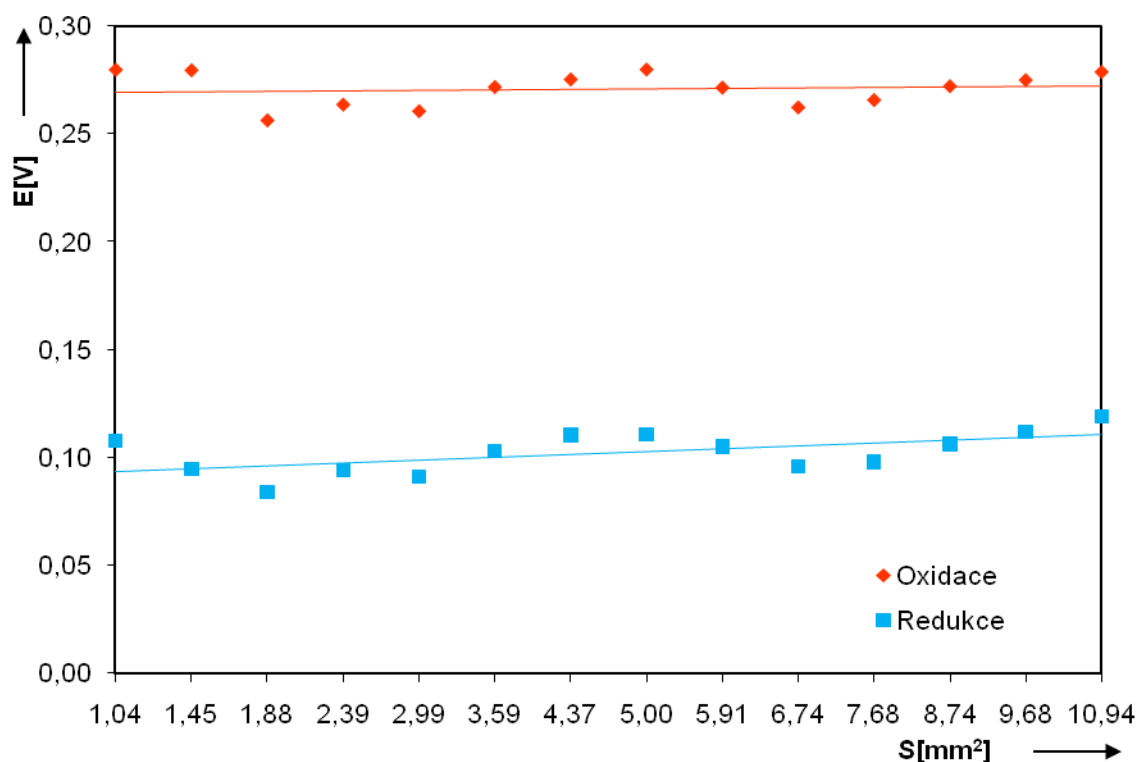
Obr. 4.16: Průměrné hodnoty proudu v závislosti na změně geometrické plochy elektrody



Obr. 4.17: Závislost anodického proudu na velikosti geometrické plochy elektrody

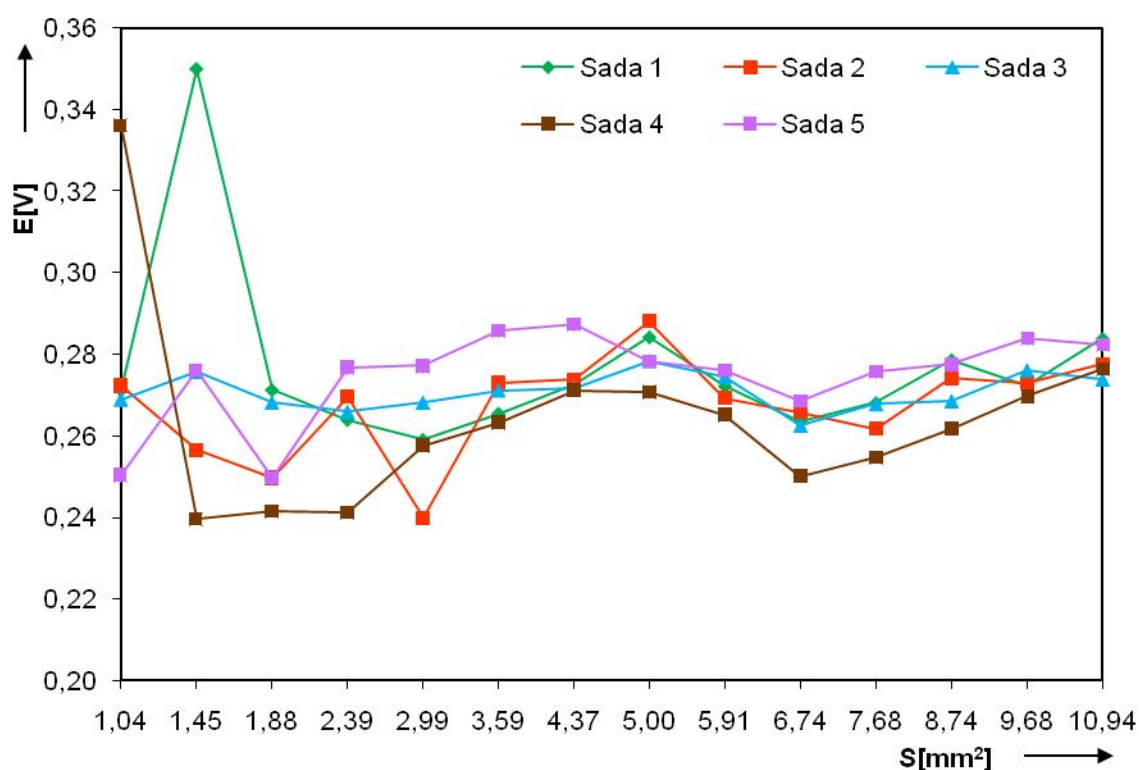
Graf na obr. 4.16 ukazuje závislost průměrných hodnot anodického a katodického proudu na změně geometrické plochy elektrody. Z grafu je patrné, že proudová odezva je zde téměř nezávislá na velikosti plochy elektrod. Strmost oxidace činí $0,53 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ a strmost redukce činí $0,868 \mu\text{A}/\text{mm}^2$.

Graf na obr. 4.17 je zobrazen jako příklad průběhu anodického proudu. První série elektrod ukazuje chybu, ke které došlo při měření elektrody, jejíž plocha je $1,45 \text{ mm}^2$. Tato chyba se projevila i v katodické části a v půlvlnném potenciálu. Z průměrných hodnot proudu (obr. 4.16) je možné vypočítat, že hodnoty proudu mírně rostou. Při vynášení průměrné hodnoty zde nebyla zaznamenána zmíněná chyba, neboť by způsobila změnu směrnice a průběh by byl klesající. K určité chybě došlo ve stejné sérii i u plochy elektrody $1,04 \text{ mm}^2$, kdy je naměřena pro změnu malá hodnota. Chyba je pravděpodobně způsobena nečistotou na elektrodě.



Obr. 4.18: Závislost půlvlnných potenciálů oxidace a redukce na velikosti geometrické plochy elektrody

V grafu na obr. 4.18 je znázorněn průběh průměrných hodnot referenční elektrody oxidace a redukce půlvlnného potenciálu. Průměrný oxidační průběh je podle směrnice téměř rovný se strmostí $0,247 \text{ mV}/\text{mm}^2$. Průměrný redukční průběh je mírně stoupající se strmostí $0,45 \text{ mV}/\text{mm}^2$. Názorný příklad průběhu pro anodický půlvlnný potenciál referenční elektrody je znázorněn na obr. 4.19.



Obr. 4.19: Závislost anodického půlvlnného potenciálu na velikosti geometrické plochy elektrody

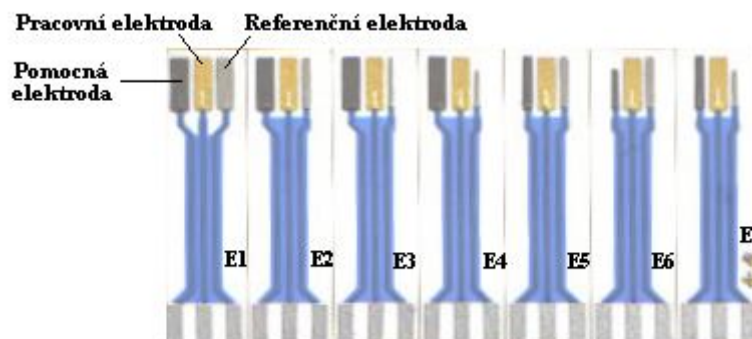
Jelikož oxidační složka dosahuje ve většině případů větších proudových hodnot, než redukčních, jsou následující experimenty zaznamenávány jen ve složce oxidační. Průběhy oxidace a redukce mají dostatečně podobný průběh a proto v dalších experimentech bude zaznamenávána pouze složka oxidace.

4.3 Experiment 2: Změna velikosti TLV elektrod v tříelektrodovém systému na jednom substrátu

4.3.1 Úvod

Experiment 1 byl zaměřen na změnu velikosti geometrické plochy TLV elektrody, kdy byly pro měření v tříelektrodovém systému vždy použity dvě standardní elektrody a jedna tlustovrstvá. Druhý experiment je rovněž zaměřen na změnu geometrické plochy elektrody. V tomto případě jsou všechny tři elektrody tlustovrstvé a jsou umístěny na jednom společném substrátu, který tvoří tlustovrstvý senzor. Experiment je zaměřen na elektrody pomocné a referenční, neboť z literatury víme, že pracovní elektroda je závislá na ploše elektrody, což potvrdily i vlastní výsledky uvedené v kapitole 4.2.

Pro tento experiment bylo z hlediska finanční a technické náročnosti vymezeno jen sedm tříelektrodových systémů (senzorů), jak je ukázáno na reálném vzorku ze sedmi elektrodami zobrazeném na obr. 4.20.



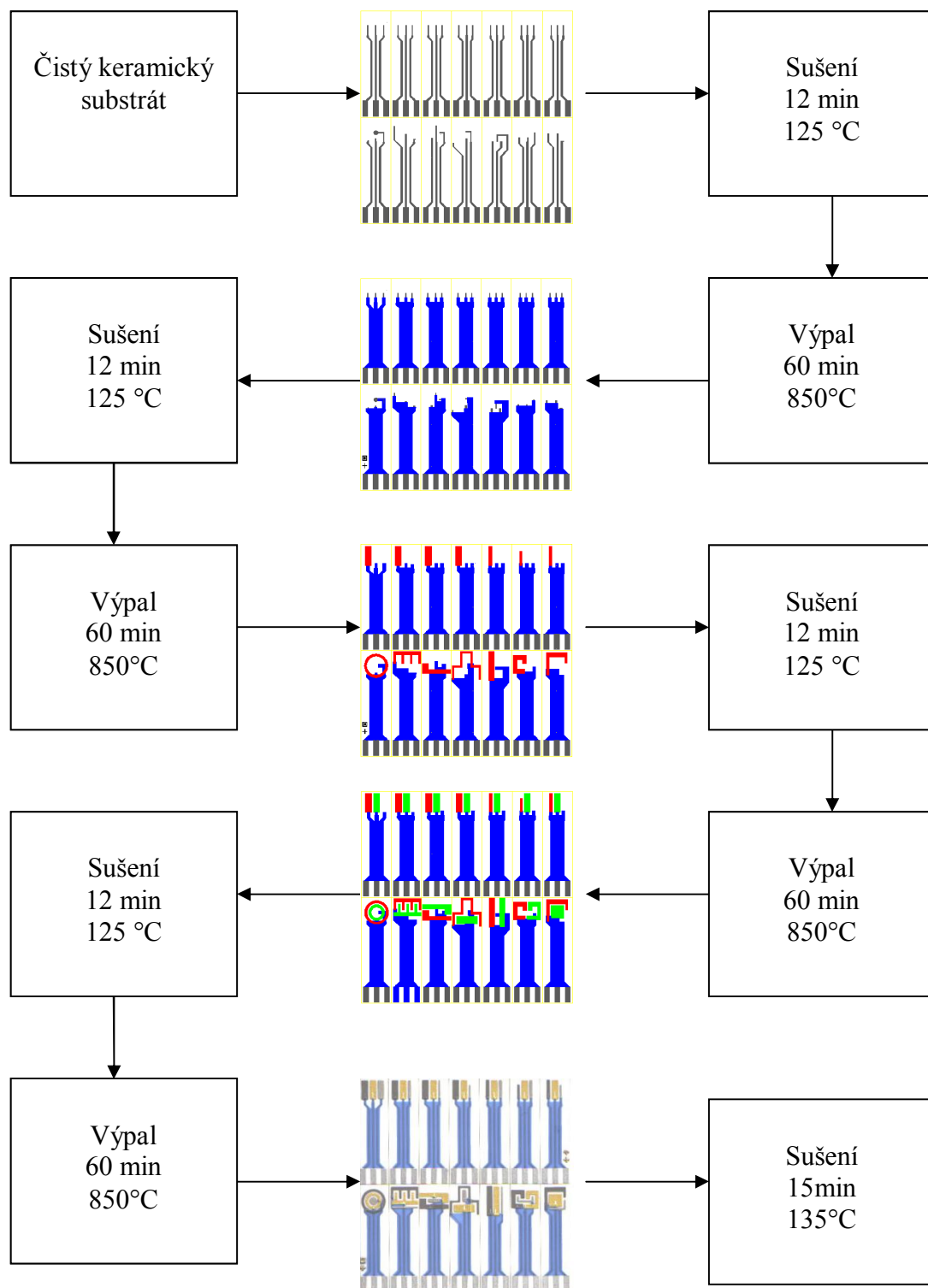
Obr. 4.20: Realizované tlustovrstvé senzory

4.3.2 Výroba TLV tříelektrodového systému

Výroba elektrodového systému je podobná jako u experimentu 1 a probíhá nanesením obrazců na keramický substrát metodou sítotisku pomocí poloautomatu Tesla U515. Pasty použité pro výrobu TLV elektrod jsou uvedeny v tab. 4.2 a proces výroby je zobrazen na obr. 4.21.

Tab. 4.2: Pasty použité pro výrobu TLV elektrod

Druh pasty	Tříelektrodový systém		
	Pracovní elektroda	Pomocná elektroda	Referenční elektroda
Vodivá (přívody)	AgPdPt	AgPdPt	AgPdPt
Označení	ESL 9562 - G	ESL 9562 - G	ESL 9562 - G
Dielektrická (krycí)	skleněná fritá	skleněná fritá	skleněná fritá
Označení	ESL 4917	ESL 4917	ESL 4917
Vodivá (elektrody)	Au	Pt	Ag/AgCl
Označení	ESL 9912 - K	ESL 5545	DuPont 5874



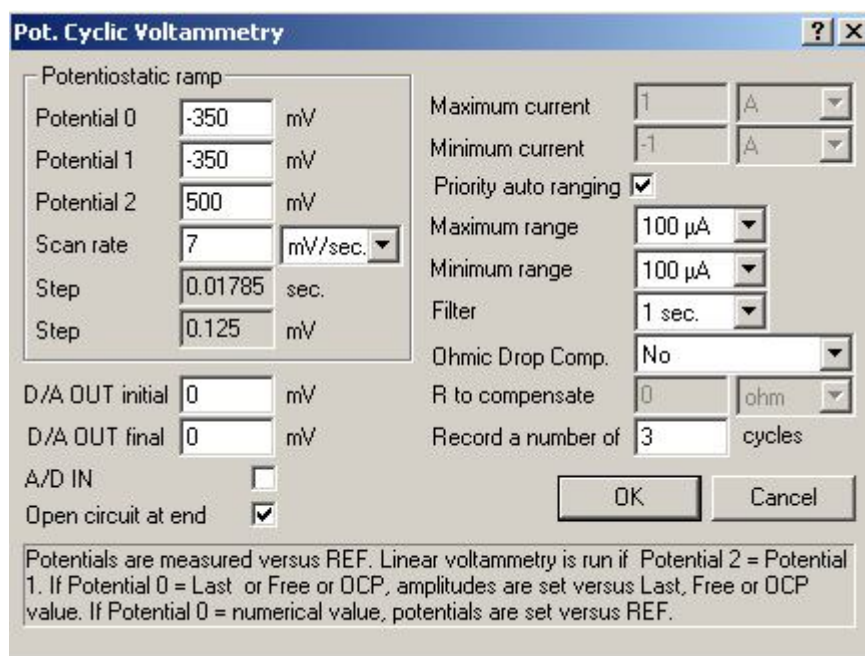
Obr. 4.21: Proces výroby elektrod a elektrodových systémů pro druhý a třetí experiment

Tab. 4.3: Navržené plochy elektrod (označení elektrod Ex viz obr. 4.20)

Elektroda	Pasta	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
		S[mm ²]	S[mm ²]	S[mm ²]	S[mm ²]	S[mm ²]	S[mm ²]	S[mm ²]
Pracovní	Au	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75
Pomocná	Pt	6,75	6,75	6,75	6,75	3,375	1,69	3,375
Referenční	Ag/AgCl	6,75	3,375	2,25	1,69	3,375	3,375	1,69

4.3.3 Měření

Pro měření druhého experimentu byla opět použita cyklická voltametrie. Pro změnu velikosti TLV elektrod v tříelektrodovém systému na jednom substrátu byl použit program VoltaMaster 4.0 s nastavením parametru měření, jak je uvedeno na obr. 4.22.



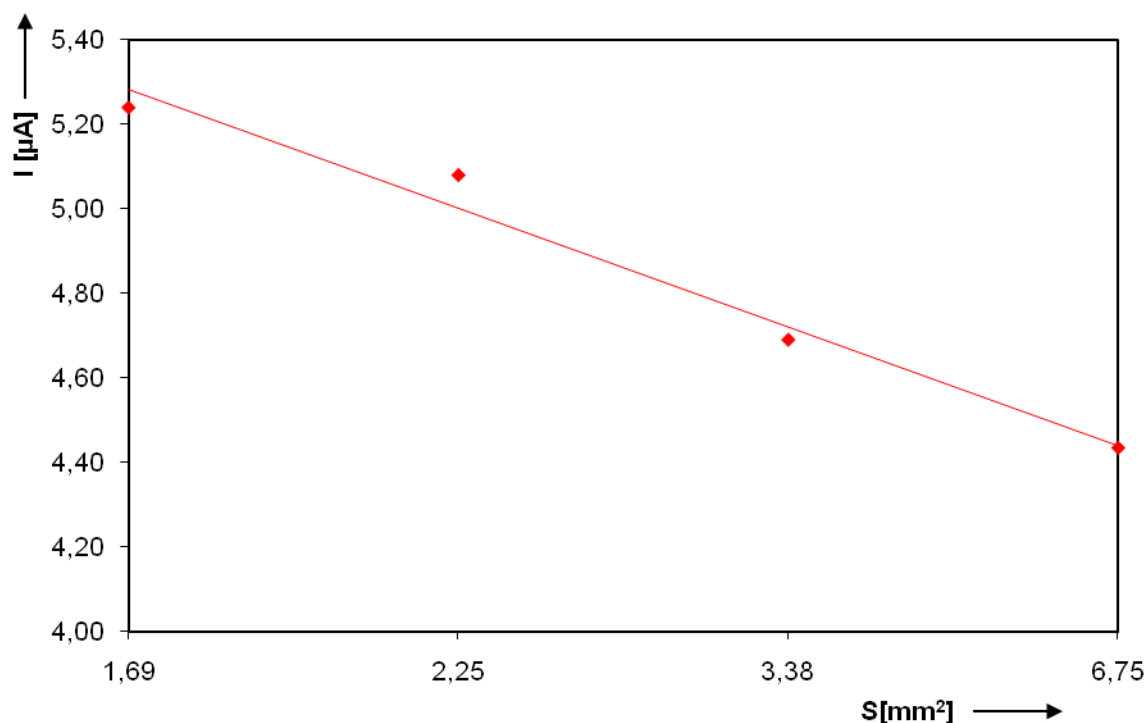
Obr. 4.22: Nastavení parametrů pro měření

Roztok, ve kterém byl experiment proveden, je stejný jako v experimentu 1. Jedná se o roztok ferrokyanidu a ferrikyanidu draselného (viz kap. 4.1.2). Jediný rozdíl byl v tom, že roztok byl zředěn destilovanou vodou v poměru 1:5 z důvodu agresivity roztoku vůči TLV elektrodám. Měřicí aparatura byla opět zapojena v tříelektrodovém uspořádání.

A. Referenční elektroda

Pro měření závislosti proudové odezvy na velikosti aktivní plochy referenční elektrody byly použity elektrody E1, E2, E3 a E4, které jsou zobrazeny na obr. 4.20. Jejich geometrická plocha je uvedena v tab. 4.3. Pracovní a pomocné elektrody zde mají konstantní

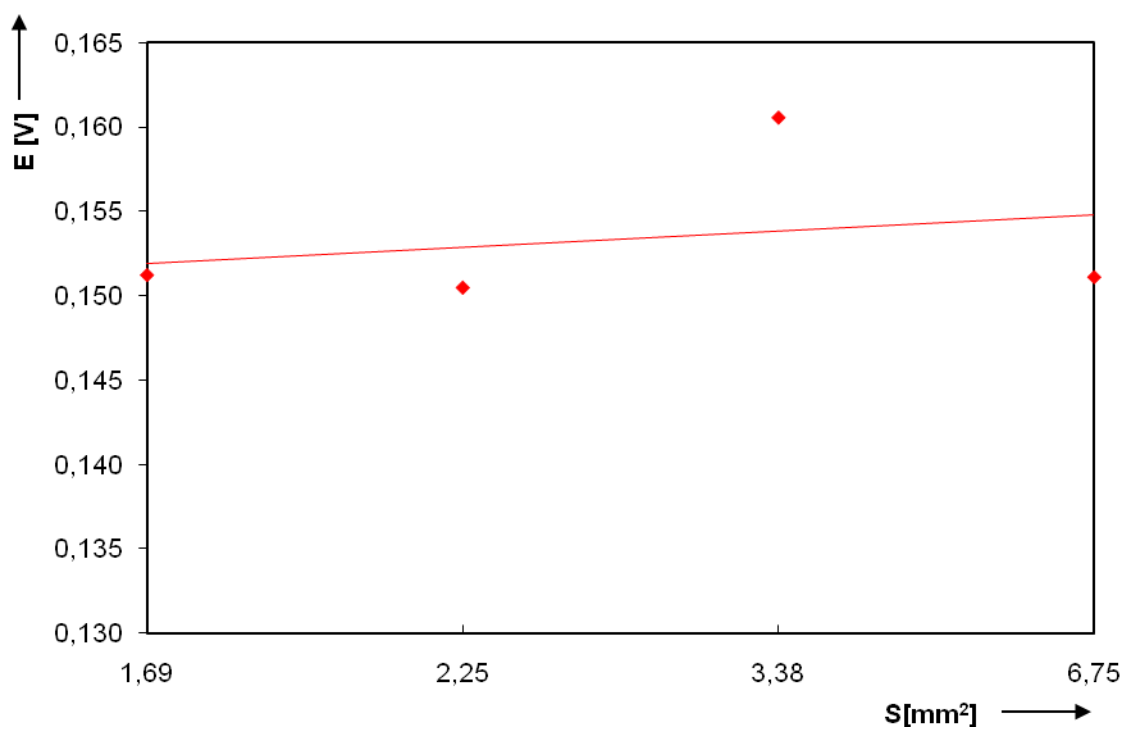
velikost. Pro každý typ senzoru bylo provedeno pět měření na pěti, předem vyrobených, senzorech. Z měření provedeného cyklickou voltametrií byl opět zpracováván až třetí průběh (cyklus).



Obr. 4.23: Průměrná hodnota závislosti proudu na velikosti geometrické plochy referenční elektrody

Graf směrnice při průměrných hodnotách proudu na obr. 4.23 potvrzuje, že s rostoucí plochou hodnota proudu klesá se strmostí $-0,17 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Při srovnání výsledů s grafy v experimentu 1 na obr. 4.17 a obr. 4.16 vychází opačný průběh, kde jejich hodnoty mírně stoupaly a strmost činí $0,53 \mu\text{A}/\text{mm}^2$.

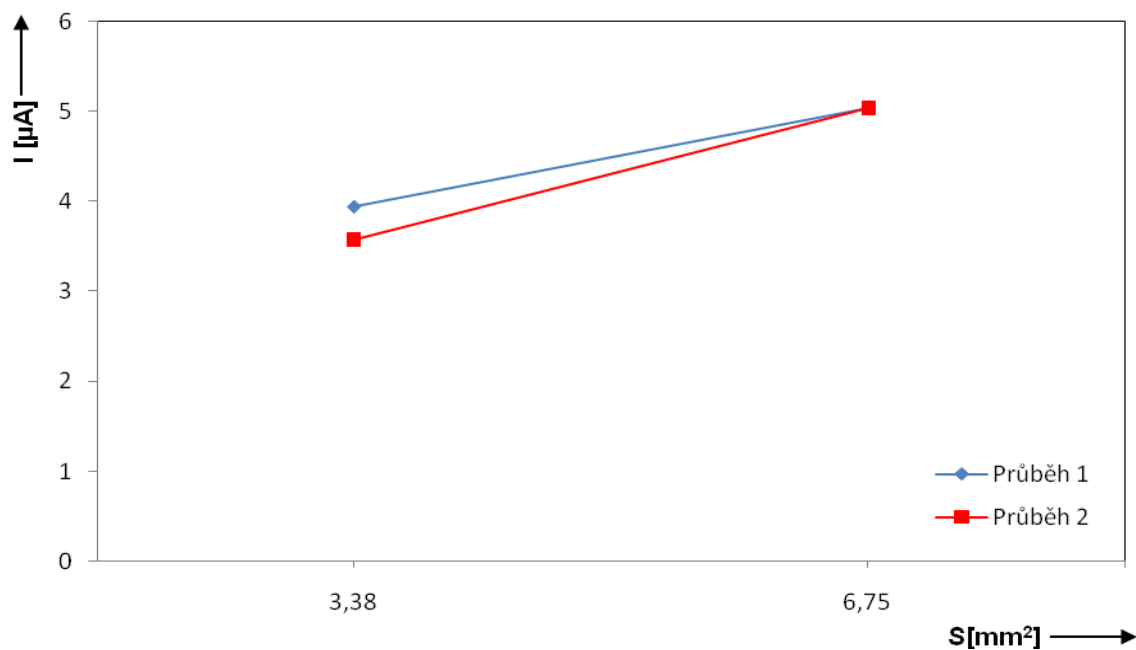
Z grafu obr. 4.24 je zřejmé, že se půlvlnný potenciál mění max. v rozsahu 20 mV, což pro praktické použití nepředstavuje výrazný problém. Strmost půlvlnného potenciálu dosahuje hodnotu $1,383 \text{ mV}/\text{mm}^2$. Porovnáním dosažených výsledků s experimentem 1 (s grafem na obr. 4.18), kde strmost činí $0,247 \text{ mV}/\text{mm}^2$ vyplývá, že strmost tříelektrodového systému vyrobený z TLV past je větší.



Obr. 4.24: Průměrná hodnota půlvlnného potenciálu v závislosti na změně velikosti geometrické plochy referenční elektrody

B. Pomocná elektroda

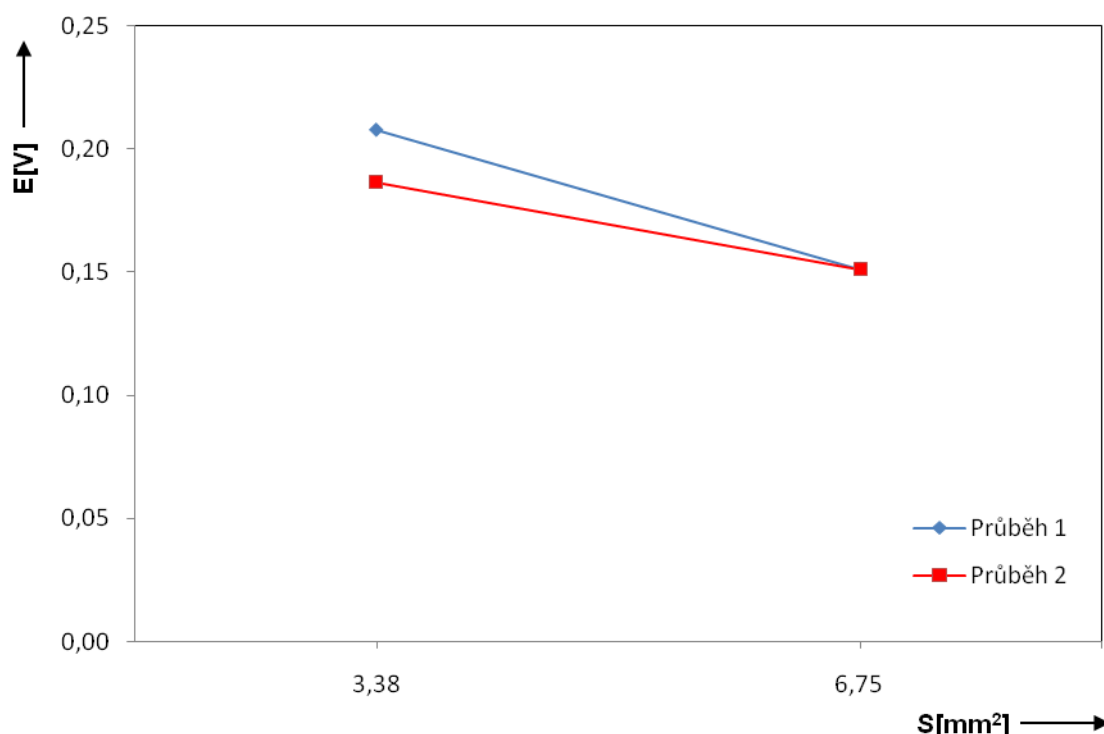
Pro tento experiment byly použity senzory E4, E5 a E7. Plochy a materiál jednotlivých elektrod jsou uvedeny v tab. 4.3.



Obr. 4.25: Závislost anodického proudu na velikosti plochy pomocné elektrody pro senzory E4, E5 a E7

Graf na obr. 4.25 ukazuje výstupní proudovou odezvu elektrod E4 a E7 v závislosti na změně velikosti geometrické plochy pomocné elektrody v rozmezí $3,38 - 6,75 \text{ mm}^2$ (pro první průběh je velikost referenčních elektrod E4 a E7 $1,69 \text{ mm}^2$). Z prvního průběhu je zřejmé, že s rostoucí plochou pomocné elektrody anodický proud stoupá. Strmost je pouze $0,323 \text{ } \mu\text{A}/\text{mm}^2$ a na výslednou proudovou odezvu tudíž nemá velikost geometrické plochy pomocné elektrody téměř žádný významný vliv.

Velikost proudové odezvy pomocné elektrody v druhém průběhu v zobrazeném grafu na obr. 4.25 jsou použité elektrody E4 (pomocná elektroda $6,75 \text{ mm}^2$) a E5 (pomocná elektroda $3,38 \text{ mm}^2$). V tomto případě je referenční elektroda v rozmezí plochy $1,69 - 3,38 \text{ mm}^2$. V průběhu měření se mírně projevilo zmenšení plochy referenční elektrody ($3,38$ na $1,69 \text{ mm}^2$), kdy bylo z průměrné hodnoty získaných výsledků dosaženo strmosti $0,431 \text{ } \mu\text{A}/\text{mm}^2$.

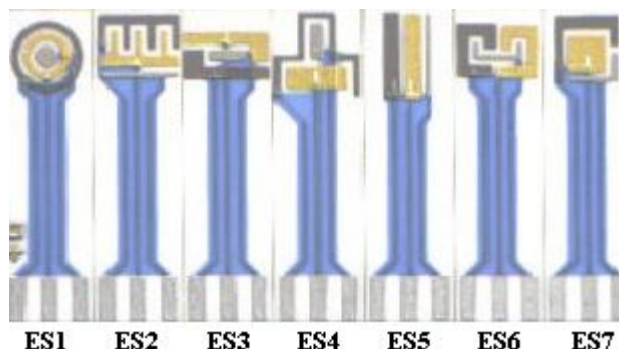


Obr. 4.26: Závislost anodického půlvlnného potenciálu na velikosti geometrické plochy elektrod E4, E5 a E7

Graf na obr. 4.26 ukazuje hodnotu půlvlnného potenciálu. V prvním průběhu byly použity elektrody E4 a E7. Průběh zobrazuje, že s rostoucí velikostí snímané plochy se hodnota půlvlnného potenciálu zmenšuje a jeho strmost je $-56,4 \text{ mV}/\text{mm}^2$. Pro zobrazení druhého průběhu byly použity elektrody E4 a E5. Zde se podle grafu na obr. 4.26 mírně projevila změna referenční elektrody ($3,38$ na $1,69 \text{ mm}^2$). Strmost půlvlnného potenciálu činí $-10,4 \text{ mV}/\text{mm}^2$.

4.4 Experiment 3: Vliv tvaru a uspořádání elektrodové oblasti TLV senzoru na výstupní proudovou odezvu

Experiment měl ověřit, zda mají různé tvary a uspořádání elektrodové oblasti TLV tříelektrodového senzoru vliv na jeho výstupní proudovou odezvu. Velikost plochy byla v tomto případě konstantní. Uspořádání byla navržena na základě předchozích zkušeností a jiných podobných systémů používaných v praxi. Navržená uspořádání jednotlivých senzorů jsou uvedena na reálném vzorku elektrod zobrazených na obr. 4.27.



Obr. 4.27: Realizované tvary TLV senzorů použitých pro experiment 3

Elektrodový systém ES1 má kruhový tvar, kde referenční elektroda je ve středu senzoru obklopenou pracovní elektrodou a ta je obklopena pomocnou. ES2 má hřebenové uspořádání mezi pomocnou a pracovní elektrodou a referenční elektroda je podél pracovní elektrody. ES3 má pomocnou a pracovní elektrodu do tvaru písmene *I* a referenční elektroda je uprostřed. U ES4 pomocná elektroda obklopuje větší část referenční a část pracovní elektrody. ES5 má obdélníkový tvar, pracovní elektroda je uprostřed obklopená z každé strany referenční nebo pomocnou elektrodou. U ES6 je referenční elektroda uprostřed ve tvaru písmene *U* a je obklopena ve stejném poměru pracovní a referenční elektrodou. ES7 má pracovní elektrodu uprostřed čtvercového tvaru, kde větší část pracovní elektrody obklopuje pomocná elektroda.

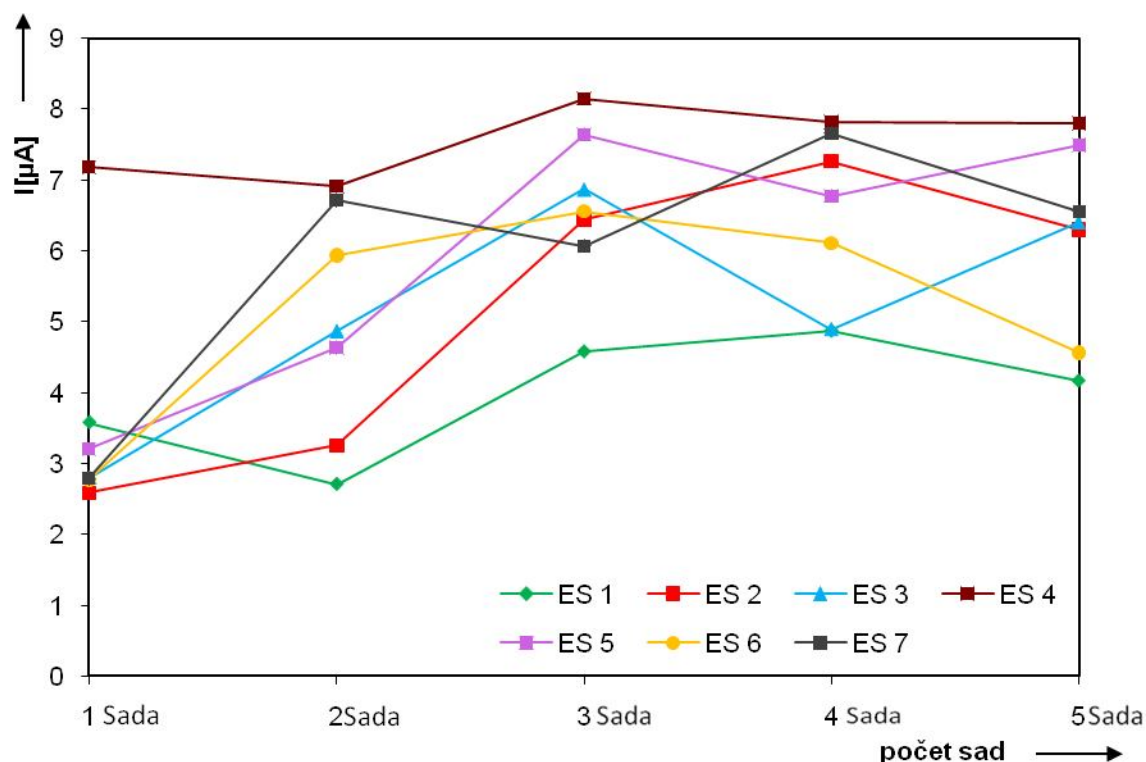
Výroba těchto senzorů probíhala současně s výrobou senzorů pro experiment 2. Jejich výrobní postup je uveden v kapitole 4.3.2. Pasty použité při výrobě jsou uvedeny tab. 4.2. Tab. 4.4 uvádí zvolenou velikost ploch jednotlivých elektrod tříelektrodového elektrodového systému senzoru.

Tab. 4.4: Velikost plochy elektrod

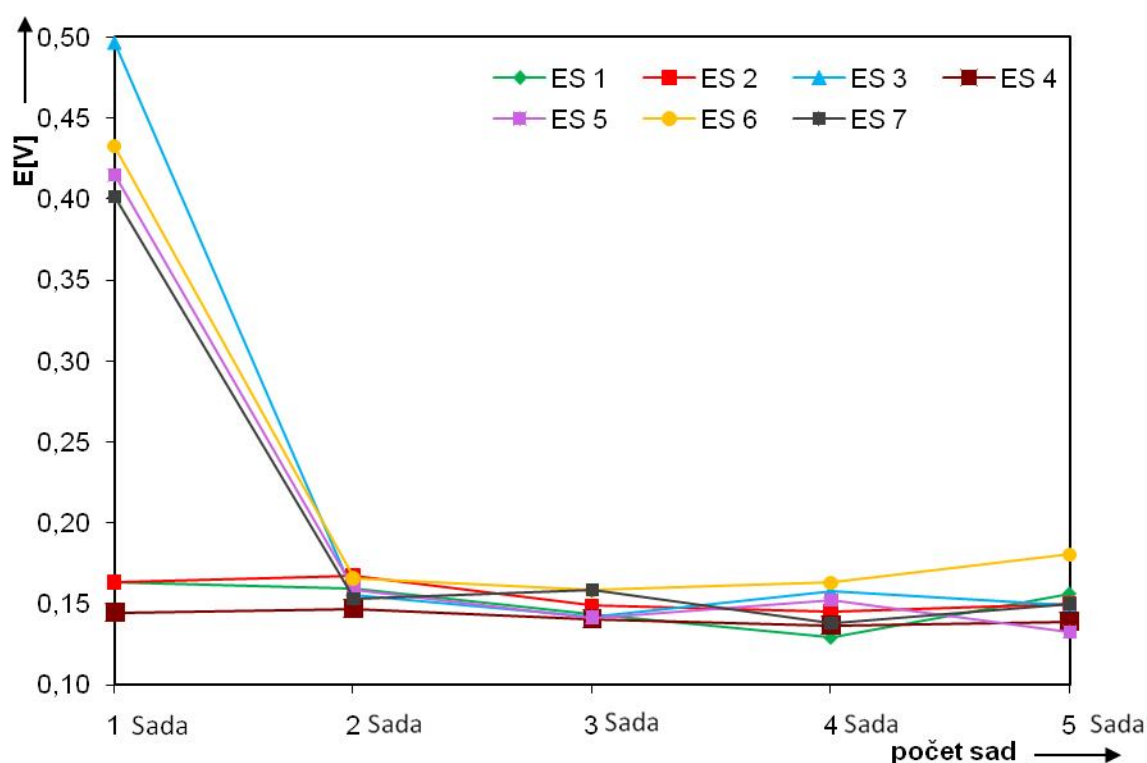
Elektroda	plocha $S[\text{mm}^2]$
Pracovní	9
Pomocná	9
Referenční	3

4.4.1 Měření

Roztok použitý v experimentu a nastavení hodnot pro měření je stejný jako v experimentu 2. Pro experiment 3 bylo vyrobeno 5 sad elektrodových systémů o sedmi různých tvarech a uspořádání viz obr. 4.27. V grafech jsou zobrazeny průběhy měření jednotlivých senzorů, kde x-ová souřadnice zobrazuje použité sady. Y-ová souřadnice udává velikost proudové odezvy (viz obr. 4.28) a velikost půlvlnného potenciálu (viz obr. 4.29) jednotlivých tvarů senzorů dle obr. 4.27. Výsledky měření jednotlivých tvarů senzorů jsou v pěti různých sadách spojeny v stejnobarevném průběhu viz obr. 4.28 a obr. 4.29.



Obr. 4.28: Závislost anodického proudu pro jednotlivé senzory ES1 – ES7



Obr. 4.29: Závislost anodického půlvlnného potenciálu

Graf na obr. 4.28 ukazuje proudovou odezvu všech elektrodových systémů ESx. Největší proudovou odezvu z použitých senzorů ES1 až ES7 má senzor ES4. Jedná se o systém, kde pomocná elektroda obklopuje největší část referenční elektrody. Nejmenší proudové odezvy je dosaženo u ES1. ES1 je systém kruhového uspořádání, kde pomocná elektroda obklopuje pracovní elektrodu a tato elektroda obklopuje referenční elektrodu. Z grafu rovněž vyplývá, že nejlepší reprodukovatelnosti měření bylo dosaženo rovněž se senzory ES4 a ES1.

Půlvlnný potenciál je zobrazen v grafu na obr. 4.29. Z grafu je zřejmé, že hodnoty jsou téměř stejné a liší se v řádech setin a tisícín voltů. Nejlepších výsledků zde bylo opět dosaženo se senzorem ES6, kde téměř nedocházelo ke změně půlvlnného potenciálu. Pokud by byla zanedbána první sada elektrod, bylo by rovněž dosaženo dobrých výsledků se senzorem ES6.

Z uvedených výsledků vyplývá, že nejlepších výsledků jak pro proudovou odezvu, tak změnu půlvlnného potenciálu bylo dosaženo se senzorem ES4.

5 Závěr

Diplomová práce je zaměřená na optimalizaci elektrodového systému. Úkolem této práce bylo seznámení se s TLV technologií v oblasti elektrochemických senzorů a s celým procesem výroby TLV senzorů a seznámení se s elektrochemickými metodami. Hlavním cílem bylo zjištění vlivu geometrických rozměrů a jejich tvarů na výstupní proudovou odezvu a reprodukovatelnost měření.

V teoretické části jsou stručně popsány elektroanalytické analytické metody a TLV technologie. Na základě studia elektrochemických analytických metod byla pro řešení práce zvolena metoda cyklické voltametrie. Tato metoda je stručně popsána kapitole 2.2 a 2.4. Zároveň jsou zde popsány druhy elektrod, které se používají pro elektrochemická měření. Druhá část teoretického rozboru popsána v kapitole 3 je zaměřena na TLV technologii.

Experimentální část je zaměřena na návrh a výrobu vlastních elektrod a elektrodových systémů realizovaných TLV technologií. Postup výroby použitých elektrod a senzorů je uveden v kapitole 4.2.1 a v kapitole 4.3.2.

První experiment byl zaměřen na optimalizaci elektrod v závislosti na velikosti geometrické plochy elektrod. Experimenty byly měřeny v tříelektrodovém systému tzn., že byla použita pracovní, pomocná a referenční elektroda. Princip měření spočíval v použití jedné (zkoumané) TLV elektrody a dalších dvou standardních elektrod, kdy byla zkoumána výstupní proudová odezva systému v závislosti na velikosti geometrické plochy elektrod. Měření byla realizována v roztoku ferrokyanidu – ferrikyanidu draselného. Z anodické (oxidační) a katodické (redukční) části získané proudové odezvy pak byla odečítána hodnota proudu v proudových maximech a jejich poloha na napěťové ose.

Pro optimalizaci pracovní elektrody bylo jako aktivní elektrodový materiál použito zlato. Ze získaných výsledků vyplývá, že čím je větší geometrická plocha elektrody, tím je přímo úměrně krát větší proudová odezva a to v obou směrech. To potvrzuje Cottrelovu rovnici pro proud elektrodou. Strmost proudové odezvy pro oxidaci činí $75,45 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ a pro redukci činí $72,83 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Půlvlňný potenciál u anodické složky potenciálu mírně stoupá a jeho strmost je $7,1 \text{ mV}/\text{mm}^2$ a u redukční části půlvlňného potenciálu mírně klesá a jeho strmost činí $7,3 \text{ mV}/\text{mm}^2$.

Pro optimalizaci pomocné elektrody byla použita jako elektrodový materiál platina. Ze zpracovaných hodnot vynesných v grafech vyplynulo, že hodnoty obou složek proudu stoupají. Strmost oxidace činí $6,41 \mu\text{A}/\text{mm}^2$, redukční strmost činí $2,38 \mu\text{A}/\text{mm}^2$. Jejich závislosti na velikosti plochy jsou skoro zanedbatelné. Dále bylo zjištěno, že oxidační část

má lepší proudovou odezvu než redukční. Hodnota půlvlnného potenciálu u oxidační složky mírně klesá a jeho strmost činí $-0,33 \text{ mV/mm}^2$. Redukční průběh je mírně rostoucí s indexem strmosti $0,27 \text{ mV/mm}^2$.

Pro optimalizaci referenční elektrody bylo použito jako elektrodový materiál stříbro. Vliv velikostí geometrické plochy referenční elektrody na výslednou proudovou odezvu je ze všech elektrod nejmenší. Proudové odezvy jsou zcela zanedbatelné. Strmost oxidace činí $0,53 \text{ }\mu\text{A/mm}^2$ a strmost redukce činí $0,868 \text{ }\mu\text{A/mm}^2$. Hodnoty půlvlnného potenciálu obou složek mírně rostou. Strmost oxidace je $0,25 \text{ mV/mm}^2$ a redukce $0,45 \text{ mV/mm}^2$. Katodická složka zde má větší odezvu než anodická.

Druhý experiment byl opět zaměřen na optimalizaci elektrod s tím rozdílem, že elektrodový systém byl tvořen senzorem realizovaným TLV technologií (nebyly použity standardní komerční elektrody). Experiment byl zaměřen pouze na elektrody pomocnou a referenční, protože pracovní je závislá na ploše elektrody. Pro tento experiment byly navrženy a realizovány elektrody uvedené na obr. 4.20, jejichž geometrické plochy jsou uvedeny v tab. 4.3. Druhy past použité pro snímací plochu jsou uvedeny v tab. 4.2.

Pro optimalizaci referenční elektrody zde byly použity čtyři druhy elektrodových systémů lišící se v rozměrech snímací plochy referenční elektrody. Anodický průběh proudu zde klesá se strmostí $-0,17 \text{ }\mu\text{A/mm}^2$ a v porovnání s výsledkem experimentu 1, kde průběh mírně stoupal. Půlvlnný potenciál se mírně zvětšuje a jeho strmost činí $1,38 \text{ mV/mm}^2$.

Pro optimalizaci pomocné elektrody zde byly použity tříelektrodové systémy lišící se v rozměrech pomocné a současně s kombinací změn referenční elektrody. Anodický proud s rostoucí plochou stoupá se strmostí $0,323 \text{ }\mu\text{A/mm}^2$ a na výslednou proudovou odezvu tudíž nemá velikost geometrické plochy pomocné elektrody téměř žádný vliv. Při kombinaci s referenční elektrodou byly použity elektrody E4 a E5 a jejich geometrické rozměry jsou uvedené v tab. 4.3. Při proudové závislosti má pomocná elektroda větší vliv. Hodnota půlvlnného potenciálu se zmenšuje a jeho strmost je $56,4 \text{ mV/mm}^2$. V kombinaci s referenční elektrodou má vliv na hodnotu půlvlnného potenciálu pomocná elektroda.

Třetí experiment byl zaměřen na zjištění vlivu různého tvaru a uspořádání jednotlivých elektrod na tříelektrodovém systému (TLV senzoru) na jeho výstupní proudovou odezvu. Pro tento účel bylo navrženo 7 elektrodových systémů zobrazených na obr. 4.27. Největší proudové odezvy a zároveň nejlepší reprodukovatelnosti bylo dosaženo na elektrodovém systému, kde pomocná elektroda obklopuje největší část referenční elektrody (senzor ES4). Nejmenší proudové odezvy, rovněž s dobrou reprodukovatelností, bylo dosaženo se senzorem ES1, kde referenční elektrodu obklopuje jen pracovní elektroda (kruhová struktura). Změna půlvlnného potenciálu se nejméně projevila u senzoru ES4, kde téměř

nedocházelo ke změně půlvlnného potenciálu. Pokud by byla zanedbána první sada elektrod, bylo by rovněž dosaženo dobrých výsledků se senzorem ES6. Z uvedených výsledků vyplývá, že nejlepších výsledků jak proudové odezvy, tak změny půlvlnného potenciálu bylo dosaženo se senzorem ES4.

Pro realizaci návrhu nového senzoru je nutno vycházet ze zkušeností získaných v provedených experimentech. Největší vliv na proudovou odezvu měla pracovní elektroda. Proto by měla být její plocha co největší. Naopak nejmenší vliv na proudovou odezvu měla referenční elektroda, a proto by měla mít co nejmenší plochu. Pomocná elektroda by měla mít stejnou nebo větší plochu jako pracovní elektroda. Pracovní elektroda by měla mít kruhový tvar a měla by být co nejvíce obklopena pomocnou elektrodou. Referenční elektroda by měla být umístěna tak, aby její nejmenší část byla v těsné blízkosti s pracovní a zbytek plochy byl obklopen pomocnou elektrodou podobně, jako je tomu u testovaného senzoru ES4.

Závěrem lze konstatovat, že na výsledky měření elektrochemických TLV senzorů má nejvýznamnější vliv velikost pracovní elektrody a částečně i velikost pomocné elektrody. Vzhledem k tomu, že veškerý proud protékající elektrochemickou celou teče přes pracovní a pomocnou elektrodu, měla by být pomocná elektroda minimálně stejně velká, jako elektroda pracovní. Tvary elektrodového uspořádání mají rovněž určitý vliv na měření. Naopak vliv na měření nemá velikost referenční elektrody. Změna půlvlnného potenciálu byla u všech elektrod v závislosti na změně tvaru a geometrické plochy elektrod zanedbatelná a proto není nutné během návrhu tento parametr uvažovat.

Literatura

- [1] Bárek. J. *Postavení polarografie a volumetrie na rtuťových kapkových elektrodách moderní analytické chemii* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_12_1038-1042.pdf
- [2] Štulík K., Pacáková V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. SNTL, Praha 1989. L16-B3-IV-31f/62174
- [3] Szendiuch I.: *Mikroelektronické montážní technologie*. VUTIUM, Brno 1997. ISBN 80-214-0901-0
- [4] Szendiuch I.: *technologie elektronických obvodů a systémů*. VUTIUM, Brno 2002. ISBN 80-214-2072-3
- [5] Soutor Z., Šavel J., Žůrek J.: *Hybridní integrované obvody*. SNTL, Praha 1982. L26-C3-V-41/58351
- [6] Barek J., Opekar F., Štuhlík K.: *Elektroanalytická chemie*. Karolinum, Praha 2005. ISBN 80-246-1146-5
- [7] *Polarografie* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: [www:http://genesis.upce.cz/priloha/kalch-anal2lab-uloha3](http://www.genesis.upce.cz/priloha/kalch-anal2lab-uloha3)
- [8] *Voltametrie a polarografie* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: <http://www.natur.cuni.cz/~opekar/elgeoch/elgeoch3.doc>
- [9] *Preparativní a separační metody* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: <http://artemis.osu.cz/mbf1p/mbf1p.pdf>
- [10] *Tlusté vrstvy* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: <http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/KAT/tlustvrsvy.pdf>
- [11] *Vybrané kapitoly z moderních elektrochemických metod* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/vybrane_kapitoly/elektroanal_vyber.htm
- [12] *Voltalab* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: http://www.radiometer-analytical.com/en_product_details_inc.asp?pid=67
- [13] *Elektrochemie* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec_chem/obecna_chemie_skripta_7.doc
- [14] *Elektroda* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektroda>
- [15] *Elektrochemie* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/obec_chem/obecna_chemie_skripta_7.doc
- [16] *Elektrody* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW: http://www.spsul.cz/lib/exe/fetch.php/pro_studenty:elektrody.ppt

- [17] *Elektrochemické analytické metody* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW:
http://tomcat.prf.jcu.cz/sima/analyticka_chemie/elektroa.htm
- [18] *Ferrikyanid draselný* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW:
<http://www.piskac.cz/pavel/recenze/TIS/FERRIKYANID%20DRASELNY.RTF>.
- [19] *Ferrokyanid draselný* [online]. [cit. 2009-05-09]. Dostupné z WWW:
http://home.zcu.cz/~rlinhart/zobani.php?page=zob_kuch#nowhere