

Univerzita Palackého v Olomouci

Fakulta přírodovědecká

Katedra fyzikální chemie



Studium kombinované
elektrochemické/elektroforetické
depozice kovů na uhlíkové elektrody

Bakalářská práce

Autor práce:

Studijní program:

Studijní obor:

Forma studia:

Eva Müllerová

B 1407 Chemie

Aplikovaná chemie

Prezenční

Vedoucí bakalářské práce:

Mgr. Vladimír Halouzka, Ph.D.

Olomouc 2015

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s využitím uvedené odborné literatury a zdrojů.

V Olomouci dne

.....
Eva Müllerová

Poděkování

V prvé řadě bych velice ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, panu Mgr. Vladimíru Halouzkovi, Ph.D., za užitečné rady, strávený čas, trpělivost a obětavý přístup, který mi věnoval v průběhu zpracování bakalářské práce. Také bych ráda poděkovala panu doc. RNDr. Janu Hrbáčovi, Ph.D. za užitečné rady. Dále bych chtěla poděkovat Katedře experimentální fyziky, jmenovitě panu Mgr. Milanu Vůjtkovi, Ph.D. za umožnění práce na skenovacím elektronovém mikroskopu. V neposlední řadě děkuji panu Bc. Janu Koštejnovi za pomoc při výrobě mikroelektrod, panu Mgr. Danielu Rimanovi a slečně Lucii Skácelové za morální podporu. Velké díky patří i mým rodičům, příteli a kamarádům za trpělivost a podporu při studiu.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení:	Eva Müllerová
Název práce:	Studium kombinované elektrochemické/elektroforetické depozice kovů na uhlíkové elektrody
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Mgr. Vladimír Halouzka, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2015
Abstrakt:	Práce je věnována uhlíkovým vláknovým mikroelektrodám a jejich modifikaci kovy (stříbro, zlato, měď, cín a bismut) pomocí elektrochemické/elektroforetické depozice. Výsledky práce mapují optimální podmínky depozice pro jednotlivé kovy s následnou charakterizací nadeponovaných vrstev skenovací elektronovou mikroskopií a energiově disperzní spektroskopií.
Klíčová slova:	mikroelektrody, uhlíkové elektrody, kovy, depozice, depozice kovů, kovové vrstvy, elektrochemická/elektroforetická depozice, modifikace elektrod, skenovací elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie
Počet stran:	58
Počet příloh:	1 CD ROM
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Eva Müllerová

Title: The study of combined electrochemical/electrophoretic deposition of metals on carbon electrodes

Type of thesis: Bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Mgr. Vladimír Halouzka, Ph.D.

The year of presentation: 2015

Abstract: This thesis focuses on the carbon fibre microelectrodes and their modification using metals (silver, gold, copper, tin and bismuth) with the help of combined electrochemical/electrophoretic deposition. The results of this thesis show the optimal conditions for the deposition of the individual metals followed by the characterization of the deposited layers using scanning electron microscopy and the energy dispersive X-ray spectroscopy.

Keywords: microelektrodes, carbon electrodes, metals, deposition, deposition of metals, metal layers, electrochemical/electrophoretic deposition, modification of electrodes, energy dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy

Number of pages: 58

Number of appendices: 1 CD ROM

Language: czech

Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část	11
2.1.	Pevné elektrody užívané v elektrochemii	11
2.1.1.	Uhlíkové elektrody	12
2.1.2.	Elektrody ze skelného uhlíku.....	12
2.1.3.	Elektrody z pyrolytického grafitu	14
2.1.4.	Elektrody z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu.....	15
2.1.5.	Uhlíkové pastové elektrody	15
2.1.6.	Uhlíkové vláknové elektrody.....	16
2.2.	Metody modifikace uhlíkových elektrod kovy	19
2.2.1.	Elektroforetická depozice kovů (elektrochemická/elektroforetická depozice).....	19
2.2.2.	Depozice kovů z roztoků povrchově aktivních látek.....	19
2.2.3.	Zachycení kovových částic ve vrstvě polymerního filmu	20
2.2.4.	Zachycení kovových částic ve vrstvě uhlíkového filmu.....	20
2.2.5.	Příprava objemově modifikované kompozitní elektrody.....	21
2.2.6.	Sítotisk a uhlíkové „screen-printed“ elektrody.....	22
2.3.	Typy nanesených kovových vrstev	25
2.3.1.	Diskrétní částice a nanočástice	25
2.3.2.	Vrstvy částic a nanočástic	25
2.3.3.	Mezoporézní vrstvy kovů	25
3	Experimentální část.....	26
3.1.	Přístrojové vybavení.....	26
3.2.	Chemikálie	27
3.3.	Kovy.....	27

3.4.	Konstrukce uhlíkové vláknové elektrody (CFE).....	27
3.5.	Čištění a modifikace CFE	28
3.6.	Metody studia nanesených kovových vrstev.....	29
3.6.1.	SEM	29
3.6.2.	EDS	30
4	Diskuze a výsledky	31
4.1.	Nanesené vrstvy dle jednotlivých kovů	31
4.1.1.	Depozice stříbra na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu (CFME)	31
4.1.2.	Depozice zlata na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu	35
4.1.3.	Depozice mědi na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu.....	38
4.1.4.	Depozice bismutu na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu	43
4.1.5.	Depozice cínu na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu	46
5	Závěr	49
6	Summary.....	51
7	Literatura.....	53

Seznam zkratek

BSE	zpětně odražené elektrony (backscattered electrons)
BTB	bromthymolová modř (bromothymol blue)
CA	uhlíkový aerogel (carbon aerogel)
CF	uhlíkové vlákno (carbon fibre)
CFE	uhlíková vláknová elektroda (carbon fibre electrode)
CFME	uhlíková vláknová mikroelektroda (carbon fibre microelectrode)
CFRE	uhlíková elektroda z kompozitního prutu (carbon fiber rod electrode)
CP	uhlíková pasta (carbon paste)
CPE	pastová uhlíková elektroda (paste carbon electrode)
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid (cetyltrimethylammonium bromide)
DHP	dihexadecyl hydrogenfosfát (dihexadecyl hydrogen phosphate)
DLC	uhlíkový film modifikovaný diamantovými strukturami (diamond like carbon)
EDS	energiově disperzní spektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
GC	skelný uhlík (glassy carbon)
GCE	elektroda ze skelného uhlíku (glassy carbon electrode)
HOPG	vysoce orientovaný pyrolytický grafit (high oriented pyrolytic graphite)
HPLC	vysokoúčinná kapalinové chromatografie (high-performance liquid chromatography)
MMT	methylcyklopentadienyl mangan trikarbonyl, kovové aditivum (Methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl)

MWNTs	více stěnné uhlíkové nanotrubičky (multi-walled nanotubes)
PAL	povrchově aktivní látky
PAN	polyakrylonitril
PCE	elektroda z pyrolytického uhlíku
PVB	polymer polyvinylbutyral (polyvinylbutyral)
SDS	dodecylsírán sodný (sodium dodecyl sulphate)
SE	sekundární elektrony (secondary electrons)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
SERS	povrchem zesílená Ramanova spektroskopie (surface enhanced Raman spectroscopy)
SPCE	uhlíková elektroda vyrobená sítotiskovou metodou (screen-printed carbon electrode)
SPE	elektroda vyrobená sítotiskovou metodou (screen-printed electrode)
SPGE	spektrografická elektroda (spectrographic graphite electrode)
SPGE	zlatá elektroda vyrobená sítotiskovou metodou (screen-printed gold electrode)
SWNTs	jednostěnné uhlíkové nanotrubičky (single-walled nanotubes)

1 Úvod

Uhlíkové vláknové elektrody jsou hojně využívány v elektrochemické analýze pro vývoj amperometrických senzorů, především pro svoji relativně nízkou cenu a unikátní vlastnosti plynoucí z mikrorozměrů elektrod, jako například zvýšený difúzní transport k povrchu elektrody nebo vynikající poměr signálu a šumu. Nicméně samotné uhlíkové vláknové mikroelektrody disponují i řadou nevýhod, především nízkým přenosem elektrického náboje na povrchu samotné elektrody u některých analytů, tudíž neschopností stanovit vybrané analyty na dané uhlíkové mikroelektrodě. Tuto nevýhodu uhlíkových vláknových mikroelektrod lze obejít jejich modifikací, čímž elektroda získá schopnost konkrétní vybraný analyt detekovat. Častými modifikátory jsou kovy, respektive kovové částice, nanočástice, povlaky kovů či oxidů kovů. Samotná modifikace kovy může být provedena řadou metod, například elektrochemickou/elektroforetickou depozicí kovů, depozicí kovů z roztoků povrchově aktivních látek nebo zachycením kovů ve vrstvě polymerního filmu. Modifikací tak dosáhneme spojení užitečných vlastností uhlíkové vláknové mikroelektrody a schopností elektrod kovových detekovat skupinu vybraných analytů.

Cílem mojí práce bylo vyrobit uhlíkové vláknové mikroelektrody, tyto elektrody modifikovat kovy (stříbro, zlato, měď, cín a bismut) za pomoci elektrochemické/elektroforetické depozice, zjistit optimální podmínky elektrochemické/elektroforetické depozice pro jednotlivé kovy a charakterizovat získané vrstvy pomocí skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie.

2 Teoretická část

2.1. Pevné elektrody užívané v elektrochemii

Nejčastěji používanými tuhými elektrodami jsou uhlíkové elektrody. Jiným hojně užívaným elektrodovým materiálem jsou kovy, nejčastěji platina a zlato, ale např. i měď, stříbro, bismut, palladium, aj. Mnohé kovové elektrody se používají pro speciální účely, jiné mohou být použity pro široké spektrum analytů. Například měděné elektrody nachází své využití jako elektrochemické sensory v anodické rozpouštěcí voltametii¹ nebo jako senzory pro stanovení cukrů². Stříbrné elektrody se využívají pro analýzu vod jak sladkých, tak slaných³, dále se mohou využít pro elektrochemickou redukci mnoha látek^{4 5}. Bismutové elektrody nahrazují v mnoha případech toxickou rtuť^{6 7}. Elektrody vyrobené z palladia se používají pro potenciometrické stanovení různých skupin látek (slabé kyseliny, zásady, halogenidy atd.) ve vodných, ale i v nevodných reálných vzorcích⁸.

Hlavní výhodou tuhých elektrod je velké přepětí kyslíku na elektrodovém povrchu, což dovoluje sledovat elektrodové reakce v oblasti kladných potenciálů, a to až při potenciálech +1,2 V. Možnosti měřit při kladných potenciálech využíváme pro stanovení ušlechtilých kovů a kovů, které netvoří amalgamy⁹. Pevné elektrody mohou být stacionární nebo rotující (rotující diskové elektrody).

Povrch pevných elektrod se v průběhu měření, na rozdíl od rtuťových elektrod, neobnovuje, čímž dochází k ovlivnění měřeného signálu, a tudíž k nepřesnostem při analytickém využití elektrod, tento jev nazýváme historie elektrody. Abychom dosáhli reprodukovatelných výsledků, je nutné povrch tuhých elektrod před každým měřením obnovovat a čistit. Kovové i uhlíkové elektrody se čistí mechanicky, obrušováním a leštěním, či chemicky, elektrochemicky nebo tepelnou úpravou povrchu elektrody. Obecně se proces čištění a předúpravy tuhých elektrod nazývá pretreatment. Při pretreatmentu dochází k úpravě povrchu elektrody, k tzv. aktivaci elektrody, čímž se zajistí reprodukovatelné fyzikálně-chemické vlastnosti povrchu elektrody, jako např. stálá a vysoká rychlost přenosu náboje nebo nízký šum¹⁰. Různé metody pretreatmentu mají významný vliv na kvalitu analytického signálu (významně ovlivňují průběh měření). Následný analytický signál je do značné míry ovlivňován jak formou pretreatmentu, tak materiálem elektrody. Právě materiál elektrody limituje využití různých typů elektrod v analýzách.

2.1.1. Uhlíkové elektrody

Nejdůležitějšími uhlíkovými materiály pro výrobu elektrod jsou skelný uhlík (GCE), uhlíková pasta (CPE), uhlíková vlákna (CFE), tištěný uhlík (SPE), spektrografický uhlík a pyrolytický grafit. Dalšími uhlíkovými materiály jsou retikulární skelný uhlík, uhlíkové nanotrubičky (SWNT, MWNT)^{11 12}, uspořádaný mesoporézní uhlík, fulereny, grafen, borem dopovaný diamant¹³, naprášený nanouhlíkový film nebo uhlíková nanovlákna¹⁴.

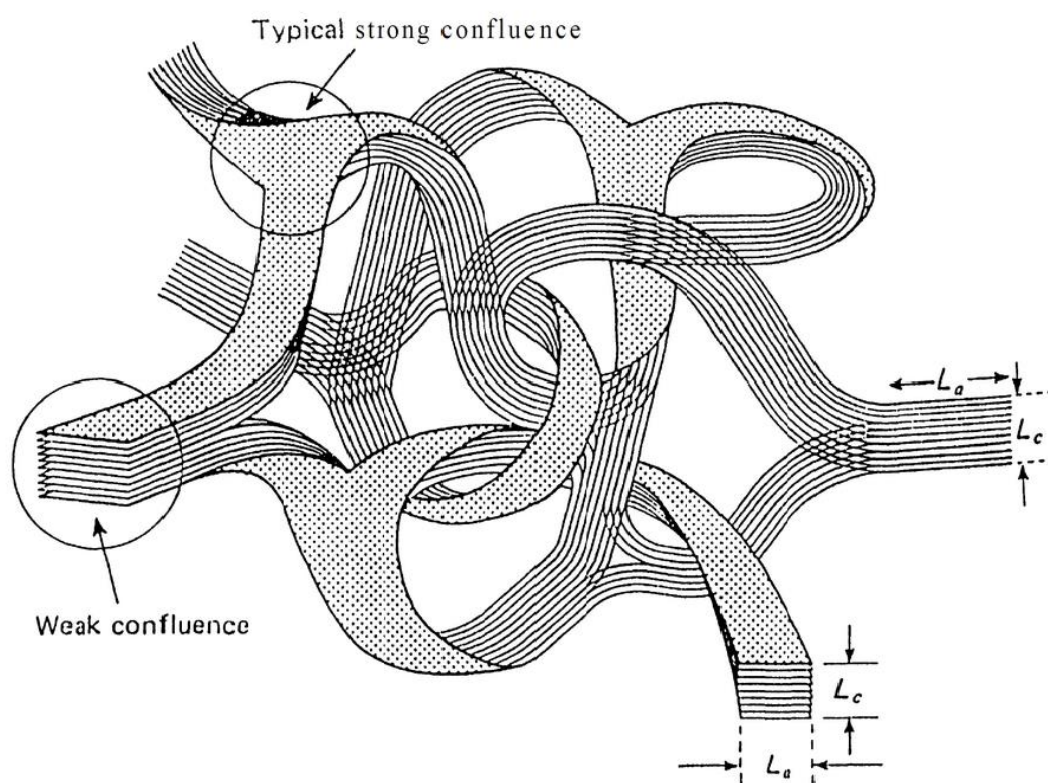
Nevýhodou mnoha grafitových elektrod je jejich pórovitost, která způsobuje zadržování roztoku, velké zbytkové proudy, pomalé odezvy na změnu potenciálu a špatnou reprodukovatelnost měřeného signálu. Tomu lze zabránit impregnací povrchu příslušné grafitové elektrody, např. ceresinem⁹, nebo použitím elektrod ze skelného uhlíku, které je možné vyleštit do skelného lesku, čímž dosáhneme reprodukovatelného povrchu. V současné době se uhlíkové elektrody používají v mnoha oblastech analytické a fyzikální chemie. Mohou být použity jako detektory v HPLC systémech^{15,16}, v průtokových systémech (FIA) nebo jako velice citlivé amperometrické senzory pro stanovení různých biologicky aktivních a významných látek¹⁷⁻¹⁹, včetně redukujících sacharidů²⁰⁻²³ a nukleových kyselin^{24,25}. Mezi jejich hlavní výhody patří široký rozsah aplikovatelných potenciálů, nižší zbytkový proud (oproti kovovým elektrodám), jsou méně náchylné k povrchové oxidaci, umožňují i opakovaná měření při vyšších potenciálech, jsou finančně dostupné a velice významná je i jejich minimální toxicita, čehož se využívá například ke stanovení látek uhlíkovými mikroelektrodami při *in vivo* experimentech²⁶. Uhlíkové elektrody se dále užívají i v průmyslových aplikacích, např. k výrobě elektrochemických kondenzátorů, které díky svému vysokému objemovému výkonu a odolnosti mají význam jako zásobníky energie pro mobilní elektroniku, elektrická vozidla a obecně pro uskladnění elektrické energie, získané např. solárními a větrnými elektrárnami²⁷.

2.1.2. Elektrody ze skelného uhlíku

Skelný uhlík (GC) je velice oblíbeným elektrodovým materiálem, především pro své elektrické a mechanické vlastnosti, široký rozsah aplikovatelných potenciálů, chemickou inertnost (odolný vůči rozpouštědlům) a možnost přípravy maximálně reprodukovatelného povrchu.

Skelný uhlík vzniká pyrolýzou organických polymerů, formaldehydových pryskyřic či polyakrylonitrilu. Tyto látky se pomalu kontrolovaně zahřívají v inertní atmosféře v teplotním rozmezí 300 – 1200°C¹⁰, čímž dochází k odstranění kyslíku, dusíku a vodíku z jejich struktur, tento proces se nazývá karbonizace.

Oproti grafitu je GC izotropní především v elektrické vodivosti, ale i v jiných fyzikálně-chemických vlastnostech. Tuto skutečnost vysvětluje jeho struktura, která je tvořena náhodně orientovanými uhlíkovými pásy (lamelami) z pseudografitových vrstev tvořených atomy uhlíku uspořádanými do šestiúhelníků. Tyto pásy se někdy přibližují až na vzdálenost jednotlivých vrstev grafitu (355 nm), formují se do velice malých grafitových oblastí s krystalovým uspořádáním L_a , L_c v řádu 1-10 nm. Tyto oblasti jsou propojeny negrafitovými uhlíkovými materiály, jak je ukázáno na Obr. 1



Obr. 1: Struktura skelného uhlíku (podle G. M. Jenkinse a K. Kawamury), typical strong confluence (typicky silné spojení), weak confluence (slabé spojení)²⁸

Další výhodnou vlastností GC je jeho mechanická tvrdost, která je dána uspořádáním sp² uhlíkových pásů ve struktuře. Povrch je tak nepropustný pro plyny a kapaliny a lze jej vyleštit do vysokého skelného lesku (odtud jeho název). Pro svou vysokou hustotu a malou velikost pórů nemusí být jeho povrch impregnován, jako je tomu u jiných typů grafitu, provádí se však povrchová úprava leštěním, abychom dosáhli aktivního a vysoce reprodukovatelného povrchu. Leštění se provádí pomocí speciální tkaniny obsahující postupně se zmenšující částice oxidu hlinitého (až na 0,05 μm) ¹⁰. Další aktivační kroky mohou být provedeny elektrochemickými, chemickými, tepelnými a laserovými metodami, které zajistí odstranění povrchových nečistot a celkovou úpravu povrchu elektrody. Aktivační kroky mohou zapříčinit například i zvýšení hustoty kyslíkových skupin působících jako mezifázové povrchové mediátory, čímž dojde k významné funkcionalizaci elektrodového povrchu ^{29,30}.

Elektrody ze skelného uhlíku (GCE) nacházejí široké uplatnění nejen v klasické elektrochemii, ale i v medicíně, především pro svou biokompatibilitu, např. pro výrobu elektrod kardiostimulátorů ³¹. GCE jsou také velice vhodným materiálem pro výrobu chemicky modifikovaných elektrod. Nejčastěji prováděnou modifikací GCE je nanesení polymerního filmu. Další možností je zachycení modifikátoru do polymerní matrice a nanesení na GCE. Tato modifikace probíhá nanesením roztoku polymeru na elektrodu a následným odpařením rozpouštědla (tzv. dip coating). Praktické aplikace takto modifikovaných elektrod závisí na způsobu přípravy polymerů a na jejich složení (jejich typu) ²⁸.

2.1.3. Elektrody z pyrolytického grafitu

Pyrolytický grafit vzniká chemickou depozicí uhlíku v parní fázi. Tento materiál vykazuje vysokou tepelnou a elektrickou anizotropii, ale také vysokou čistotu, která závisí na způsobu výroby pyrolytického grafitu. Při přípravě spektrografických elektrod (SPGE) z pyrolytického grafitu se klade důraz právě na anizotropii, která následně poskytuje elektrodám specifické vlastnosti v podobě tepelné a elektrické vodivosti ³².

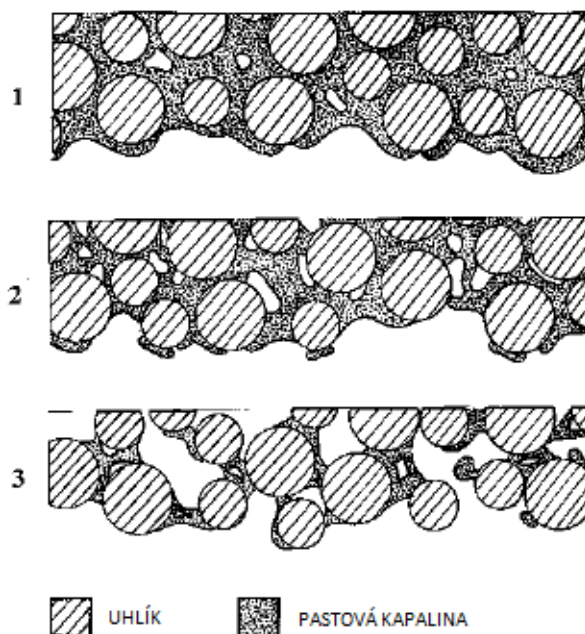
Nejčastěji je povrch SPGE modifikován různými látkami, například enzymy ³³, takto upravené elektrody slouží jako amperometrické biosensory. Dále se pomocí SPGE a cyklické voltametrie nebo chronoamperometrie studují elektrochemické děje enzymů ³⁴ a proteinů, které ve své struktuře obsahují měď ³⁵.

2.1.4. Elektrody z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit (HOPG) se svou 3D krystalovou strukturou podobá monokrystalu grafitu. HOPG je atomárně hladký, ale pro oblasti větší jak několik mikrometrů se objevují nerovnosti. Povrch je tedy hladký pouze v oblastech mezi jednotlivými nerovnostmi. Vzniká zahřátím pyrolytického grafitu na teplotu vyšší než 2700 °C za přítomnosti vysokého tlaku³⁶. Pro svůj charakteristický povrch, který se podobá GC je HOPG velice vhodnou matricí pro modifikaci různými látkami, jako jsou kovy, především měď³⁷, stříbro, zlato, platina nebo i antrachinonem³⁸ či pyrenem³⁹.

2.1.5. Uhlíkové pastové elektrody

Uhlíková pasta (CP) má specifické vlastnosti i strukturu, především díky přítomnému kapalnému pojivu (Obr. 2). CP byla objevena již roku 1958⁴⁰ a v průběhu let zaznamenala vývoj nejen v samotné přípravě, ale hlavně v možnostech modifikace uhlíkových pastových elektrod. Jako jiné uhlíkové elektrody se vyznačuje unikátními mechanickými, fyzikálně-chemickými a elektrochemickými vlastnostmi. Snadná modifikovatelnost činí tuto elektrodu velice významnou a stále hojně používanou v elektrochemických metodách



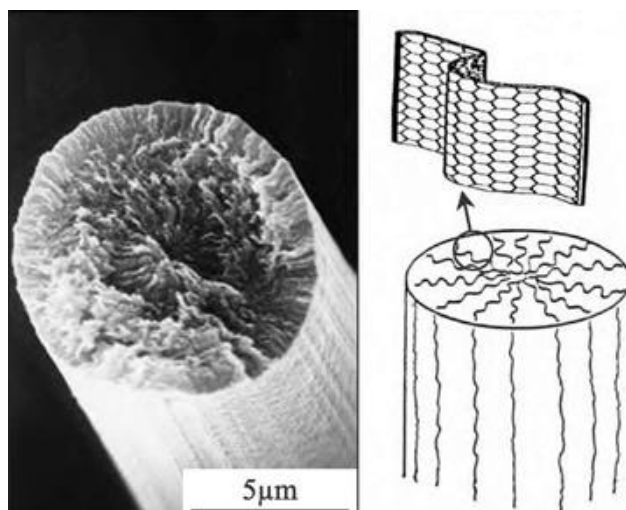
Obr. 2: Struktura uhlíkové pasty (podle Adamsovy představy⁴¹), 1-3 označují struktury uhlíkové pasty se snižujícím se obsahem kapalného pojiva (pastová kapalina)⁴²

Příprava CP spočívá ve smíchání spektrálního grafitového prášku a vhodného pojiva. Uhlíkový prášek musí splňovat určitá kritéria, jako je vysoká chemická čistota, nízká absorpční schopnost, maximální velikost zrn v řádu μm , a velikost zrn by měla být téměř stejná. Jako pojiva se nejčastěji využívají parafinové oleje (Nujol), silikonové oleje, halogenované uhlovodíky (bromnaftalen), estery nebo iontové kapaliny. Všechny tyto látky musí být stabilní, minimálně rozpustné ve vodě, elektricky nevodivé, viskózní a málo těkavé. Abychom mohli takto připravený materiál použít k měření, musí být umístěn do elektrodového těla tak, aby zůstalo zachováno vodivé spojení elektrodového povrchu s přívodem.

Velkou výhodou uhlíkových pastových elektrod (CPE) je snadná obnovitelnost povrchu elektrody. Největší předností je ale jejich snadná modifikovatelnost, která spočívá v přidání vhodného modifikátoru do uhlíkové pasty při přípravě⁴³. Chemické modifikace se provádí za účelem získání účinných elektrochemických detektorů. Jednou z mnoha možností je i použití těchto elektrod jako detektorů v průtokových systémech (HPLC)⁴⁴. Biologické a enzymatické modifikace jsou užitečné pro vývoj biosenzorů (např. pro měření *in vivo*).

2.1.6. Uhlíkové vláknové elektrody

Uhlíkové vláknové elektrody (CFE) patří mezi mikroelektrody. Průměr uhlíkových vláken (CF) se pohybuje v rozmezí 5-20 μm ¹⁰. Hlavní výhodou CF je jeho nízká hmotnost, vysoká pevnost, ale i odolnost vůči rozpouštědlům. CF má amorfni či krystalickou strukturu. Krystalickou strukturu tvoří hybridizované sp^2 atomy uhlíku uspořádané do krystalů (struktura připomíná uspořádání atomů uhlíků v grafitu). Tyto krystaly jsou uspořádány rovnoběžně s podélnou osou vlákna, což způsobuje velkou pevnost CF (Obr. 3).



Obr. 3: Struktura uhlíkového vlákna (vlevo snímek SEM, vpravo schéma uspořádání atomů uhlíku) ⁴⁵

CF se nejčastěji vyrábí pyrolýzou organických polymerů jako je dehet, polyakrylonitril a viskóza. Pro výrobu CF délek v řádu několika cm se využívá plyných uhlovodíků. CF vyrobená z polyakrylonitrilu (PAN vlákna) mají výborné mechanické vlastnosti. Dehtová CF vynikají svou tepelnou a elektrickou vodivostí. Vlastnosti CF jsou značně ovlivněny výrobní teplotou. Čím vyšší je teplota, tím vlákna obsahují více uhlíku, struktura CF je tak více uspořádaná. CF se dělí do tří skupin podle výše obsahu samotného uhlíku. První skupinou jsou částečně zuhelnatělá vlákna vyráběná při teplotě 500°C, která obsahují 90% uhlíku. Druhou skupinou jsou zuhelnatělá vlákna vyráběná při teplotě 500-1500°C, která obsahují 91-99% uhlíku a poslední skupinou jsou také zuhelnatělá vlákna při teplotě 2000-3000°C, kde obsah uhlíku činí více jak 99%.

Pro přípravu CFE je nutné z CF odstranit nečistoty a povlaky, které slouží pro povrchovou úpravu při výrobě kompozitních uhlíkových materiálů, např. v leteckém průmyslu, nebo pro výrobu rámu jízdních kol, golfových holí, rybářských prutů aj.

CFE se díky vysoké citlivosti, odezvě v reálném čase, malým rozměrům či téměř nulové toxicitě nejčastěji používají pro studium neurochemických procesů *in vitro*, nebo *in vivo* ⁴⁶. Díky rychlé odezvě, jednoduché instrumentaci, nízké ceně a šetrnosti vůči životnímu prostředí (např. ve srovnání se rtutí) se CFE také používají pro přímou analýzu vzorků přírodních vod, například při stanovování fungicidů ⁴⁷.

Dále se CFE používají jako substrát pro modifikaci různými látkami. Existuje několik způsobů modifikace, jako například elektroforetická/elektrochemická depozice kovy, fyzikální depozice par či modifikace tenkou vrstvou polymerní látky. (Od různých metod modifikace se odvíjí i rozdílné využití v praxi.) Speciálně upravené CFE nachází své využití např. jako katalyzátory ^{48 49}. Největší uplatnění však nachází modifikované CFE v elektrochemické analýze coby velice citlivé a selektivní detektory, např. CFE modifikovaná polymerním filmem je schopna citlivě detekovat dopamin a askorbát při koncentracích v řádu nM. Opět velkou výhodou je, že tato měření mohou probíhat *in vivo* ⁵⁰. CFE modifikované enzymy jsou schopny detekovat i látky, které nejsou elektroaktivní ⁵¹. V *in vitro* a *in vivo* experimentech se k modifikaci CFE často používá např. ether a Nafion (Nafion-crown) ⁵².

Významná je také modifikace CFE kovy. Touto modifikací se spojují výhody mikroelektrod s výhodami kovových elektrod, např. umožňuje získat citlivé senzory pro detekci mnoha biologicky významných analytů s vysokou citlivostí a výbornou linearitou i do vysokých koncentrací analytů, čehož by pouhými kovovými elektrodami klasických rozměrů nebylo možné dosáhnout. Hlavní předností CFE modifikovaných kovy je schopnost detekovat a určit velice malá množství různých látek ať se již jedná o omamné látky, či látky běžně se vyskytující v lidském těle nebo v jiných organismech či životním prostředí. Jedná se např. o citlivé amperometrické senzory pro stanovení sacharidů, H₂O₂ ^{17 19}, o detektory v HPLC systémech ¹⁶ nebo materiály vhodné k výrobě katod využitých v elektronických zařízeních, které napájí „bionické implantáty“ v živých buňkách při *in vivo* experimentech, kde je velice důležité aby použité materiály nebyly toxické ⁵³. CFE modifikované některými kovy lze využít i jako substrát pro SERS ⁵⁴.

2.2. Metody modifikace uhlíkových elektrod kovy

2.2.1. Elektroforetická depozice kovů (elektrochemická/elektroforetická depozice)

Existují dva typy elektroforetické depozice (EPD). Jestliže jsou částice kovu kladně nabité, depozice probíhá na katodě. Tento proces se nazývá katodická EPD. V případě depozice záporně nabitých částic kovu na kladně nabitou elektrodu (anodu) se jedná o anodickou EPD⁵⁵. Katodická EPD se provádí v systému dvou, nebo tří elektrod, které jsou součástí elektrochemické cely a nutný je také zdroj konstantního proudu, či napětí. Cella obsahuje katodu a anodu, případně referentní elektrodu. Katoda slouží jako substrát, na kterém vznikají nanostrukturované vrstvy. Substráty mohou být kovové, jako např. měď^{56 57}, titan⁵⁸ nebo nekovové jako CFE, HOPG⁵⁹ či křemíkové destičky⁵⁴. Anodou bývají kovové materiály (zlato, stříbro, platina, měď). Mechanismus samotné EPD probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku nabité částice v důsledku vloženého napětí putují k opačně nabitě elektrodě, kde se v druhém kroku hromadí a vytváří tak vrstvu deponovaných částic⁶⁰.

Nukleace kovových jader probíhá dvěma způsoby, a to okamžitou nukleací, nebo postupnou nukleací. Při okamžité nukleaci dochází k tvorbě všech jader na elektrodevém podkladu a následuje jejich růst, který je ovlivňován dobou depozice. V případě postupné nukleace je počet vzniklých jader funkcí času depozice. Faktory, jako krystalová struktura podkladu, nebo poruchy krystalografické mřížky substrátu, významně ovlivňují nukleaci nanostruktur.

Finanční dostupnost, časová nenáročnost, jednoduchá příprava a vysoká čistota nadeponované vrstvy jsou jen některé z výhod EPD. Proto bývá součástí jiných metod, které se využívají k modifikacím různých uhlíkových elektrod, jako modifikace SPCE⁶¹ nebo úprava zachycením částic ve vrstvě polymerního filmu na GCE⁶².

2.2.2. Depozice kovů z roztoků povrchově aktivních látek

Povrchově aktivní látky, také známy jako surfaktanty, se dle chemického složení dělí na organosilikátové, anorganické a organické. Organické PAL se dále dělí na neionické a ionické. Ionické PAL se poté dělí podle povahy povrchově aktivního iontu na kationické (např. CTAB), anionické (např. SDS) a amfionické (např. aminokyseliny a betainy).

Vzhledem k tomu, že PAL mají amfifilní charakter, jsou jejich molekuly adsorbovány na fázovém rozhraní a na površích pevných látek. Kovové částice, deponované z roztoku své soli v prostředí PAL, se tak jednoduše začlení mezi struktury PAL na povrchu elektrody. Tohoto jevu se často využívá k vytvoření mesoporézní kovové vrstvy na elektrodovém povrchu. Vrstva je tvořena molekulami PAL o velikostech menších než 100 nm. Do této vrstvy se snadno zainkorporují kovové částice. Dochází tak k mnohonásobnému zvětšení povrchu elektrody a tím i k vylepšení jejích vlastností, resp. schopnosti detekovat analyt. Bez použití PAL je modifikace elektrod obtížná, neboť dochází k pokrytí elektrodového povrchu relativně kompaktní kovovou vrstvou. Vzorovým příkladem může být rozdíl v aktivitě a vlastnostech GCE modifikované platinovým komplexem z roztoku CTAB a GCE modifikované pouze platinovým komplexem⁶³, kdy vlastnosti elektrody deponované v prostředí CTAB byly mnohonásobně lepší a elektroda byla vysoce funkční coby detektor.

2.2.3. Zachycení kovových částic ve vrstvě polymerního filmu

Tato modifikace spočívá v nanášení polymerního filmu obsahujícího částice kovu na elektrody, jinou možností je do již vytvořeného filmu na elektrodě vnést částice kovů. Existuje řada polymerních filmů, které se používají. Jsou to Chitosan, Nafion, DHP, polyanilin, polypyrrol, polytetrafluorethylen, atd. Nejčastěji užívanými kovy jsou zlato, stříbro, měď, platina⁶⁴ a ruthenium. Například ruthenium bylo smícháno s chitosanem a po dalších úpravách se tento film nanese na elektrodu (GCE) a nechal se zaschnout při laboratorní teplotě. Elektroda byla použita pro detekci drog. Díky modifikaci byla velice stabilní a poskytovala lineární odezvu v průběhu celého měření⁶⁵. Další obdobnou úpravou GCE polymerním filmem DHP obsahujícím MWNTs a koloidní zlaté částice vznikla elektroda pro detekci kyseliny mefenamové v lécích⁶⁶. Odlišným postupem, byla aplikace zlatých nanočástic na Nafionem již upravený povrch GCE. Zlaté nanočástice byly do struktury polymerního filmu vnášeny prostřednictvím cyklické voltametrie. Jednoduchá a nenáročná příprava nachází využití pro přípravu elektrod pro detekci arzenu (III), kdy nedochází k interakcím s ostatními prvky přítomnými ve vzorcích např. pitné a podzemní vody⁶².

2.2.4. Zachycení kovových částic ve vrstvě uhlíkového filmu

Uhlíkový film je velice zajímavý materiál nejen z pohledu elektrochemie. Bývá modifikován diamantovými strukturami (DLC). Uhlík má široké potenciálové okno na

rozdíl od kovů a modifikací kovem získá lepší vodivé vlastnosti. Modifikace probíhá dvěma způsoby. Prvním způsobem je upravení již vyrobeného uhlíkového filmu následnou elektrodepozicí např. mědi. Náročnější metoda spočívá v iontovém naprášení (sputter deposition) vhodného kovu (Au, Cr, Cu, Fe, Nb, Ni, Si, Sn, Ta, Ti a W) již při výrobě uhlíkového filmu ⁶⁷. Uhlíkový film modifikovaný MMT vylepšuje původní vlastnosti elektrody. Metodu lze využít také např. k modifikaci nijak významné uhlíkové elektrody z kompozitního prutu (CRFE). Takto připravená elektroda je citlivá na některé izomery nitrofenolu. Při měření bylo zaznamenáno snížení šumu a proudového pozadí ⁶⁸.

2.2.5. Příprava objemově modifikované kompozitní elektrody

Objemová modifikace je velice oblíbená, protože zvyšuje elektro-katalytickou aktivitu jednotlivých sensorů vůči analytům, a tím i jejich citlivost. Zajišťuje lepší stabilitu při skladování elektrod, není náročná na přípravu a je to metoda vhodná k modifikaci nejen CPE, kdy se přímo do uhlíkové pasty, tvořené nejčastěji směsí grafitového prášku a silikonového oleje, přimíchává vhodný modifikátor, kterým může být kov, ale i jiné látky jako jsou enzymy a velice populární MWNTs. Použitím anorganicko-organické sloučeniny tetravanadičnanu, obsahující anionty vanadu ($[V_4O_{12}]^{4-}$) a kationty kobaltu ($[Co(2,2'-bpy)_3]^{2+}$), byla chemicky modifikována CPE. Takto obměněná CPE vykazovala dobrou elektro-katalytickou aktivitu na redukci bromičnanu, tzn., že proudová odezva na přítomné bromičnany byla díky modifikaci velice rychlá (cca 5 s) ⁶⁹. Glukózaoxidásou modifikované CPE citlivě reagovaly na glukózu a účinnost se zvýšila přidáním ferrocenu. Velkou výhodou byla dlouhodobá stabilita modifikované elektrody (až 4 měsíce) ⁷⁰. Velice citlivá a selektivní CPE, upravená pomocí chitosanu, nanočástic magnetitu a enzymu glukosaoxidasy imobilizované v kompozitu nanočástic magnetitu a chitosanu, vykazovala vynikající katalytické vlastnosti na glukosu ⁷¹. Ke stanovení hormonů (epinefrin) v biologických vzorcích byla CPE upravena prostřednictvím MWNTs a pro zvýšení citlivosti sensoru byla ještě použita látka bromthymolová modř (BTB) ⁷². Velice oblíbeným způsobem modifikace bývá zabudování kovu do struktury MWNTs a následné pokrytí vrstvičkou Tritonu X-100, která má za následek zvýšení redoxního proudu. Tyto elektrody jsou schopné detekovat paracetamol v reálných vzorcích ⁷³. Toto jsou pouze ukázky mnoha možných využití daného typu modifikace. Objemové modifikace lze provést i na dalších uhlíkových elektrodách SPE a GCE. Při modifikaci SPE bylo užito MWNTs, oxidu zinečnatého a

chitosanu. Příprava této elektrody se liší od způsobu přípravy modifikované CPE, a to v aplikaci modifikátoru na již vyrobenou SPE. Nejprve je na povrch pracovní elektrody nanášena vrstva MWNTs a oxidu zinečnatého a po zaschnutí je povrch potažen chitosanem. Tímto způsobem byl získán jednorázový senzor pro simultánní měření hormonů (noradrenalin a serotonin) v mozkomíšním moku krys. Tento typ levného senzoru byl velice citlivý, stabilní, selektivní a mohl být uložen po dobu tří měsíců v ledničce beze změny ve funkčnosti ⁷⁴. GCE disponuje také vhodným povrchem k modifikaci. Úprava povrchu GCE probíhala podobně jako u SPE prostřednictvím dvou-krokové elektrochemické depozice. Například platinové nanoklastry byly zabudovány v nanovláknité struktuře polypyrolu, která pokrývala povrch GCE. Získané kompozitní elektrochemické senzory byly použity k měření dusitanů v reálných vzorcích vody ⁷⁵.

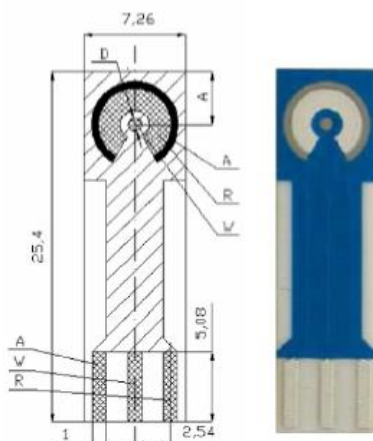
Touto metodou lze obměnit i jiné materiály a ty využít k výrobě kompozitních elektrod, případně je možné využitím této metody připravit tzv. aerogely. Aerogely jsou vysoce porézní, nanostrukturované materiály odvozené od sol-gelu. Dříve hlavně křemenné aerogely používané v detektorech pro stanovení hybnosti relativistických částic a později granulované aerogely našly využití v solární architektuře (zejména pro účely denního osvětlení a také jako transparentní (průsvitná) tepelná izolace u budov). Dnes se výzkum zabývá spíše organickými aerogely a aerogely oxidů kovů ⁷⁶. Pro elektrochemické aplikace se nejčastěji používá organický uhlíkový aerogel (CA). Nejvíce je využíván v oblasti superkondenzátorů. Jejich účinnost se zvyšuje modifikací CA vnesením určitého kovu do struktury CA. Oxid manganato-manganičitý je pomocí elektrodepozice začleněn do struktury CA. CA je následně nanášen na grafitový substrát, čímž vzniká porézní kompozitní elektroda mající vlastnosti superkondenzátoru s dobrou cyklickou stabilitou a velmi přesnou kapacitou ⁷⁷. Kovem dopované CA slouží také k modifikaci uhlíkových past a k přípravě velice aktivních elektrodových materiálů. CPE upravená použitím nanokompozitního materiálu železem dopovaného CA citlivě a selektivně reagovala na peroxid vodíku a vyznačovala se dobrou stabilitou ⁷⁸.

2.2.6. Sítotisk a uhlíkové „screen-printed“ elektrody

Tato technika vycházející z mikroelektroniky je velice důležitá pro výrobu a vývoj jednorázových chemických sensorů a biosenzorů. Jednorázových proto, že se používají vždy pro jedno měření a odpadá tak problém s historií povrchu elektrody. Na druhou

stranu vzniká odpad, který je nutno ekologicky zlikvidovat. Existují však zmínky o opakovaném měření na té samé SPCE, kde pro opakované použití elektrody stačí provést elektrochemického čištění povrchu SPCE ⁷⁹.

Na SPE založený detekční systém (Obr. 4) tvoří pracovní elektroda (nejčastěji uhlíková, platinová nebo zlatá), referentní elektroda (stříbrná) a pomocná elektroda (opět uhlíková, platinová nebo zlatá). Obrovskou výhodou takového systému je jeho postupná výroba tiskem na jednu matrici, což podstatně snižuje náklady a umožňuje minimalizovat elektrodový systém. Elektrochemická reaktivita a celkový výkon uhlíkových screen-printed elektrod jsou závislé na složení použitého inkoustu, způsobu tisku a vytvrzování ¹⁰. Podle druhu inkoustu (uhlíkový nebo kovový) se odvíjí název SPE, např. SPCE nebo SPME.



Obr. 4: Schéma a skutečná podoba SPE detekčního systému (firma BVT Technologies, a.s.) W (pracovní elektroda), R (referentní elektroda), A (pomocná elektroda) ⁸⁰

Sítotisk probíhá natisknutím tenkého filmu inkoustu (uhlíkového) na nevodivé substráty, nejčastěji se jedná o tenkou vrstvu oxidu hlinitého ⁸¹. Substráty mohou být dále plastové, křemíkové, skleněné či polystyrenové ⁸². Použití materiálu podkladu se odvíjí od výsledného využití elektrody. Plastové jsou vhodné pro nižší teploty oproti keramickým, které vydrží vyšší teploty ⁸³. SPE lze jednoduše připravit v laboratoři nebo jsou komerčně dostupné u řady firem, které se zaměřují na výrobu a vývoj nejen SPCE, např. DropSens (Španělsko), PalmSens (Nizozemsko), BioSens (Německo), BVT Technologies, a.s. (Česká republika).

Nízká cena, rychlost, snadnost přípravy SPCE ve velkém množství, snadná modifikovatelnost, malé rozměry, šetrnost k životnímu prostředí, široké potenciálové okno, nízký šum a další parametry umožňují pestré využití v elektroanalytické praxi. Jak pro detekci různých organických a biologických látek, tak toxických kovů (Cr VI) v kyselém prostředí průmyslových odpadních vod ⁸⁴, kde je zapotřebí, aby sensor byl odolný a schopný měřit ve velice nízkém pH, což zajišťuje organická matrice tvořená látkou PVB ⁸¹. SPCE se používají i k výrobě biosensorů pro měření v tělních tekutinách, například v moči ⁷⁹ nebo v krevním séru ⁸⁵.

Je zaznamenáno několik případů, kdy SPCE dostatečně nereagovaly na zkoumané analyty (cholesterol, hemoglobin, aspartát aminotransferáza, atd.) kvůli nedostatečnému přenosu elektronů způsobenému hydrofobním povrchem SPCE, který byl tvořen různými organickými oleji a pojivy vznikajícími na povrchu SPCE při výrobě. Tomuto jevu lze buď zabránit čištěním povrchu SPCE působením kyslíkové plazmy (inertním plynem) ⁸⁶, anebo modifikací povrchu elektrody vhodnými kovy, enzymy a polymery. Existují dva typy modifikace, které se liší způsobem přípravy. První velice jednoduchou modifikací je přidání vhodného kovu (např. Bi) přímo do uhlíkového inkoustu, a poté následuje natištění a vytvrzení SPCE ⁸⁷. Další možností je úprava již připravené SPCE nanesením vrstvy vhodného kovu (Bi, Au, Co, Ni, atd.), polymeru či enzymu na povrch SPCE. Jednou z nanášecích metod je galvanizace ⁸⁸, nebo elektroforetická depozice metodou *in situ* či *ex situ* ⁶¹, kdy dochází k nanesení vrstvy kovu jako tenkého filmu nebo vrstvy nanočástic daného kovu, např. zlatých nanočástic. Takto modifikované SPCE jsou např. vhodné v kombinaci s metodou HPLC k určení skupiny látek tzv. dithiokarbamátů v reálných vzorcích ovoce a zeleniny ⁸⁹. Nanesené vrstvy kovů a ošetření povrchu SPCE kyslíkovou plazmou zvyšují citlivost, selektivitu, reprodukovatelnost ⁹⁰ a zajišťují stálost SPCE při měřeních.

2.3. Typy nanesených kovových vrstev

Kovové vrstvy zvyšují vodivost povrchu elektrod. Elektrody jsou tak citlivější, vrstvy kovů svoji strukturou zvětšují kapacitu povrchu elektrody a významná je také stabilita jejich povrchových vlastností.

2.3.1. Diskrétní částice a nanočástice

Jsou velice atraktivním materiálem používaným v mnoha aplikacích a díky svým unikátním vlastnostem, především velikosti samotných částic a jejich distribuci, jsou velice vhodné k vývoji citlivějších senzorů. Další výhodou je spotřeba jen malého množství materiálu potřebného k modifikaci ⁹¹, což je velice významné při užití vzácných kovů (Au, Pt, Pd, Ag), které jsou jinak spojené s vysokými náklady. Další velice významnou vlastností je jejich vysoká katalytická aktivita. U tohoto typu modifikace jsou nanočástice daného kovu, nanočástice oxidů kovu či různé směsi nanočástic kovů aplikovány přímo na povrch elektrody, nebo jsou součástí matrice, či polymerního filmu.

2.3.2. Vrstvy částic a nanočástic

Vrstvy jsou tvořeny nanočásticemi různých velikostí a tvarů. Nanočástice se mohou shlukovat do větších celků. Charakteristické vrstvy nanočástic (drátky) vytváří např. měď, nanosená na CFE. U mědi například úprava povrchu tímto způsobem poskytuje lepší odezvu při stanovování redukujících sacharidů, tyto senzory vynikají vysokou stabilitou oproti např. enzymatickým biosenzorům, které se vlivem nesprávného skladování deaktivují a rozkládají. Opět se jedná o nanočástice kovů, oxidů kovů či směsi kovů aplikovaných přímo na povrch elektrod.

2.3.3. Mezoporézní vrstvy kovů

Mezoporézní vrstvy kovů vznikají při modifikaci elektrod z roztoků PAL, které na povrchu elektrod vytváří kapalně krystalické struktury. Ty slouží jako šablony pro následnou elektrodepozici kovů. Evans a kol. ⁹² popsal mikroelektrodu modifikovanou mezoporézní vrstvou platiny pomocí roztoku neonické povrchově aktivní látky hexadecyloktaglykolu (oktaethylen glykol monohehexadecyl ether). Nadeponováním platiny dochází k zřetelnému zvětšení povrchu mikroelektrody, čímž dochází k výraznému zvýšení katalytické aktivity povrchu mikroelektrody. Mikroelektroda modifikovaná mezoporézní vrstvou platiny se vyznačuje dobrou reprodukovatelností a vysokou přesností při amperometrickém měření peroxidu vodíku.

3 Experimentální část

3.1. Přístrojové vybavení

Depozice jednotlivých kovů byla prováděna stejnosměrným proudem na laboratorním zdroji Matrix MPS-3003L-3. Experiment probíhal v kádince s vysoce čistou demineralizovanou vodou (odpor $15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ a vyšší) připravenou přístrojem Milipore Elix 5 UV.

Snímky nanesených vrstev byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem Tescan Vega3 (Obr. 5).



Obr. 5: Skenovací elektronový mikroskop (Tescan Vega3)

Depoziční a indukční křivky byly naměřeny na potenciostatu CHI 660 C (Obr. 6).



Obr. 6: Potenciostat CHI 660 C

3.2. Chemikálie

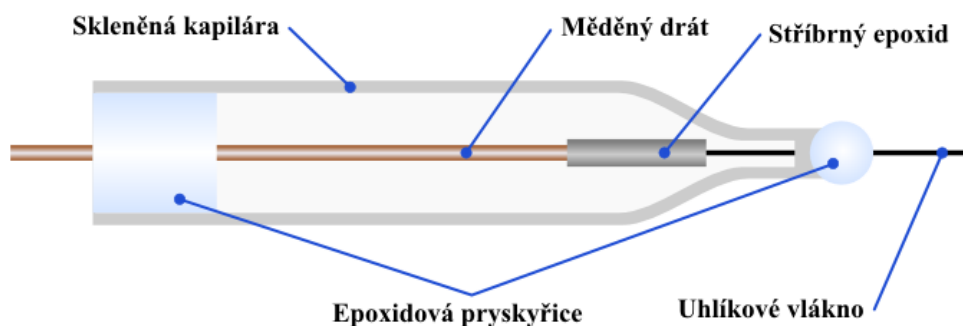
- stříbrný epoxid (epotek H2OE, Epoxy Technology, Inc., USA)
- epoxidová pryskyřice (Havel Composites, Práslavice, ČR)
- Dichlormethan p. a. (Sigma Aldrich) $M = 84,93 \text{ g/mol}$

3.3. Kovy

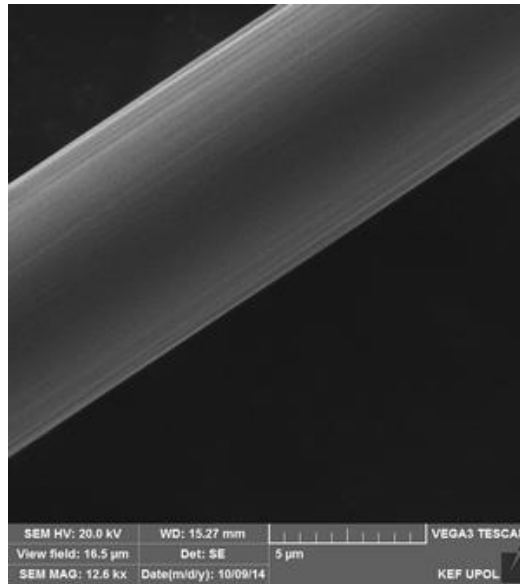
- Cu (Alfa Aesar, 99,999%) $M = 63,55 \text{ g/mol}$
- Ag (Alfa Aesar, 99,999%) $M = 107,87 \text{ g/mol}$
- Au (Alfa Aesar, 99,999%) $M = 196,97 \text{ g/mol}$
- Bi (Alfa Aesar, 99,99%) $M = 208,98 \text{ g/mol}$
- Sn (Alfa Aesar, 99,9985%) $M = 118,69 \text{ g/mol}$

3.4. Konstrukce uhlíkové vláknové elektrody (CFE)

Uhlíková elektroda (Obr. 7) je tvořena uhlíkovým vláknem (Obr. 8) nalepeným stříbrným vodivým epoxidem (Epotek H2OE, EpoxyTechnology, Inc., USA) na očištěný měděný drátek, který slouží jako vodič. Uhlíková vlákna jsou před samotným přilepením očištěna dvouhodinovou sonifikací v dichlormethanu. Nalepená uhlíková vlákna je poté nezbytné umístit do předem vyhřáté sušárny na 130°C na 30 minut, aby stříbrný epoxid dokonale ztuhl. Následně se měděné přívody s nalepenými uhlíkovými vlákny protáhnou kapilárou a zalepí se na obou koncích epoxidovou pryskyřicí. Musí se dát pozor, aby nedošlo k pokrytí uhlíkového vlákna epoxidovou pryskyřicí, zničil by se tak elektrodový povrch. Epoxidová pryskyřice se nechá při laboratorní teplotě zatvrdnout. K plnému vytvrzení epoxidu dochází po přibližně 24 hodinách.



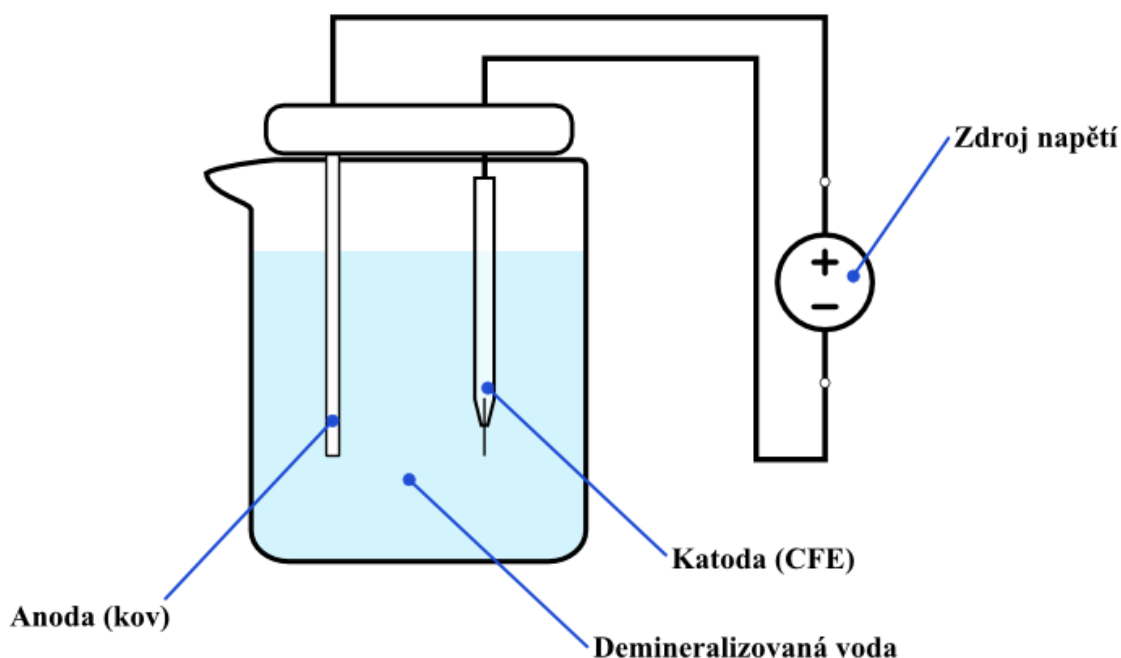
Obr. 7: Schéma CFE



Obr. 8: Snímek (SEM) holé uhlíkové vlákno pro výrobu CFME

3.5. Čištění a modifikace CFE

Před začátkem každé elektroforetické/elektrochemické depozice bylo důležité opět očistit aktivní povrch elektrody ponořením uhlíkového vlákna do kádinky s dichlormethanem asi na 5 s. Samotná depozice (Obr. 9) probíhala ve dvouelektrodovém zapojení. Obě elektrody, katoda (CFE) a anoda (drátek příslušného kovu), byly ponořeny do elektrolytu (demineralizovaná voda Milipore s odporem $15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ a více) ve vzdálenosti 1 až 5 cm od sebe. Poté bylo na elektrody připojeno napětí, které je možno regulovat podle potřeby konkrétní depozice. Experimenty byly prováděny v rozsahu napětí 5 – 30 V po dobu 5 až 60 minut, kdy docházelo k vytvoření vrstvy daného kovu na povrchu uhlíkového vlákna.



Obr. 9: Schéma kombinované elektrochemické/elektroforetické depozice

3.6. Metody studia nanesených kovových vrstev

3.6.1. SEM

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) pracuje s odraženým světlem a jedná se tedy o nepřímou metodu. Výsledný snímek je tvořen odraženými sekundárními elektrony (SE) či zpětně odraženými elektrony (BSE). Tato metoda je vhodná ke zkoumání topografických detailů nanesených struktur. Velká hloubka ostrosti umožňuje obraz vnímat jako trojrozměrnou strukturu⁹³.

Prostřednictvím skenovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega3 jsem zkoumala nadeponované struktury jednotlivých kovů na CFME. Elektronovým zdrojem tohoto přístroje je wolframová katoda, přístroj pracuje ve vakuu (až $9 \cdot 10^{-3}$ Pa), zvětšení se pohybuje v rozmezí 3x až 1 000 000x, urychlovací napětí je 0,2-30 kV. Před samotným měřením jsem vzorky umístila na předem připravené nástavce pokryté vodivým uhlíkovým terčem, nástavce jsem upevnila do držáku mikroskopu, po zasunutí komory a vytvoření vakua jsem mohla pořizovat SEM snímky.

3.6.2. EDS

Energiově disperzní spektroskopie (EDS) je účinnou metodou při identifikaci chemického složení zkoumaného objektu. Je schopná kvalitativně identifikovat konkrétní prvek v malém objemu analytu, nebo provést celkovou spektrální analýzu. Jedná se o detekci rentgenového záření prostřednictvím energiově disperzního spektroskopu, rentgenové záření vzniká v důsledku bombardování analytu primárními elektrony, výstupem je spektrum četnosti rentgenového záření, charakteristické píky odpovídají jednotlivým prvkům a výšky píků jsou úměrné zastoupení daného prvku přítomného ve zkoumaném objektu ⁹⁴.

Energiově disperzní analyzátor bývá často součástí skenovacího elektronového mikroskopu, v mém případě součástí Tescan Vega3. Měla jsem tak možnost plynule přecházet mezi oběma technikami při studiu jednotlivých struktur deponovaných kovů a ověřit, zda kovová vrstva CFME obsahuje pouze kov, který jsem použila, nebo zda se ve struktuře neobjevují nějaké nečistoty v podobě jiných prvkových příměsí.

Informace o vhodnosti využití mnou připravených elektrod, coby elektrochemických senzorů, případně substrátů pro SERS, jsem získala od svých kolegů zabývajících se danou problematikou. Samotné ověření využitelnosti mnou připravených CFME, pro svůj široký rozsah, nebylo součástí mé bakalářské práce. Má práce byla zaměřena na prozkoumání podmínek depozice u jednotlivých vybraných kovů.

4 Diskuze a výsledky

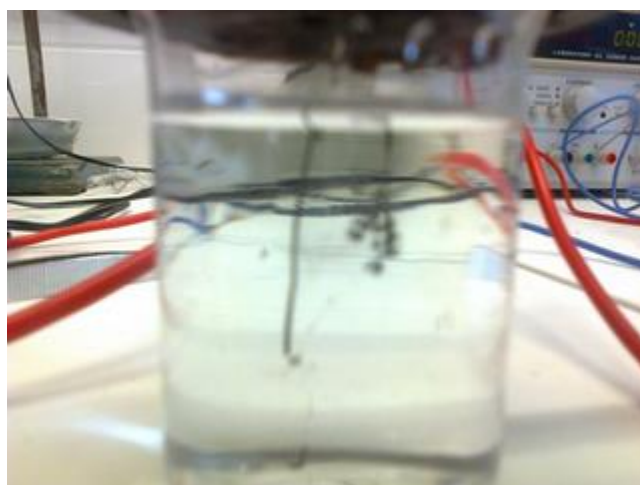
4.1. Nanesené vrstvy dle jednotlivých kovů

Zvolené napětí a doba depozice se pro různé kovy lišily v závislosti na tom, zda docházelo k pokryvu povrchu mikroelektrod či nikoli. Při anodickém rozpouštění daného kovu dochází k tvorbě málo rozpustných oxidů či hydroxidů daného kovu. U některých kovů (zlato, stříbro) se předpokládá vznik nanočástic, může docházet k tzv. „elektrochemické ablaci“, které jsou poté vlivem hodnoty svého zeta-potenciálu unášeny k povrchu elektrody, na kterou jsou deponovány.

Deponované vrstvy mohou vznikat několika různými způsoby a také jejich kombinací. Prvním způsobem vzniku nadeponované vrstvy je přímá redukce kationtů kovu nebo elektroforetická depozice málo rozpustných oxidů či hydroxidů (při vhodném zeta potenciálu) s následnou přímou redukcí na povrchu elektrody. Druhým způsobem je chemická redukce kationtů či oxidů a hydroxidů vodíkem, který vzniká při rozkladu vody během experimentu. Třetí způsob se označuje jako „elektrochemická ablace“. Zde se předpokládá možnost přímé tvorby nanočástic příslušného kovu, například u zlata a stříbra. Nanočástice kovu jsou poté vlivem hodnoty svého zeta-potenciálu unášeny k povrchu elektrody, na kterou jsou deponovány.

4.1.1. Depozice stříbra na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu (CFME)

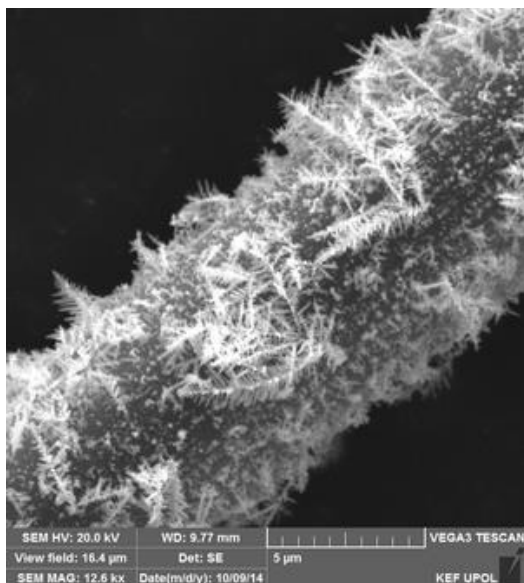
Depozice probíhala v cele se dvěma elektrodami, stříbrná anoda a připravená CFME coby katoda. Elektrody byly ponořeny do demineralizované vody, bylo na ně přivedeno napětí v rozmezí 5 až 30 V po dobu 2,5 až 30 minut (Obr. 10).



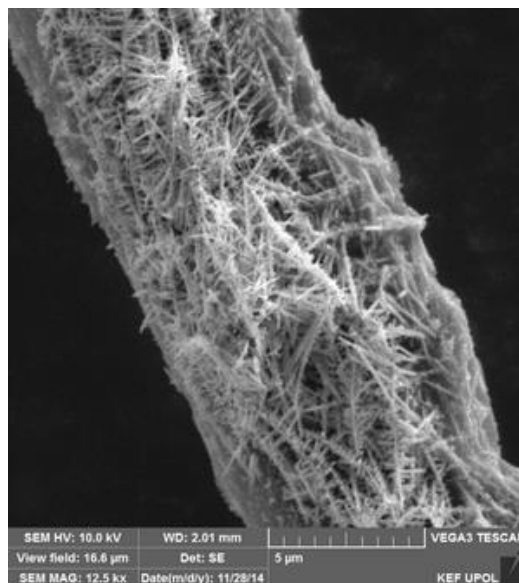
Obr. 10: Elektrochemická/elektroforetická depozice stříbra na CFME

Jak doba depozice, tak i hodnota napětí ovlivňovaly strukturu a vlastnosti výsledné vrstvy stříbrných nanočástic na povrchu CFME. Při napětí 5 V a době 30 min vznikala vrstva jehliček (připomínajících listy kapradin), (Obr. 11). Při zvyšujícím se napětí 10 V a 30 min vznikaly řetízky (Obr. 12), tato vrstva svými vlastnostmi nejvíce vyhovovala následnému využití elektrod jako elektrochemických senzorů. Při použití 30 minutové depozice při napětí 30 V docházelo ke vzniku shluků a přeměně již vzniklých jehliček na krychličky (Obr. 13). Tato vrstva kvůli své přílišné robustnosti postrádá praktické využití především pro možné odlupování částí vrstvy (Obr. 14), které se nejvíce projevuje při měření v míchaném roztoku, ale také pro dlouhou dobu ustálení základní proudové linie. Za optimální podmínky pro využití elektrod, coby substrátů pro SERS, byly zvoleny napětí 15V a doba depozice 10 minut, kdy vznikala souvislá vrstva diskretních stříbrných nanočástic (Obr. 15).

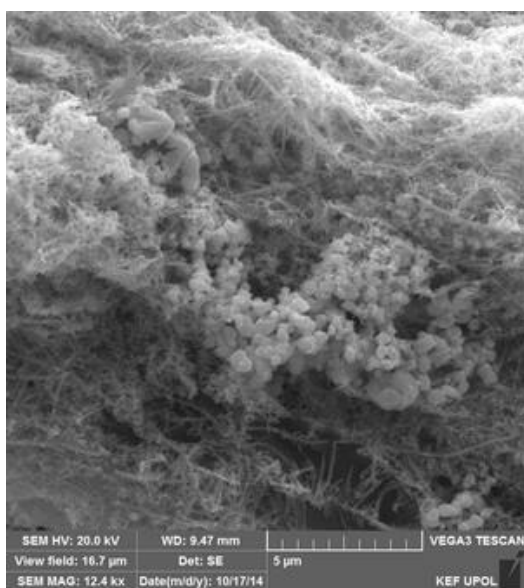
Ze snímků je patrné, že řetízky i jehličky měly původ vždy v diskretních částicích stříbra, které se s rostoucí dobou depozice spojovaly. Mírné změny ve vodivosti demineralizované vody (v oblasti jednoho řádu vodivosti) významně neovlivnily podobu výsledných vrstev. Průběh samotné depozice jsem sledovala na depozičních křivkách naměřených na potenciostatu (Obr. 16). Tvar depoziční křivky byl spolehlivým nástrojem kontroly průběhu depozice a vodítkem k predikci struktury nadeponované vrstvy.



Obr. 11: Snímek (SEM) stříbrné vrstvy deponované na CFE při 5 V a 30 min,
 $G = 0,16 \mu\text{S}$



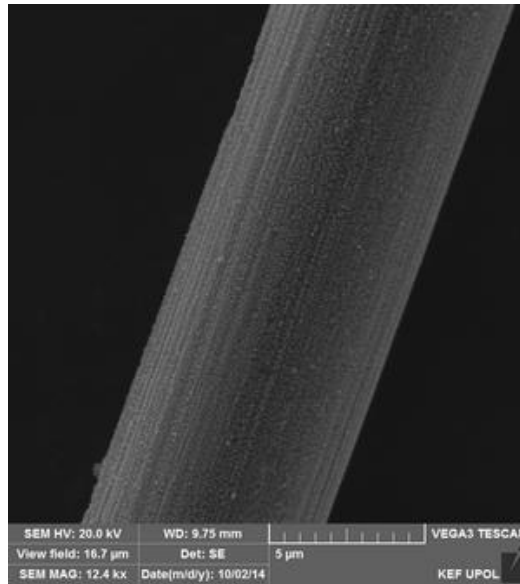
Obr. 12: Snímek (SEM) stříbrné vrstvy deponované na CFE při 10 V a 30 min,
 $G = 0,26 \mu\text{S}$



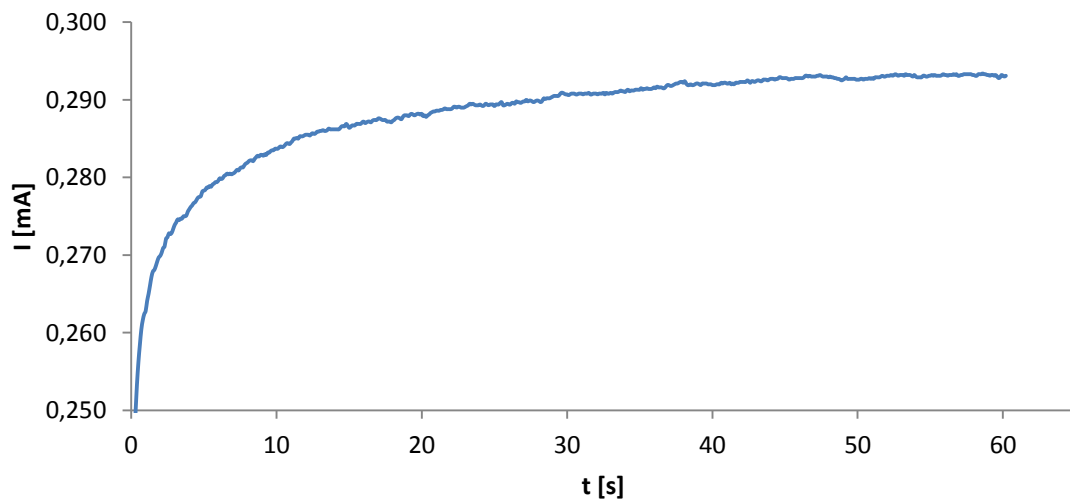
Obr. 13: Snímek (SEM) stříbrné vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min,
 $G = 0,18 \mu\text{S}$



Obr. 14: Snímek (SEM) stříbrné vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min,
 $G = 0,18 \mu\text{S}$, ukázka odlupování robustní stříbrné vrstvy



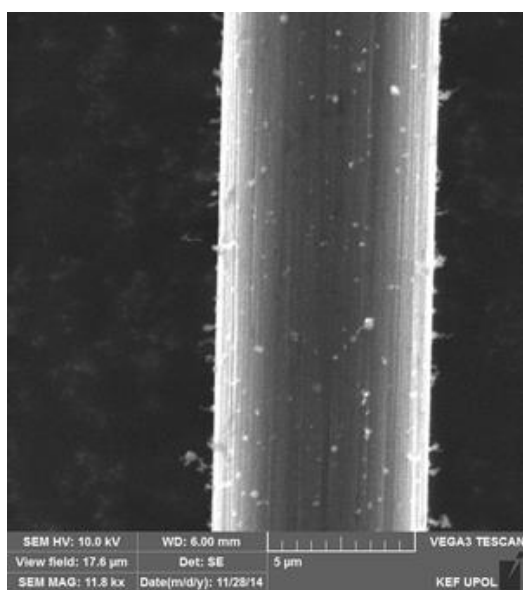
Obr. 15: Snímek (SEM) stříbrné vrstvy deponované na CFE při 15 V a 10 min, $G = 0,14 \mu\text{S}$



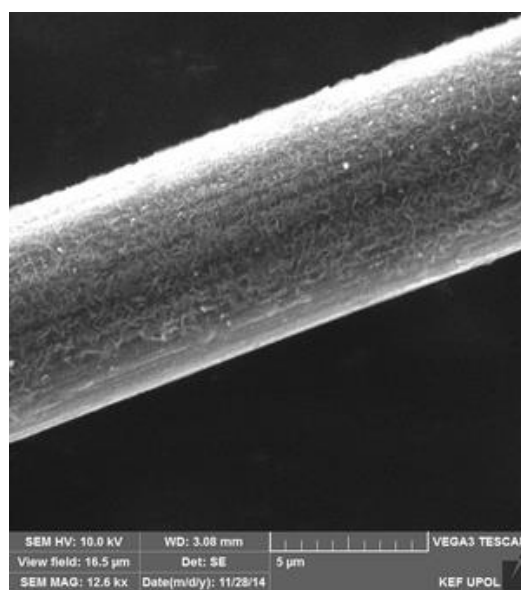
Obr. 16: (Depoziční křivka) Graf závislosti proudové odezvy depozice stříbra na době působení konstantního napětí 10V.

4.1.2. Depozice zlata na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu

Depozice probíhala opět v dvouelektrodovém systému se zlatou anodou a CFE jako katodou obdobně jako v případě depozice stříbra. Napětí používané při depozici zlata se pohybovalo v rozmezí 5 až 30 V a depoziční čas 1,3 až 30 minut. Při nižších napětích (5 V) po 30 minutách depozice vznikaly diskrétní zlaté nanočástice (Obr. 17). Naopak při použití vyššího napětí (30 V) po 30 minutách docházelo ke vzniku souvislé vrstvy tvořené zlatými jehličkami (Obr. 18), tato vrstva je vhodná pro využití elektrod, coby citlivých elektrochemických senzorů.

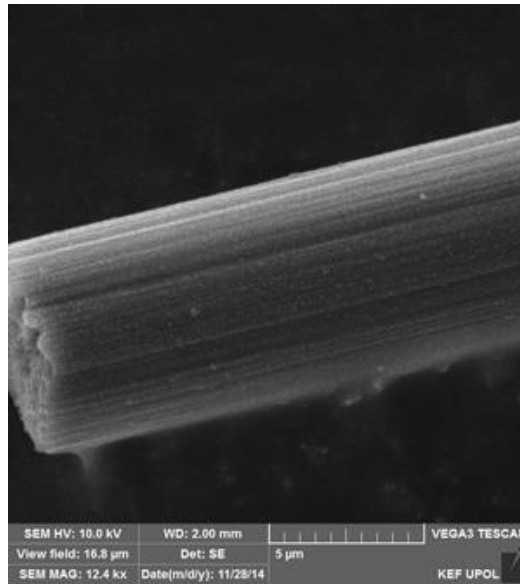


Obr. 17: Snímek (SEM) zlaté vrstvy deponované na CFE při 5 V a 30 min, $G = 0,26 \mu\text{S}$

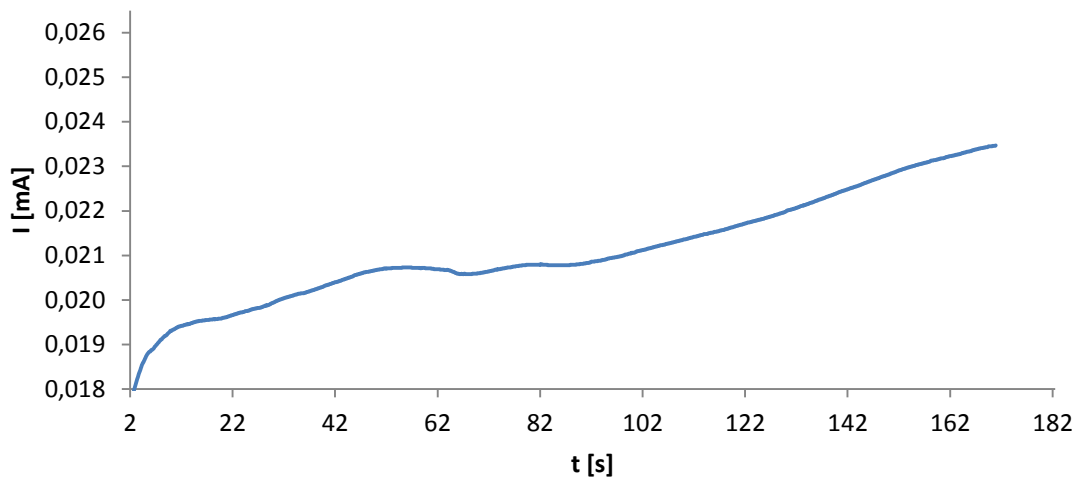


Obr. 18: Snímek (SEM) zlaté vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min, $G = 0,26 \mu\text{S}$

Stejně jako u stříbra, byly i u zlata nalezeny vhodné depoziční podmínky na přípravu substrátu pro SERS. Při napětí 10 V po dobu 30 minut vznikaly souvislé vrstvy tvořené diskrétními zlatými nanočásticemi (Obr. 19). V porovnání se stříbrem účinná depozice zlata trvala o několik minut déle (řádově o 20 minut). Průběh samotné depozice jsem sledovala prostřednictvím depozičních křivek naměřených na potenciostatu (Obr. 20).

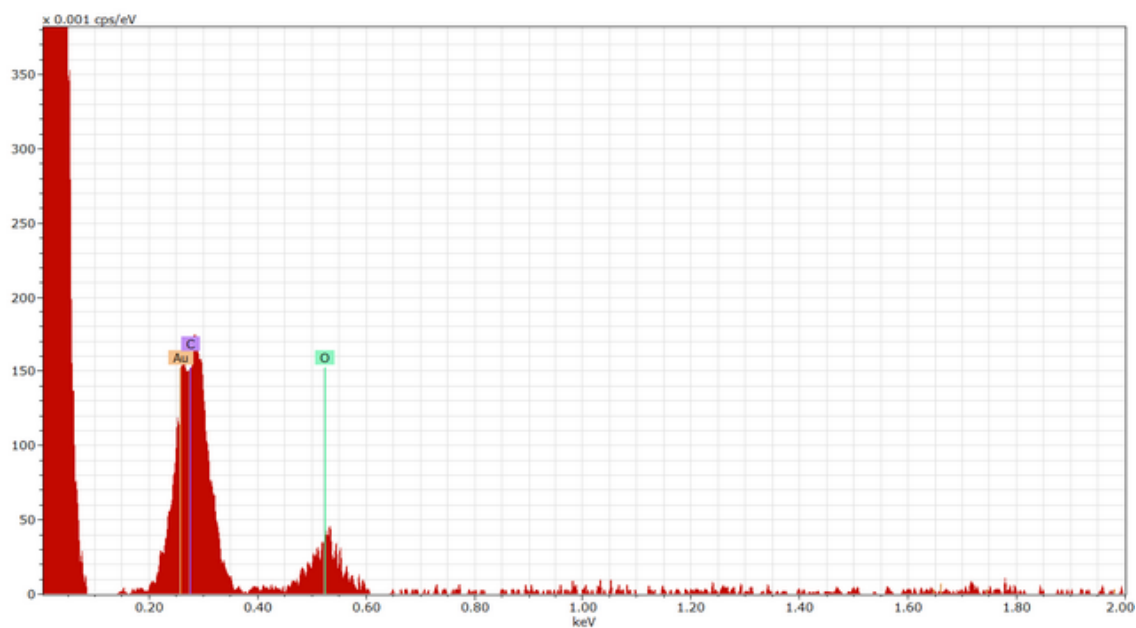


Obr. 19: Snímek (SEM) zlaté vrstvy deponované na CFE při 10 V a 30 min, $G = 0,26 \mu\text{S}$



Obr. 20: (Depoziční křivka) Graf závislosti proudové odezvy depozice zlata na době působení konstantního napětí -10V

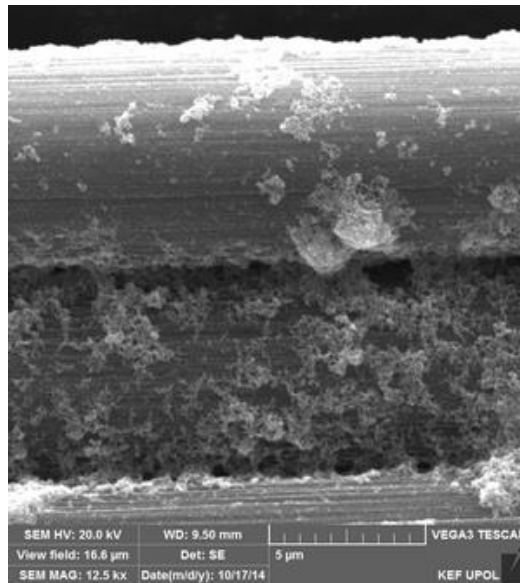
Čistotu zlaté vrstvy jsem ověřila metodou EDS a dle spektra na Obr. 21 je patrné, že vrstva obsahuje uhlík, zlato a kyslík. Uhlík tvoří CFME, kyslík pochází z oxidů zlata vyloučených při samotné depozici a také kyslíkových skupin přítomných na povrchu samotné CFE (jedná se např. o OH^- , COO^- skupiny).



Obr. 21: EDS spektrum CFME modifikované zlatými nanočásticemi, uhlík (C) tvoří CFME, kyslík (O) pochází z oxidů zlata vyloučených při samotné depozici a také kyslíkových skupin přítomných na povrchu samotné CFE (jedná se např. o OH^- , COO^- skupiny); zlato (Au) je přítomno ve vrstvě zlatých nanočástic na povrchu CFME

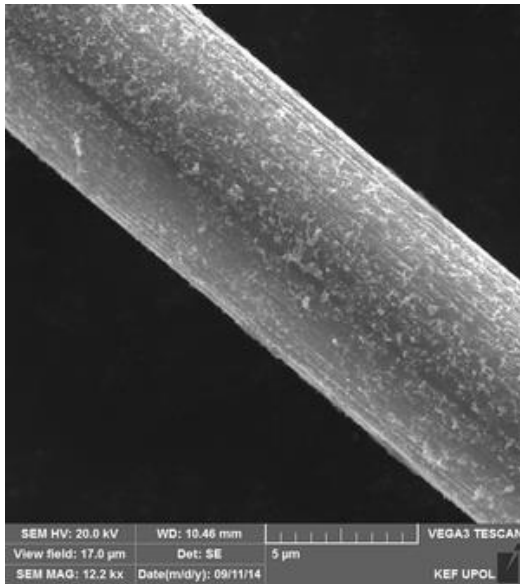
4.1.3. Depozice mědi na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu

Depozice mědi byla provedena, stejně jako u předešlých kovů, s jediným rozdílem - byla použita měděná anoda. Depozice probíhala opět při napětí v rozmezí 5 až 30 V a doba depozice se pohybovala v rozmezí 2,5 až 30 minut. Po 30 minutách při napětí 5 V vznikala přerušovaná vrstva měděných nanočástic (Obr. 22), která je pro využití pro elektrochemická měření nevhodná.

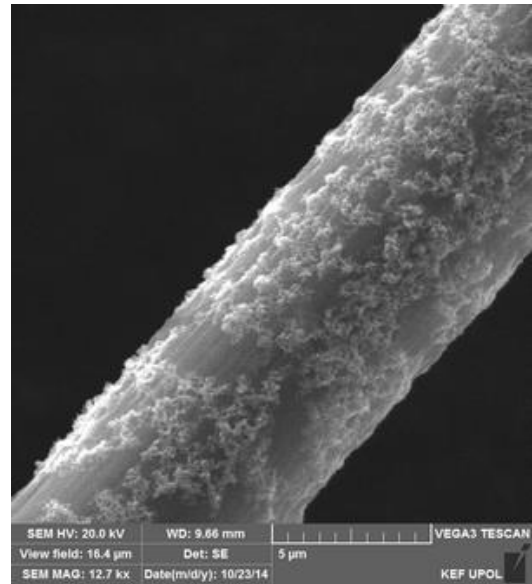


Obr. 22: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 5 V a 30 min, $G = 0,18 \mu\text{S}$

Kompaktní vrstva měděných nanočástic vznikala při vložení napětí 15 V po dobu 15 minut (Obr. 23). Nepatrný rozdíl ve vodivosti demineralizované vody (v oblasti dvou řádů vodivosti) nezpůsobil významné odlišnosti v morfologii jednotlivých vrstev (Obr. 23 a Obr. 24).



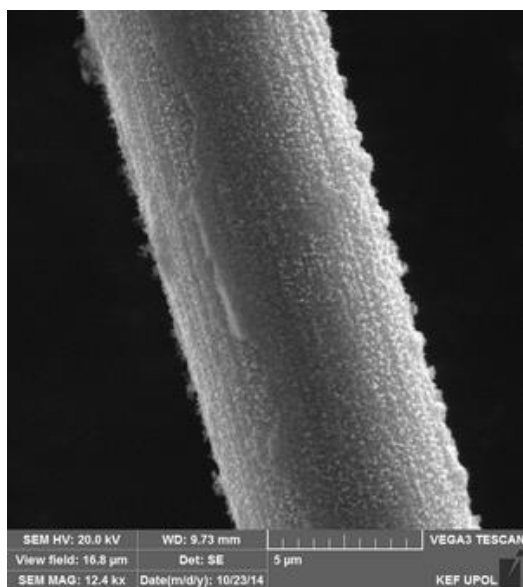
Obr. 23: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 15 V a 15 min, $G = 0,32 \mu\text{S}$



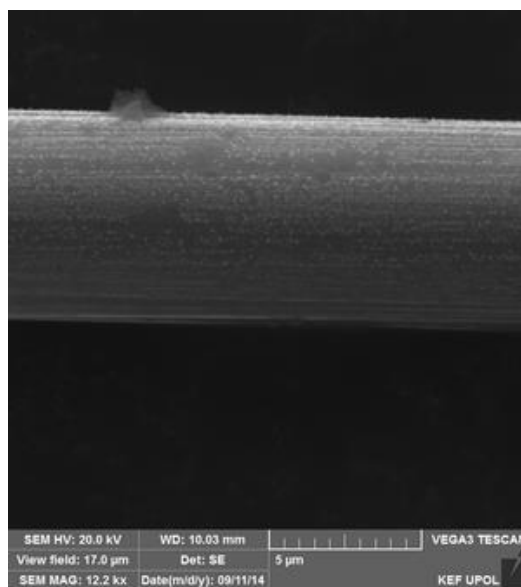
Obr. 24: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 15 V a 15 min, $G = 0,14 \mu\text{S}$

Při 20 minutové depozici při napětí 20 V (Obr. 25) lze pozorovat souvislou vrstvu měděných nanočástic na povrchu CFME, která svými vlastnostmi nejlépe vyhovovala pro následné využití elektrod jako substrátu pro SERS. Méně výrazná (méně robustnější), ale jinak stejná vrstva diskretních měděných nanočástic (Obr. 26) vznikala také při vyšším napětí (30 V), ale v krátkém čase depozice (5 min). Přidáním kyseliny chloristé do demineralizované vody (okyselením) za podmínek 30V 5 minut vznikaly vrstvy měděných drátků (Obr. 27), tato podoba vrstvy nejlépe vyhovovala svými vlastnostmi následnému využití coby citlivého a stabilního elektrochemického senzoru. Změna ve složení elektrolytu (snížení pH) má významný vliv na výslednou podobu nadeponované vrstvy. Naopak přidání zásadité látky způsobuje neúspěšnou depozici mědi na CFME. Velice silné a porézní vrstvy vznikaly při vyšším napětí (30 V) a dlouhé době depozice (30 minut), (Obr. 28). U takto robustních vrstev dochází k mechanickému poškození (odlupování části měděných vrstev) při elektrochemickém měření v míchaném roztoku, což vede ke skokovým změnám proudu a nereprodukovatelným výsledkům. Díky naměřeným depozičním křivkám jsem opět mohla sledovat průběh samotné depozice (Obr. 29). Čistotu měděné vrstvy jsem jako u zlata a ostatních kovů ověřila metodou EDS. Dle spektra na Obr. 30 je patrné, že vrstva obsahuje uhlík, měď a kyslík. Uhlík tvoří CFME, kyslík pochází z oxidů mědi

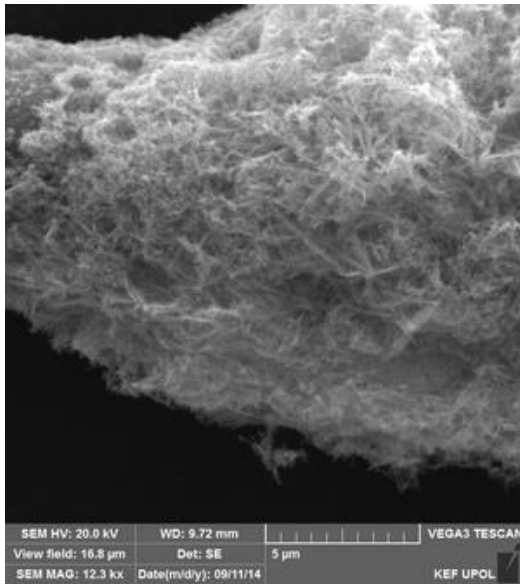
vyložených při samotné depozici a také kyslíkových skupin přítomných na povrchu samotné CFE (jedná se např. o OH⁻, COO⁻ skupiny). Stejně výsledky jsem získala i při ověřování ostatních kovů metodou EDS, vždy byl ve spektru přítomen uhlík, kyslík a příslušný kov.



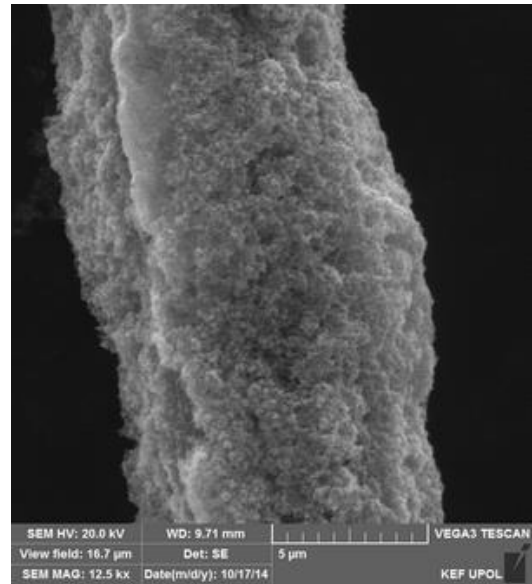
Obr. 25: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 20 V a 20 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$



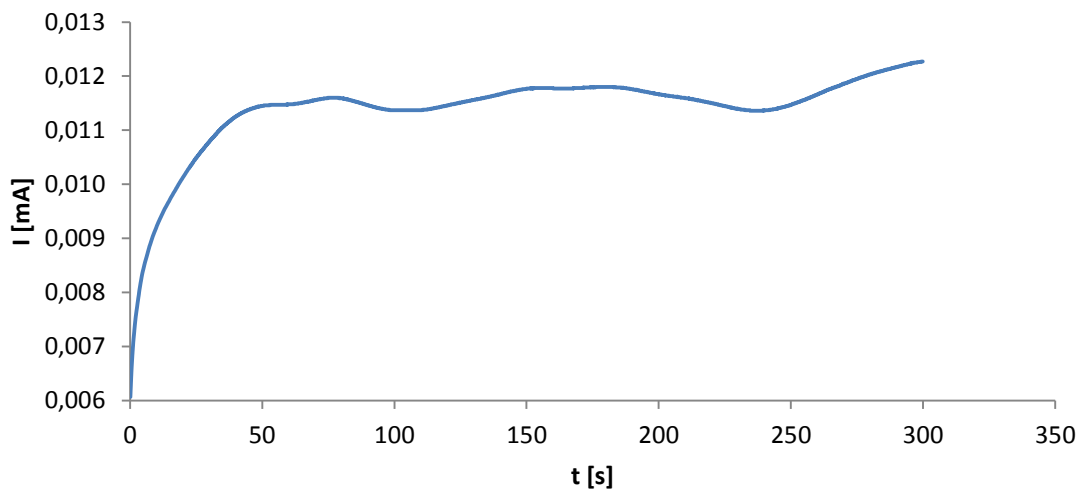
Obr. 26: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 30 V a 5min,
 $G = 0,32 \mu\text{S}$



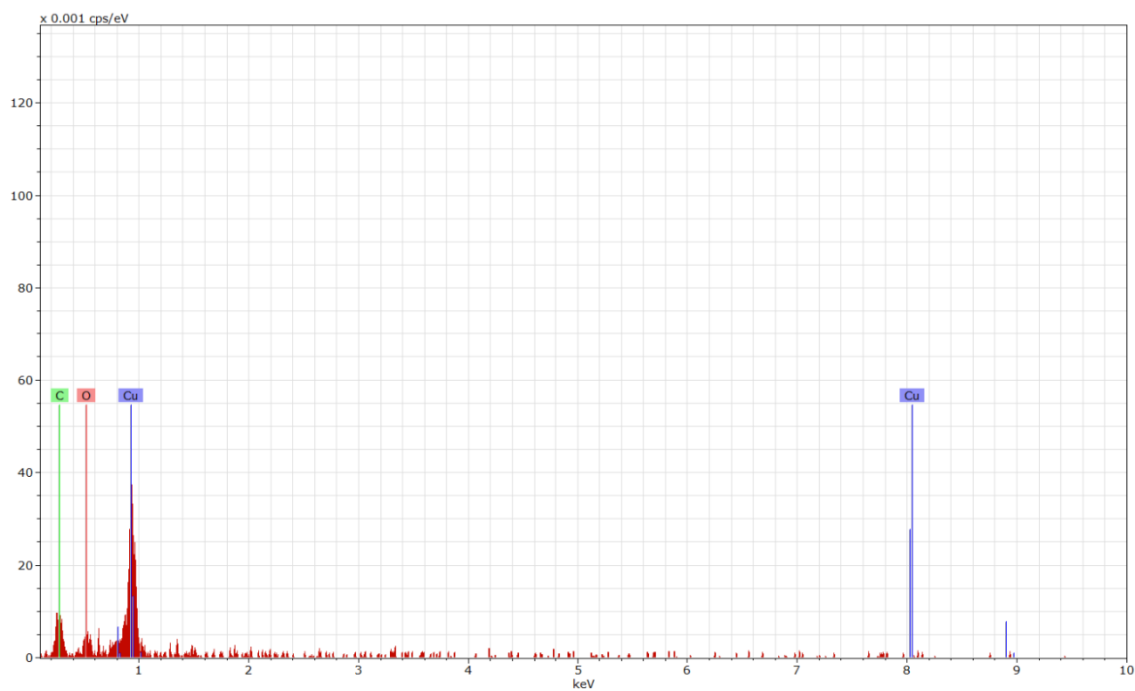
Obr. 27: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 30 V a 5 min,
 $G = 0,063 \text{ mS}$



Obr. 28: Snímek (SEM) měděné vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min,
 $G = 0,18 \text{ µS}$



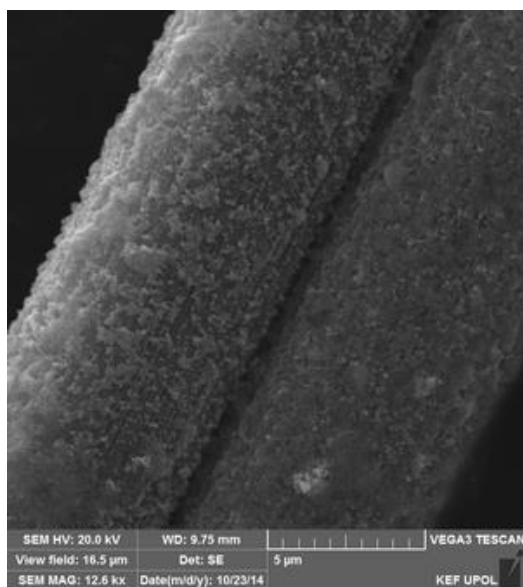
Obr. 29: (Depoziční křivka) Graf závislosti proudové odezvy depozice mědi na době působení konstantního napětí -10V



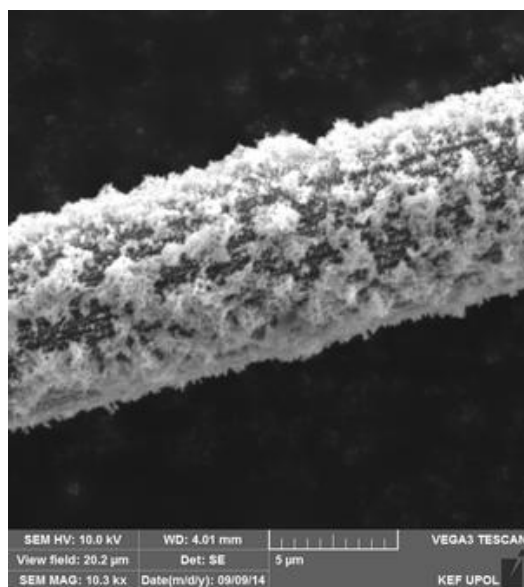
Obr. 30: EDS spektrum CFME modifikované měděnými nanočásticemi, uhlík (C) tvoří CFME, kyslík (O) pochází z oxidů mědi vyloučených při samotné depozici a také kyslíkových skupin přítomných na povrchu samotné CFE (jedná se např. o OH⁻, COO⁻ skupiny); měď (Cu) je přítomna ve vrstvě měděných nanočástic na povrchu CFME

4.1.4. Depozice bismutu na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu

Depozice bismutu probíhala stejným způsobem jako u předešlých depozic kovů, opět s jediným rozdílem, a to s použitím bismutové anody. U tohoto kovu bylo nutno pracovat s vyššími hodnotami napětí, protože při depozici s nízkým napětím (5 a 10 V) nedocházelo k žádné depozici kovu na povrchu CFME. Po 15 minutách depozice s napětím 15 V vznikaly vrstvy s diskretními bismutovými nanočásticemi s náznakem spojování se do řetězců (Obr. 31). Prodloužením času depozice (30 minut) při ponechání napětí 15 V vznikaly vrstvy bismutových nanočástic pospojovaných do vzájemně spletených řetězců (Obr. 32), tato vrstva nejvíce vyhovovala svými vlastnostmi pro následné využití elektrody jako elektrochemického senzoru.

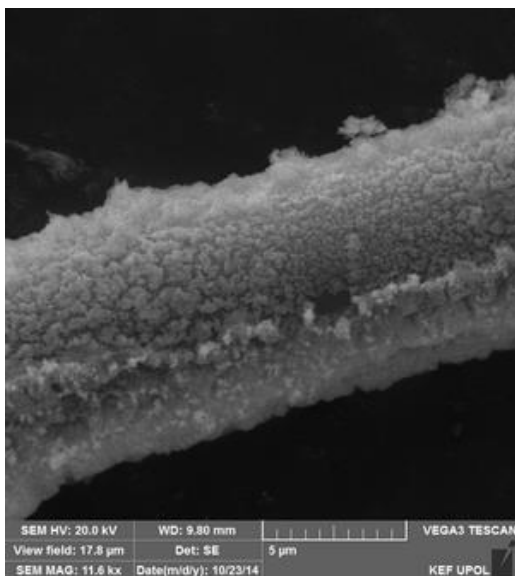


Obr. 31: Snímek (SEM) bismutové vrstvy deponované na CFME při 15 V a 15 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$

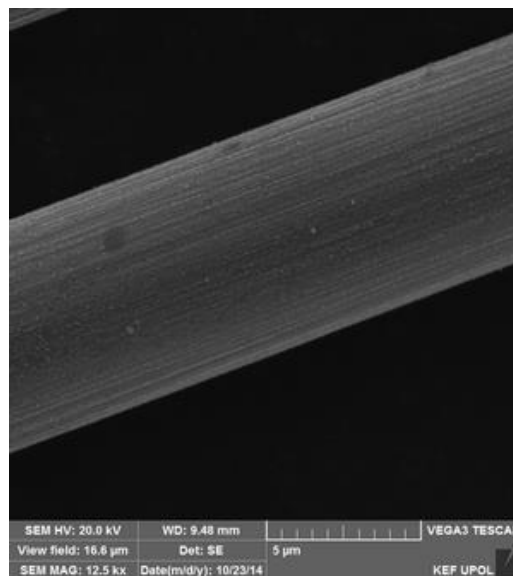


Obr. 32: Snímek (SEM) bismutové vrstvy deponované na CFE při 15 V a 30 min,
 $G = 0,69 \mu\text{S}$

Dalším prodloužením času depozice (až na 60 minut) se stále stejným napětím (15 V) se získala téměř kompaktní vrstva bismutových nanočástic (Obr. 33). V těchto dvou případech se vodivost demineralizované vody opět lišila (až o pět řádů vodivosti), ale na výsledné podobě nadeponované bismutové vrstvy neměla vliv. Po zvýšení napětí (na 20 V) a nastavení času na 20 minut vznikaly souvislé vrstvy diskretních bismutových nanočástic jako při depozici mědi (Obr. 34).

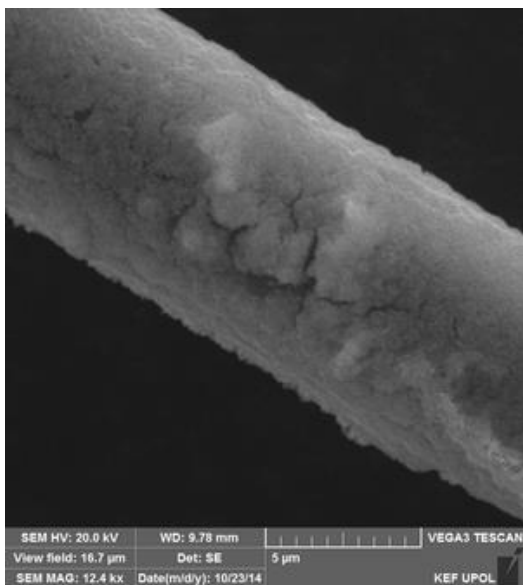


Obr. 33: Snímek (SEM) bismutové vrstvy deponované na CFE při 15 V a 60 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$

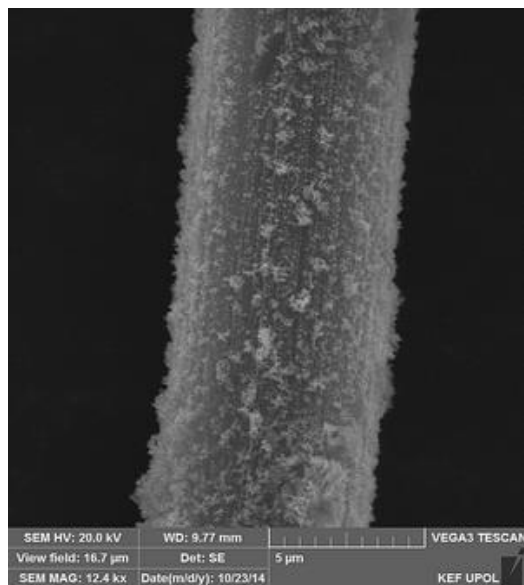


Obr. 34: Snímek (SEM) bismutové vrstvy deponované na CFE při 20 V a 20 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$

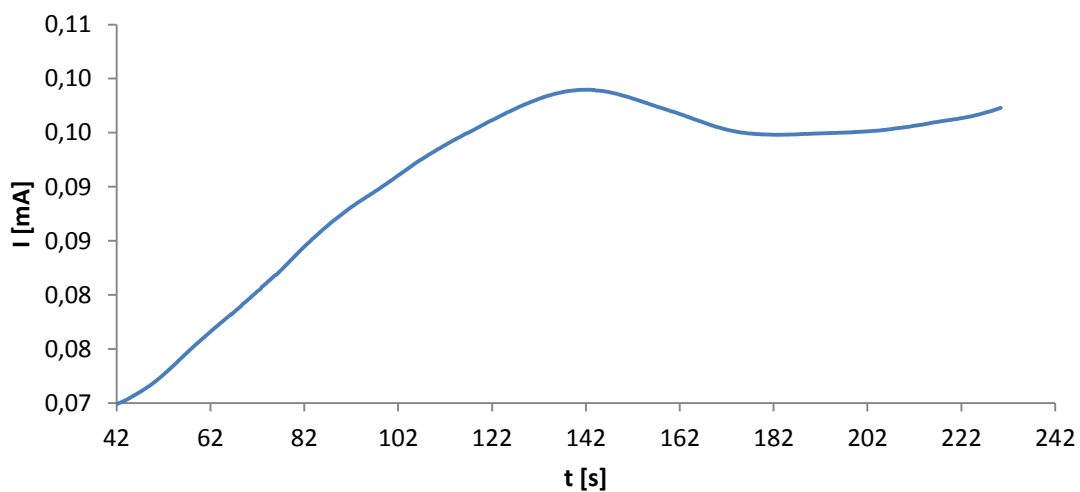
Kompaktní vrstva bismutu vzniká při napětí 30 V po dobu 5 minut (Obr. 35). Prodloužením doby depozice (30 minut) při stejném napětí (30 V) vznikaly struktury řetězců složených z diskretních bismutových nanočástic (Obr. 36). Vlastnosti této vrstvy byly natolik významné, že nejvíce vyhovovaly pro následné využití elektrod jako citlivých elektrochemických senzorů. Vznik diskretních částic při napětí 30 V po dobu 30 minut jsem si vysvětlovala tak, že po přibližně 20 až 25 minutách depozice došlo k masivnímu stržení celé bismutové vrstvy i se svrchními vrstvami CF a tím k obnažení vnitřních vrstev uhlíku, kdy následně probíhala znovu depozice Bi (po zbývajících 5-10 minut). Tato depozice probíhala již pozvolněji, což vedlo k vytvoření právě diskretních nanočástic. Průběh depozice jsem jako u předešlých depozic sledovala díky depozičním křivkám, které byly naměřeny na potenciostatu (Obr. 37).



Obr. 35: Snímek (SEM) bismutové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 5 min, $G = 0,14 \mu\text{S}$



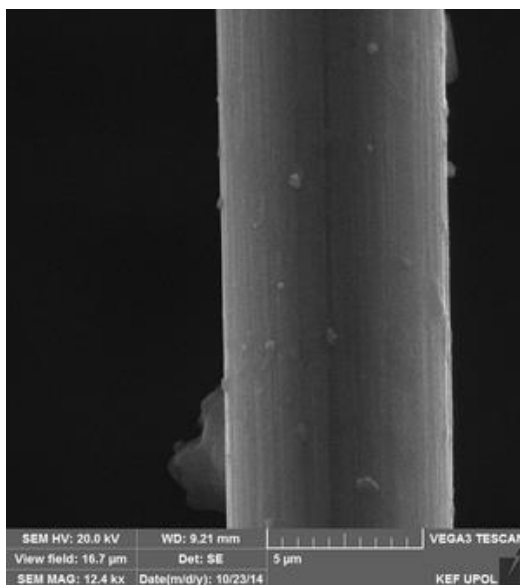
Obr. 36: Snímek (SEM) bismutové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min, $G = 0,14 \mu\text{S}$



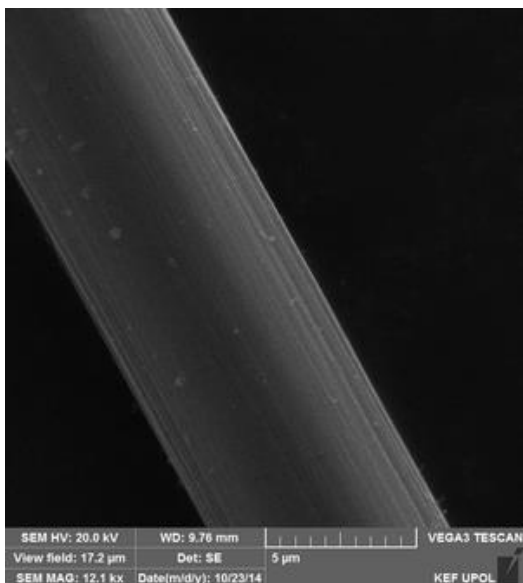
Obr. 37: (Depoziční křivka) Graf závislosti proudové odezvy depozice bismutu na době působení konstantního napětí -10V

4.1.5. Depozice cínu na uhlíkovou vláknovou mikroelektrodu

Pro tuto depozici byla použita cínová anoda. Nevhodné vrstvy pro elektrochemické senzory vznikaly při napětí 30 V a době depozice 5 minut, ale také při prodloužení doby depozice (na 15 minut) při shodném napětí (30 V). Za těchto podmínek se postupnou nukleací na povrchu CFME tvořily „osamělé“ částice cínu s odhadem velikosti asi 500 nm, které narůstaly s dobou depozice (Obr. 38 a Obr. 39). Po 30 minutách při totožném napětí (30 V) vznikaly souvislé vrstvy nanočástic cínu (Obr. 40). Velikost nanočástic cínu se pohybovala ve stovkách nanometrů (Obr. 41) a tato vrstva byla nejvíce vhodná pro přípravu elektrochemického senzoru. V případě prodloužení času depozice (60 minut) při stejném napětí (30 V) se na již vzniklé nanočástice cínu navazovaly další a vytvářely tak silnější kompaktní vrstvu (Obr. 42). Depoziční proces jsem sledovala prostřednictvím depozičních křivek naměřených na potenciostatu jako u předešlých depozic (Obr. 43).



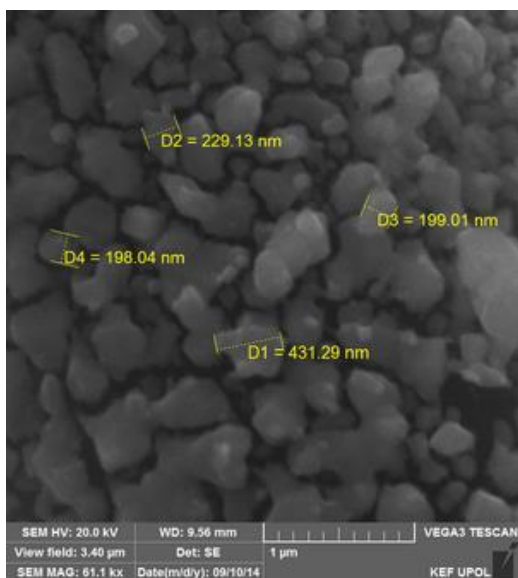
Obr. 38: Snímek (SEM) cínové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 15 min, $G = 0,14 \mu\text{S}$



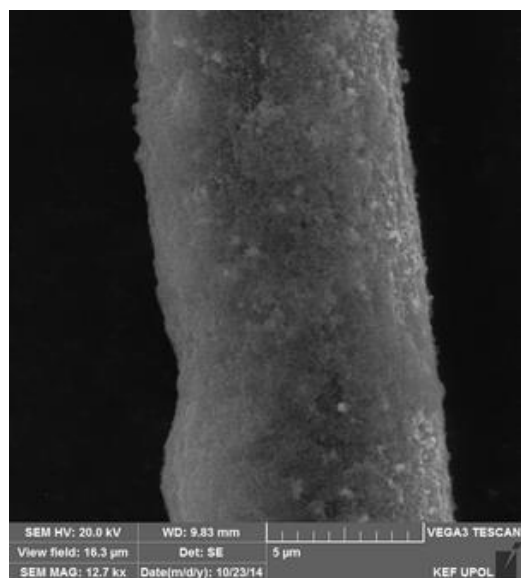
Obr. 39: Snímek (SEM) cínové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 5 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$



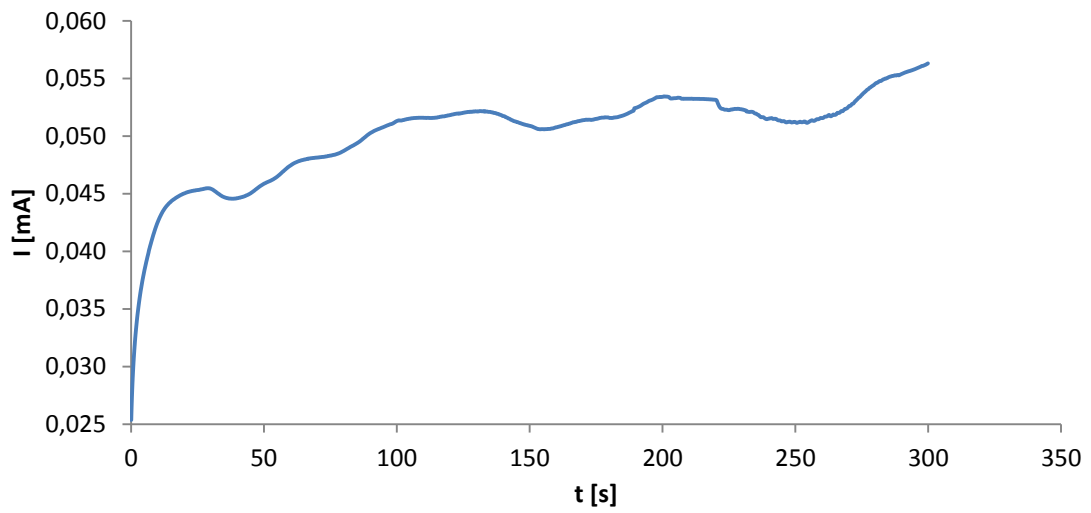
Obr. 40: Snímek (SEM) cínové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$



Obr. 41: Snímek (SEM) cínové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 30 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$, změřené velikosti jednotlivých nanočástic cínu



Obr. 42: Snímek (SEM) cínové vrstvy deponované na CFE při 30 V a 60 min,
 $G = 0,14 \mu\text{S}$



Obr. 43: (Depoziční křivka) Graf závislosti proudové odezvy depozice cínu na době působení konstantního napětí -10V

5 Závěr

Cílem mé práce bylo vyrobit uhlíkové vláknové mikroelektrody, tyto elektrody modifikovat kovy (stříbro, zlato, měď, cín a bismut) za pomoci elektrochemické/elektroforetické depozice, zjistit optimální podmínky elektrochemické/elektroforetické depozice pro vybrané kovy a charakterizovat získané vrstvy pomocí skenovací elektronové mikroskopie a energiově disperzní spektroskopie.

Vyrobila jsem několik sérií uhlíkových vláknových mikroelektrod, na něž byly s využitím elektrochemické/elektroforetické depozice nanášeny částice a vrstvy stříbra, zlata, mědi, cínu a bismutu. Jednotlivé struktury nanášených kovových vrstev byly prozkoumány a charakterizovány prostřednictvím SEM a EDS. Tyto metody potvrdily původní domněnky o čistotě a tvarové rozmanitosti nadeponovaných kovových vrstev. Z EDS spekter bylo patrné, že všechny testované kovy se deponovaly na elektrodový povrch ve vysoké čistotě bez příměsí jiných kovů nebo jiných prvků (typicky ukázáno pro zlato a měď) ve formě čistých kovů, případně jejich oxidů. Vznik oxidů byl u nadeponovaných kovů způsoben pravděpodobně vzdušným kyslíkem, neboť od nadeponování do provedení EDS analýzy vždy uběhlo minimálně 24 hodin, nicméně i kdybych analýzu provedla v kratším časovém intervalu, k oxidaci nadeponované vrstvy by stejně došlo, a to především vlivem velikosti nadeponovaných částic a s tím spojenou velikostí plochy vrstvy.

Optimální podmínky elektrodepozice se pro jednotlivé kovy lišily. Podmínky byly sledovány a vyhodnocovány v závislosti na výsledné podobě jednotlivých kovových vrstev. Vrstvy kovových nanočástic pro následné využití jako substrátů v SERS vznikaly při různých hodnotách napětí, např. u stříbra stačilo napětí 15 V a čas depozice 10 minut, u mědi bylo nezbytné použít napětí 20 V po dobu 20 minut, pro zlato bylo třeba 10 V po dobu 30 minut. Pro přípravu elektrochemických senzorů nejvíce vyhovovaly vrstvy kovů tvořené řetízky, drátky či jehličkami. Stejně jako v předchozím případě se velikost napětí a depoziční časy lišily, až na zlato a cín, kterým vyhovovala hodnota napětí 30 V a depoziční čas 30 minut. U stříbra bylo třeba 10 V 30 minut, u bismutu se zvýšilo napětí na 15 V, doba depozice byla stejná jako u stříbra (30 V). Pro depozici mědi byla potřeba vyšší hodnota napětí (30 V), ale krátký čas depozice (5 minut).

Pomocí elektroforetické/elektrochemické depozice se povedlo vytvořit mikroelektrody s povrchem opatřeným kovovou vrstvou tvořenou nanočásticemi kovu o vysoké čistotě a s vhodně uspořádanou strukturou pro řadu aplikací. Samotná elektrochemická/elektroforetická depozice je časově a finančně nenáročnou a jednoduchou metodou, co se týče provedení a nejsou třeba drahé přístroje. Takto modifikované vláknové uhlíkové elektrody spojují výhody uhlíkových vláknových elektrod a elektrod kovových. Jsou citlivé, jejich odezva je rychlá, přesná a relativně (i přes oxidaci vrstvy) stálá. Navíc je celá metoda šetrná k životnímu prostředí (nejsou používána aditiva) a při samotných analýzách z nich vzniká minimální odpad.

6 Summary

Carbon fibre electrodes are widely used in electrochemical analysis for the development of amperometric sensors, in particular due to their relatively low cost and unique characteristics in accordance with their micro size, for example the enhanced diffusion transport to the surface of the electrode or the excellent signal-noise ratio. However, there are many disadvantages when considering the carbon fibre electrodes; in particular it is the low transference of electrical charge on the surface of the electrode when working with some of the analytes, therefore the inability to examine the analytes using the carbon microelectrode. This disadvantage of the carbon fibre microelectrodes can be solved by their modification, which gives the electrode the ability to detect a specific analyte. Most common materials used for modifications are metals, specifically metal particles, nanoparticles, metal coatings or metal oxides. The modification itself can be done via several methods, for example the combined electrochemical/electrophoretic metal deposition, the deposition of metals from solutions of surface active substances or the capture of metals in a layer of polymer film. The modification allows for the interconnecting of the useful characteristics of the carbon fibre microelectrode and the ability of metal electrodes to detect a group of particular analytes.

I have prepared several series of carbon fibre microelectrodes which I coated with particles and layers of silver, gold, copper, tin and bismuth using the electrochemical/electrophoretic deposition. The structures of the deposited metal layers were inspected using the SEM and the EDS. These methods confirmed the initial hypothesis concerning the purity and the shape variations of the deposited metal layers. The EDS spectra showed that all the analysed metals were deposited on the electrode surface in their pure form or as their oxides (as can be seen in the gold and copper spectra), without any impurities in the form of other metals or elements. The formation of the oxides of the deposited metals was probably caused by atmospheric oxygen, since the EDS analysis was done at least 24 hours after the metal deposition. However, even if the analysis was done in a shorter time interval, the deposited layer would still undergo oxidation, mainly due to the size of the deposited particles and size of the area of the layer.

The optimum electrodeposition conditions differ for every metal. The conditions were observed and evaluated in accordance to the final form of the metal layers. Compact layers of metal nanoparticles, used as substrates for SERS, were created using different voltage values, for example for silver the deposition took 10 minutes at 15 V, for copper 20 minutes at 20 V were needed, and 30 minutes at 10 V were used for gold. The best fitting metal layers for the preparation of electrochemical sensors were the ones forming chains, needles or wires. As with the previous example, the deposition time and voltage differed, with the exception of gold and tin, for which the deposition took 30 minutes at 30V. For silver 30 minutes at 10 V were needed, when working with bismuth, the voltage was raised to 15V, however the deposition time remained the same as for silver (30 minutes). The deposition of copper took only 5 minutes, however a higher voltage (30 V) was needed. The surface of the microelectrodes, created using electrochemical/electrophoretic deposition, consists of a metal layer created by highly pure metal nanoparticles with a structure suitable for various applications. The electrochemical/electrophoretic deposition method is fast, cheap, easy to do and does not require expensive equipment. The modified carbon fibre electrodes connect the advantages of carbon fibre electrodes with the advantages of metal electrodes. They are sensitive, accurate, and relatively stable (despite the layer oxidation) and also have a fast feedback. In addition, the whole method is environmentally friendly (no additives used) with minimal amount of waste products formed during the analysis.

7 Literatura

1. Pei, X. *et al.* Disposable Copper-Based Electrochemical Sensor for Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.* **86**, 4893–4900 (2014).
2. Zhong, A. *et al.* Enzyme-free sensing of glucose on a copper electrode modified with nickel nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes. *Microchim. Acta* **182**, 1197–1204 (2014).
3. Cuartero, M., Crespo, G. a, Ghahraman Afshar, M. & Bakker, E. Exhaustive thin-layer cyclic voltammetry for absolute multianalyte halide detection. *Anal. Chem.* **86**, 11387–95 (2014).
4. Pasciak, E. M., Sengupta, A., Mubarak, M. S., Raghavachari, K. & Peters, D. G. Electrochemical reduction of 2-chloro-N-phenylacetamides at carbon and silver cathodes in dimethylformamide. *Electrochim. Acta* **127**, 159–166 (2014).
5. McGuire, C. M. & Peters, D. G. Electrochemical dechlorination of 4,4'-(2,2,2-trichloroethane-1,1-diyl)bis(chlorobenzene) (DDT) at silver cathodes. *Electrochim. Acta* **137**, 423–430 (2014).
6. Wang, J. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis* **17**, 1341–1346 (2005).
7. Barek, J., Opekar, F. & Štulík, K. *Elektroanalytická chemie*. (Univerzita Karlova v Praze - Nakladatelství Karolinum, 2005).
8. Stanić, Z. & Simić, Z. Palladium metal electrode and its analytical application to precipitation and acid–base analysis in aqueous and non-aqueous media. *J. Solid State Electrochem.* **18**, 1823–1832 (2014).
9. Štulík, K. & Barek, J. *Elektrochemické analytické metody*. (SPN Praha, 1984).
10. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. (Wiley-VCH, 2006).
11. Pumera, M., Merkoçi, A. & Alegret, S. Carbon nanotube-epoxy composites for electrochemical sensing. *Sensors Actuators B Chem.* **113**, 617–622 (2006).
12. Merkoçi, A. *et al.* New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. *TrAC Trends Anal. Chem.* **24**, 826–838 (2005).
13. Musilová, J., Barek, J. & Pecková, K. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek. *Chem. List.* **103**, 469–478 (2009).
14. Barek, J., Pecková, K. & Vyskočil, V. Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50. let po udělení Nobelovy ceny za polarografii. *Chem. List.* **103**, 889–893 (2009).
15. Riman, D. Studium elektrochemických metod úprav povrchu uhlíkových vláken. *57* (2011).
16. Bartosova, Z. *et al.* HPLC-ED of low-molecular weight brominated phenols and tetrabromobisphenol A using pretreated carbon fiber microelectrode. *Talanta* **122**, 115–21 (2014).
17. Hrbác, J. *et al.* Nitric oxide sensor based on carbon fiber covered with nickel porphyrin layer deposited using optimized electropolymerization procedure. *Bioelectrochemistry* **71**, 46–53 (2007).
18. Jakubec, P., Halouzka, V., Skopalova, J. & Hrbac, J. Modified with Cobalt Cyclohexylbutyrate for the Determination of Low Molecular Weight Thiol Group Bearing Compounds Using Catalytic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis* **22**, 345–350 (2010).

19. Halouzka, V. *et al.* Nanostructured silver and platinum modified carbon fiber microelectrodes coated with nafion for H₂O₂ determination. **2**, 71–74 (2011).
20. Koštejn, J. Elektrochemická stanovení redukujících sacharidů na mědi opatřených mikroelektrodách z uhlíkového mikrovlákna v dávkových a průtočných systémech. **50** (2014).
21. Wang, Q., Paim, L. L., Zhang, X., Wang, S. & Stradiotto, N. R. An Electrochemical Sensor for Reducing Sugars Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Electropolymerized Molecularly Imprinted Poly-*o*-phenylenediamine Film. *Electroanalysis* **26**, 1612–1622 (2014).
22. Zhang, Y. *et al.* Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection using copper nanowires. *Biosens. Bioelectron.* **31**, 426–32 (2012).
23. Luo, J., Jiang, S., Zhang, H., Jiang, J. & Liu, X. A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode. *Anal. Chim. Acta* **709**, 47–53 (2012).
24. Miao, P., Wang, B., Yu, Z., Zhao, J. & Tang, Y. Ultrasensitive electrochemical detection of microRNA with star trigon structure and endonuclease mediated signal amplification. *Biosens. Bioelectron.* **63**, 365–370 (2015).
25. Ye, X. *et al.* Fabrication of nano-ZnS coated PEDOT-reduced graphene oxide hybrids modified glassy carbon-rotating disk electrode and its application for simultaneous determination of adenine, guanine, and thymine. *Sensors Actuators B Chem.* **203**, 271–281 (2014).
26. Ferreira, N. R., Santos, R. M., Laranjinha, J. & Barbosa, R. M. Real Time In Vivo Measurement of Ascorbate in the Brain Using Carbon Nanotube-Modified Microelectrodes. *Electroanalysis* **25**, 1757–1763 (2013).
27. Kim, C. H. & Kim, B.-H. Electrochemical behavior of zinc oxide-based porous carbon composite nanofibers as an electrode for electrochemical capacitors. *J. Electroanal. Chem.* **730**, 1–9 (2014).
28. Koryta, J., Dvořák, J. & Kavan, L. *Principles of Electrochemistry Second Edition*. 497 (John Wiley & Sons, 1987).
29. Fagan, D., Hu, I. & Kuwana, T. Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon. *Anal. Chem.* **57**, 2759–2763 (1985).
30. Chen, P. & McCreery, R. Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface. *Anal. Chem.* **68**, 3958–3965 (1996).
31. Makino, H. *et al.* Catheter-type defibrillation electrode using glassy carbon results of electrode implantation. *Frontiers Med. Biol. Eng.* **2**, 129–136 (1990).
32. Mooney, J. B., Schoder, C. E. & Garbini, L. J. Pyrolytic Graphite Spectrographic Electrodes. *Anal. Chem.* **36**, 703–704 (1964).
33. Schulz, C., Ludwig, R. & Gorton, L. Polyethyleneimine as a Promoter Layer for the Immobilization of Cellobiose Dehydrogenase from *Myriococcum thermophilum* on Graphite Electrodes. (2014).
34. Shleev, S., El, A., Ruzgas, T. & Gorton, L. Direct heterogeneous electron transfer reactions of bilirubin oxidase at a spectrographic graphite electrode. *Electrochem. commun.* **6**, 934–939 (2004).
35. Ramírez, P. *et al.* Direct electron transfer from graphite and functionalized gold electrodes to T1 and T2 / T3 copper centers of bilirubin oxidase. *Biochim. Biophys. Acta* **1777**, 1364–1369 (2008).

36. Hrazdřira, M. Materiály na bázi uhlíku a jejich využití. 51 (2010).
37. Taleb, A. & Xue, Y. Electrodeposition of self organized superstructure of copper dendrites or polyhedral particles on gold nanoparticle modified highly oriented pyrolytic graphite electrode. *Electrochim. Acta* **112**, 838–844 (2013).
38. Kibena, E., Marandi, M., Sammelseg, V. & Tammeveski, K. Electrochemical Behaviour of HOPG and CVD-Grown Graphene Electrodes Modified with Thick Anthraquinone Films by Diazonium Reduction. *Electroanalysis* **26**, 2619–2630 (2014).
39. Mahe, L. S. A., Green, S. J., Winlove, C. P. & Jenkins, A. T. A. Pyrene-wired antibodies on highly oriented pyrolytic graphite as a label-free impedance biosensor for the sepsis biomarker procalcitonin. *J. Solid State Electrochem.* **18**, 3245–3249 (2014).
40. Adams, R. N. Carbon Paste Electrodes. *Anal. Chem.* **30**, 1576–1576 (1958).
41. Rice, M., Galus, Z. & Adams, R. Graphite paste electrodes: Effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates. *J. Electroanal. Chem. ...* **143**, 89–102 (1983).
42. Švancara, I. in *Možnosti inovací v elektroanalytické Chem.* 53 (2006).
43. Aglan, R. F., Mohamed, G. G. & Mohamed, H. A. Chemically modified carbon paste electrode for determination of cesium ion by potentiometric method. *Am. J. Anal. ...* **2012**, 576–586 (2012).
44. Wang, L., Tien, H. & Tai, C. Use of a disposable modified carbon paste electrode for liquid chromatography-amperometric detection of theophylline and three metabolites in human serum. *J. Chinese Chem. Soc.* **53**, 1523–1530 (2006).
45. <http://www.what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/carbon-nanotubes-and-other-carbon-materials-part-2-nanotechnology>. (2015).
46. Santos, R. M. *et al.* A comparative study of carbon fiber-based microelectrodes for the measurement of nitric oxide in brain tissue. *Biosens. Bioelectron.* **24**, 704–709 (2008).
47. Oliveira, T. M. B. F. *et al.* Carbon-fibre microelectrodes coupled with square-wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural waters. *Microchem. J.* **109**, 84–92 (2013).
48. Pierozynski, B., Mikołajczyk, T., Turemko, M., Czerwosz, E. & Kozłowski, M. Hydrogen evolution reaction at Pd-modified carbon fibre in 0.1 M NaOH. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 1795–1799 (2015).
49. Salinas-Torres, D., Shiraishi, S., Morallón, E. & Cazorla-Amorós, D. Improvement of carbon materials performance by nitrogen functional groups in electrochemical capacitors in organic electrolyte at severe conditions. *Carbon N. Y.* **82**, 205–213 (2015).
50. Mo, J. & Ogorevc, B. Simultaneous Measurement of Dopamine and Ascorbate at Their Physiological Levels Using Voltammetric Microprobe Based on Overoxidized Poly (1 , 2-phenylenediamine) -Coated Carbon Fiber. *Anal. Chem.* **73**, 1196–1202 (2001).
51. Huffman, M. L. & Venton, B. J. Carbon-fiber microelectrodes for in vivo applications. *Analyst* **134**, 18–24 (2009).
52. Baumeyer, T., Dittrich, Jür. & Crespi, F. Nafion-crown ether modified carbon fiber electrodes: New microbiosensors for detection of neurotransmitters in vitro and in vivo. *Electroanalysis* **5**, 565–570 (1993).

53. Sales, F. C. P. F., Iost, R. M., Martins, M. V. a, Almeida, M. C. & Crespilho, F. N. An intravenous implantable glucose/dioxygen biofuel cell with modified flexible carbon fiber electrodes. *Lab Chip* **13**, 468–74 (2013).
54. Halouzka, V. *et al.* Deposition of Nanostructured Ag Films on Silicon Wafers by Electrochemical/Electrophoretic Deposition for Electrochemical and SERS Sensing. *J. Electrochem. Soc.* **160**, B54–B59 (2013).
55. Besra, L. & Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* **52**, 1–61 (2007).
56. López, I., Vázquez, A., Hernández-Padrón, G. H. & Gómez, I. Electrophoretic deposition (EPD) of silver nanoparticles and their application as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates. *Appl. Surf. Sci.* **280**, 715–719 (2013).
57. Singh, B. P. *et al.* The production of a multi-walled carbon nanotube/hexamethylene diisocyanate nanocomposite coating on copper by electrophoretic deposition. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 1319–1326 (2011).
58. Afshar-Mohajer, M. *et al.* Electrophoretic deposition of magnesium silicates on titanium implants: Ion migration and silicide interfaces. *Appl. Surf. Sci.* **307**, 1–6 (2014).
59. Ustarroz, J. *et al.* Multipulse electrodeposition of Ag nanoparticles on HOPG monitored by in-situ by Small-Angle X-ray Scattering. *Electrochem. commun.* **13**, 1320–1323 (2011).
60. Corni, I., Ryan, M. P. & Boccaccini, A. R. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1353–1367 (2008).
61. Bobrowski, A., Królicka, A., Maczuga, M. & Zarębski, J. A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel. *Sensors Actuators B Chem.* **191**, 291–297 (2014).
62. Huang, J.-F. & Chen, H.-H. Gold-nanoparticle-embedded nafion composite modified on glassy carbon electrode for highly selective detection of arsenic(III). *Talanta* **116**, 852–9 (2013).
63. Raoof, J.-B., Hosseini, S. R. & Mousavi-Sani, S. Z. Improved hydrogen evolution on glassy carbon electrode modified with novel Pt/cetyltrimethylammonium bromide nanoscale aggregates. *Chinese J. Catal.* **36**, 216–220 (2015).
64. Prakash, S., Chakrabarty, T., Singh, A. K. & Shahi, V. K. Polymer thin films embedded with metal nanoparticles for electrochemical biosensors applications. *Biosens. Bioelectron.* **41**, 43–53 (2013).
65. Rodrigues, C., Delling, F. N., Zukerman-schpector, J. & Batista, A. A. A New Electrochemical Sensor Containing a Film of Chitosan-Supported Ruthenium: Detection and Quantification of Sildenafil Citrate and Acetaminophen. *J. Braz. Chem. Soc.* **25**, 550–559 (2014).
66. Yu, J., Li, J., Zhao, F. & Zeng, B. Characterization of Carbon Nanotubes-Gold Nanoparticles Composite Film Modified Electrode and Voltammetric Determination of Mefenamic Acid. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 849–855 (2008).
67. Ting, J.-M. & Lee, H. DLC composite thin films by sputter deposition. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1119–1123 (2002).
68. Malá, P. Použití jilem modifikovaných uhlíkových filmových elektrod ke stanovení nitrofenolů. (2014).

69. Ying-hua, S. U. N., Xiao-ping, L. I., Ze-min, M. E. I., Yu, Z. H. U. & Li, N. I. U. New Inorganic-organic Hybrid Tetravanadate : Preparation , Characterization and Application in Chemically Modified Electrode. *Chem. Res. Chinese Univ.* **27**, 6–10 (2011).
70. Qiu, J., Peng, H. & Liang, R. Ferrocene-modified Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles as building blocks for construction of reagentless enzyme-based biosensors. *Electrochem. commun.* **9**, 2734–2738 (2007).
71. Kavitha, A. L., Prabu, H. G., Babu, S. A. & Suja, S. K. Magnetite Nanoparticles-Chitosan Composite Containing Carbon Paste Electrode for Glucose Biosensor Application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 98–104 (2013).
72. Pradhan, P. *et al.* Electropolymerization of bromothymol blue on carbon paste electrode bulk modified with oxidized multiwall carbon nanotubes and its application in amperometric sensing of epinephrine in pharmaceutical and biological samples. *J. Electroanal. Chem.* **732**, 30–37 (2014).
73. D'Souza, O. & Mascarenhas, R. Platinum decorated multi-walled carbon nanotubes/Triton X-100 modified carbon paste electrode for the sensitive amperometric determination of Paracetamol. *J. ...* **739**, 49–57 (2015).
74. Wang, Y. *et al.* A disposable electrochemical sensor for simultaneous determination of norepinephrine and serotonin in rat cerebrospinal fluid based on MWNTs-ZnO/chitosan composites modified screen-printed electrode. *Biosens. Bioelectron.* **65**, 31–38 (2015).
75. Li, J. & Lin, X. Electrocatalytic reduction of nitrite at polypyrrole nanowire–platinum nanocluster modified glassy carbon electrode. *Microchem. J.* **87**, 41–46 (2007).
76. Burger, T. & Fricke, J. Aerogels: Production, Modification and Applications. *Cytogenet. Genome Res.* **81**, 99–105 (1998).
77. Lin, Y.-H., Wei, T.-Y., Chien, H.-C. & Lu, S.-Y. Manganese Oxide/Carbon Aerogel Composite: an Outstanding Supercapacitor Electrode Material. *Adv. Energy Mater.* **1**, 901–907 (2011).
78. Fort, C. I., Cotet, L. C., Danciu, V., Turdean, G. L. & Popescu, I. C. Iron doped carbon aerogel – New electrode material for electrocatalytic reduction of H₂O₂. *Mater. Chem. Phys.* **138**, 893–898 (2013).
79. Bergamini, M. F. & Boldrin Zanoni, M. V. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Aurothiomalate in Urine Using a Screen-Printed Carbon Electrode. *Electroanalysis* **18**, 1457–1462 (2006).
80. http://www.bvt.cz/_ftp/CZ/Senzory/01-CZ-AC1.pdf. (2015).
81. Maeder, T., Miscoria, S., Jacq, C., Ryser, P. & Negri, R. M. Screen-printed Electrochemical Chromium (VI) Sensing Electrodes for Effluent Bioremediation Monitoring. *Procedia Eng.* **47**, 1303–1306 (2012).
82. Parat, C., Betelu, S., Authier, L. & Potin-Gautier, M. Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane. *Anal. Chim. Acta* **573-574**, 14–9 (2006).
83. Fanjul-Bolado, P., Hernández-Santos, D., Lamas-Ardisana, P. J., Martín-Pernía, A. & Costa-García, A. Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes. *Electrochim. Acta* **53**, 3635–3642 (2008).

84. Miscoria, S. a., Jacq, C., Maeder, T. & Martín Negri, R. Screen-printed electrodes for electroanalytical sensing, of chromium VI in strong acid media. *Sensors Actuators B Chem.* **195**, 294–302 (2014).
85. Pemberton, R. M., Mottram, T. T. & Hart, J. P. Development of a screen-printed carbon electrochemical immunosensor for picomolar concentrations of estradiol in human serum extracts. *J. Biochem. Biophys. Methods* **63**, 201–12 (2005).
86. Wang, S. C., Chang, K. S. & Yuan, C. J. Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment. *Electrochim. Acta* **54**, 4937–4943 (2009).
87. Kadara, R. O. & Tohill, I. E. Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples. *Anal. Chim. Acta* **623**, 76–81 (2008).
88. Zhu, L., Zhou, X. & Shi, H. A potentiometric cobalt-based phosphate sensor based on screen-printing technology. *Front. Environ. Sci. Eng.* **8**, 945–951 (2014).
89. Charoenkitamorn, K., Chailapakul, O. & Siangproh, W. Development of gold nanoparticles modified screen-printed carbon electrode for the analysis of thiram, disulfiram and their derivative in food using ultra-high performance liquid chromatography. *Talanta* **132**, 416–23 (2015).
90. Guo, Q. *et al.* Pd-Ni alloy nanoparticle/carbon nanofiber composites: preparation, structure, and superior electrocatalytic properties for sugar analysis. *Anal. Chem.* **86**, 5898–905 (2014).
91. Ward Jones S. E. & Compton, R. G. Fabrication and Applications of Nanoparticle-Modified Electrodes in Stripping Analysis. *Curr. Anal. Chem.* **4**, 177–182 (2008).
92. Evans, S. A. G. *et al.* Detection of Hydrogen Peroxide at Mesoporous Platinum Microelectrodes. *Anal. Chem.* **74**, 1322–1326 (2002).
93. Čépe, K. Mikroskopické metody. (2012).
94. Jandoš, F., Římn, F. & Gemperle, A. *Využití moderních laboratorních metod v metalografii.* (SNTL Praha, 1985).