



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

VLIV PLAZMATICKÉ OXIDACE UHLÍKOVÉ PRACOVNÍ ELEKTRODY NA JEJÍ ELEKTROCHEMICKOU ODEZVU

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

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Koporec

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petra Majzlíková, Ph.D.

BRNO 2016



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Mikroelektronika**
Ústav mikroelektroniky

Student: Bc. Lukáš Koporec

ID: 146865

Ročník: 2

Akademický rok: 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Vliv plazmatické oxidace uhlíkové pracovní elektrody na její elektrochemickou odezvu

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s technologií tlustých vrstev v oblasti senzorů a s elektrochemickými měřicími metodami využívanými pro detekci látek v roztocích. Prostudujte možnosti modifikace pracovní elektrody pro zlepšení jejich elektrochemických vlastností pomocí plazmatu. Na základě získaných znalostí navrhněte a proveďte modifikace uhlíkové pracovní elektrody standardního tříelektrodeového tlustovrstvého senzoru za různých podmínek. Proveďte charakterizaci jak původních, tak modifikovaných elektrod. Získané výsledky vyhodnoťte a porovnejte s výsledky udávanými v literatuře.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

[1] SZENDIUCH, I. Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů. Brno: VUTIUM, 2006. 396 s. ISBN 80-214-3292-6.

[2] BARD, Allen J a Larry R FAULKNER. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2001, 833 s. ISBN 04-710-4372-9.

Termín zadání: 8.2.2016

Termín odevzdání: 26.5.2016

Vedoucí práce: Ing. Petra Majzlíková, Ph.D.

Konzultant diplomové práce:

doc. Ing. Lukáš Fucík, Ph.D., 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 následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá vplyvom plazmy na uhlíkové pracovné elektródy a na ich elektrochemickú odozvu. Teoretická časť práce popisuje technológiu hrubých vrstiev, pracovné uhlíkové elektródy, cyklickú voltampérometriu, meranie kontaktného uhla a plazmu. Experimentálna časť je venovaná charakterizácii plazmou modifikovaných elektród. Výsledky sú porovnávané s nemodifikovanými elektródami.

Abstract

This thesis is focused on the effect of plasmatic oxidation of carbon working electrode on its electrochemical response. In the theoretical part, the thesis describes thick film technology, working carbon electrodes, cyclic voltammetry, contact angle measurement and plasma. Experimental part is dedicated to characterization of plasma modified electrode. Results are compare with unmodified electrodes.

Kľúčové slová:

Elektrochemický senzor, pracovná elektróda, predúprava, hrubé vrstvy, plazma, cyklická voltampérometria, kontaktný uhol.

Keywords:

Electrochemical sensor, Thick film, Working electrode, Pretreatment, Plasma, Cyclic voltammetry, contact angle.

Bibliografická citácia

KOPOREC, L. *Vliv plazmatické oxidace uhlíkové pracovní elektrody na její elektrochemickou odezvu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 57 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petra Majzlíková, Ph.D.

Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému Vplyv plazmatickej oxidácie uhlíkovej pracovnej elektródy na jej elektrochemickú odozvu som vypracoval samostatne pod vedením vedúcej diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tohto projektu som neporušil autorské práva tretích osôb, najmä som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomí následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúceho autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovenia § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 26. mája 2016

.....
podpis autora

PodĎakovanie

Ďakujem vedúcej diplomovej práce Ing. Petre Majzlíkovej, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní tejto práce.

Modifikácia vzoriek bola uskutočnená v zdieľanom laboratóriu prípravy a charakterizácie CEITEC VUT a hraená z projektu CEITEC – open access LM2011020.

V Brne dňa 26. mája 2016

.....
podpis autora



Výzkum popsany v této diplomové práci byl realizován v laboratořích podpořených z projektu SIX; registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operační program Výzkum a vývoj pro inovace.



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Obsah

Úvod	9
1 Hrubé vrstvy	10
1.1 Pasty používané v technológii hrubých vrstiev	10
1.1.1 Polymérne pasty	10
1.2 Metódy nanášania pást.....	11
1.3 Nosné substráty používané pre hrubovrstvové technológie	12
1.4 Hrubovrstvové senzory	13
2 Elektrochémia	17
2.1 Systémy s trojelektrodovým usporiadaním	17
2.2 Pracovné elektródy	18
2.2.1 Pracovné uhlíkové elektródy	18
2.3 Cyklická voltampérometria	19
3 Plazma.....	22
3.1 Hrubovrstvové senzory upravené plazmou	22
4 Meranie kontaktného uhla.....	25
4.1 Metódy merania kontaktného uhla	26
4.1.1 Priame metódy merania kontaktného uhla	26
4.1.2 Nepriame metódy merania kontaktného uhla.....	27
5 Experimentálna časť	28
5.1 Skúmaný systém	28
5.2 Úprava pracovnej elektródy v plazme	28
5.3 Kontaktný uhol a SEM snímky	29
5.4 Elektrochemické merania	30
5.4.1 Použité roztoky.....	31
5.4.2 Parametre cyklickej voltampérometrie.....	31
6 Výsledky a diskusia	32
6.1.1 Správanie sa uhlíkovej elektródy v základnom roztoku chloridu draselného..	32
.....	32
6.1.2 Správanie sa uhlíkovej elektródy v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného	37
.....	37
6.1.3 Posúdenie jednotlivých modifikácií elektród z hľadiska reverzibility	43
systému	43
6.1.4 Vplyv plazmatickej predúpravy na povrchové vlastnosti tlačenej uhlíkovej	49
elektrody	49
6.1.5 SEM snímky tlačenej uhlíkovej pracovnej elektródy	50
Záver.....	53

Použitá literatura.....	54
-------------------------	----

Úvod

Od roku 1922 kedy Jaroslav Heyrovský prvý krát publikoval svoju prácu ohľadom polarografie – za čo dostal v roku 1959 aj Nobelovu cenu za fyziku – ubehlo pomerne veľa rokov. Elektrody, ktoré kedysi použil pre svoje experimenty v dnešnej dobe vďaka vedecko - technickému rozmachu sú vylepšené alebo kvôli svojej toxicite postupne nahradzované. [1,2]

Významný vplyv na zlepšovanie ale najmä miniaturizáciu elektród má hrubovrstvová technológia. Vďaka nej môžeme vyrobiť senzory s veľmi malými rozmermi, rôznym designom a k ich výrobe využiť veľké množstvo materiálov. Pasty používané pri hrubých vrstvách sa skladajú z viacerých zložiek aby po výpale mal výsledok požadované vlastnosti (vysokú odozvu, veľkú citlivosť apod.). Niektoré tieto zložky môžu pri elektrochemických reakciách ovplyvňovať odozvu a ďalej vstupovať do reakcie a tým negatívne ovplyvňovať výsledky. Preto je snaha tieto pasty modifikovať tak, aby bolo dosiahnutých čo najlepších výsledkov a prímеси čo najmenej ovplyvňovali prebiehajúcu reakciu. Pri modifikáciách samotných pást sme obmedzovaný tým, že po ich výpale sa môžu zmeniť vlastnosti a nemusí sa dosiahnuť požadovaných parametrov, ktoré závisia od použitia výrobku. Preto je tu aj možnosť zlepšovania vlastností pást po ich výpale. Príkladom je modifikácia povrchu pôvodnej pasty iným materiálom (chemickou látkou) alebo aktivácia (predúprava) povrchu elektródy pred samotným meraním. Jednou z možností takejto predúpravy je vystaviť už vytvrdenú pastu pôsobeniu plazmy.

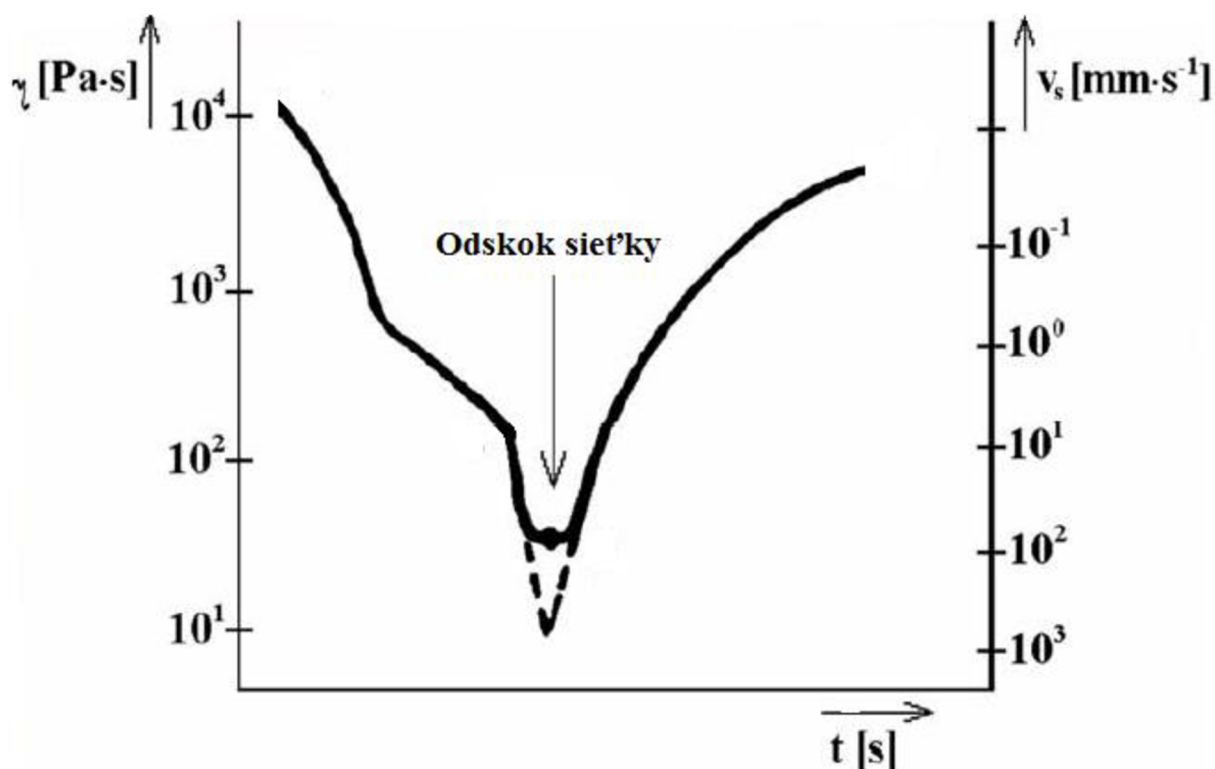
Cieľom tejto práce je zistiť, aký bude mať vplyv plazma a jej parametre (použité plyny, výkon a čas pôsobenia) na vlastnosti pracovnej hrubovrstvovej uhlíkovej elektródy vyrobenej pomocou sieťotlače. Vplyv plazmatickej predúpravy na elektrochemické chovanie elektródy bude skúmaný pomocou cyklickej voltampérometrie v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného. Zmeny na povrchu elektródy budú sledované pomocou SEM mikroskopu. Zlepšenie, poprípade zhoršenie zrnitosti povrchu tlačenej elektródy bude zhodnotené pomocou merania kontaktného uhla.

1 Hrubé vrstvy

Hrubé vrstvy majú amorfnú štruktúru, vytvárajú sa aditívnym spôsobom, nevákuovými metódami nanášania. Po nanosení pasty nasleduje výpal pri teplote okolo 850°C (záleží od typu pasty). Hrúbka pasty po výpale určuje, či je to tenká vrstva alebo hrubá vrstva. Tenké vrstvy sa pohybujú v rozmedzí desiatok až jednotiek μm a hrubé vrstvy rádovo v desiatkach μm . [3]

1.1 Pasty používané v technológii hrubých vrstiev

Pasty sú viacložkové systémy s rôznymi chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami s oddeleným povrchovým rozhraním. Dôležitou vlastnosťou týchto pást je, že sa ich viskozita mení v závislosti na zmene mechanického tlaku. Tento atribút sa nazýva tixotropnosť. Kvôli pôsobeniu tlaku stierky sa dosahuje najnižšej viskozity pri prenose pasty zo sieťky na podložku (**Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.**). Dosiahnutie optimálnych výsledkov pri nanášaní pást záleží nielen od vlastností pást samotných (viskozita, veľkosť častíc...), ale aj od vlastností stroja, ktorý nanáša pastu na podložku. [4,5]



Obr. 1 Závislosť viskozity pasty od tlaku pri sieťotlačí podľa [5]

1.1.1 Polymérne pasty

Polyméry sú vo všeobecnosti látky, ktoré v makromolekulách obsahujú články reťazcov mnohonásobne sa opakujúcich monomérov. Vývoj polymérnych pást začal od roku 1970 kvôli tomu, že umožňovali vyrábať lacné hybridné integrované obvody. Tieto pasty obsahujú polyméry alebo polymérne zlúčeniny s nízkou vytvrdzovacou teplotou (okolo 200°C). Výhodou týchto pást je: rýchly aditívny proces, efektívne sušenie pri nízkych teplotách, nízke výrobné náklady, sú ekologické, široká škála substrátov, môže sa na ne nanášať viac vrstiev, možná integrácia do pasívnych

komponentov. Nevýhodami sú: nižšia vodivosť, štruktúra väčších rozmerov, menšia odolnosť voči oderu. [6-10]

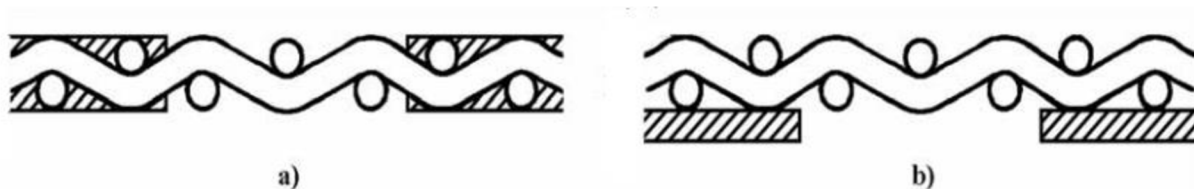
Polymérne pasty sa používajú napríklad:

- v mikromechanických aktuátoroch – polymérne pasty sa nanášajú na keramickú dosku s hrúbkou menšou ako 200 μm . Prípadne sa môžu aplikovať priamo na zariadenie, v ktorom budú použité mikromechanické aktuátory. Pri aplikácii priamo na zariadenie je možné použiť dve metódy nanášania. Prvou je klasické nanášanie pomocou sieťotlače, druhou metódou je skombinovanie piezoelektrického materiálu s polymérom za vzniku kompozitnej hrubej vrstvy. [11]
- v polymérnych hrubo vrstvových rezistoroch – majú nízku teplotu spracovania pri výrobe, sú cenovo dostupnejšie oproti klasickým tlačeným rezistorom a majú široký rozsah odporu. Analýzou pomocou metódy konečných prvkov sa ukázalo, že presnosť rezistora závisí aj od ostrosti okrajov, ktoré majú lepšie polymérne rezistory. [12]
- pri meraní pH – aktívna vrstva na tlačenej elektróde je založená na hydráte oxidu rútenia, ktorý drží na polymérnej matici. Rozsah pH takéhoto senzora sa pohybuje v rozmedzí od 2 do 10. Odozva veľmi závisí od toho, ako je senzor starý a pri akých podmienkach bol skladovaný. [13]
- v senzoroch na detekciu látok v krvi – na polykarbonátový substrát sa postupne nanášajú požadované polymérne pasty (Ag/AgCl, slúži ako referenčná elektróda, uhlíková pasta sa používa ako pracovná). Ďalším krokom je, že sa na pracovnú elektródu nanesie vrstva uhlíku obohatená o oxid manganičitý. [14]
- v snímačoch teploty plynu – za týmto účelom boli do polymérnej pasty primiešané NiO a Fe₂O₃ v troch rôznych pomeroch (75/25, 50/50, 25/75%) a tieto pasty boli nanesené na sklenenú podložku. Na vyrobených senzoroch boli detekované: metanol, etanol, propanol, toulén, acetón a tetrahydrofurán. Tento typ senzora mal najlepšiu odozvu pri touléne a propanole. Ako najlepšia kombinácia pomeru bola 25/75%. [15]

1.2 Metódy nanášania pást

Poznáme viacero možností ako naniesť pastu na nosný substrát (sieťotlač, šablónová tlač, popis). Najčastejšie sa používa sieťotlač. [3]

Práve **sieťotlač** využíva tixotropnosť pást. Pri nanášaní pasty na substrát cez sieťotlačovú šablónu klesá jej viskozita a po odskoku šablóny znova stúpa jej viskozita (Obr. 1). Ako šablóny sú použité sieťky. Základné parametre sieťok sú hustota tkaniny a svetlosť sieťky. Vyrábajú sa z polyesteru alebo z nerezovej ocele. Polyesterové sieťky sa používajú pri bežných aplikáciách a vyznačujú sa nízkou cenou, kratšou životnosťou. Sieťky z nerezovej ocele sa používajú pri realizácii veľmi presných štruktúr, kde sa šírka čiary pohybuje okolo 100 μm . Podľa toho ako na tieto sieťky nanášame motív ich rozdeľujeme na: priame a nepriame šablóny. Pri priamych šablónach sa na sieťku nanesie vrstva fotocitlivého materiálu (s hrúbkou približne 25 μm), ktorá uzatvorí otvory sieťky. Cez maticu sa pomocou ultrafialového svetla osvieti fotocitlivý materiál, pričom dôjde k jeho polymerizácii a po vyvolaní zostávajú voľné oka sieťky len v miestach, kde bude nanášaná pasta. [3,5]



Obr. 2 a) priama šablóna b) nepriama šablóna podľa [5]

U nepriamych šablónach je motív vytvorený na plastovej alebo kovovej fólii. U plastových fólii je svetlocitlivá emulzia na plastovom nosiči, ktorý sa po vyvolaní odníme zo sieťky. Pri kovových fóliách sa motív buď do nej vyleptá, alebo vypáli laserom. U tohto typu fólii je veľkou výhodou rozlíšenie tlačeného motívu, nevýhodou je náročnejšia a nákladnejšia výroba oproti plastovým fóliám. [3,5]

Veľmi podobnou metódou nanášania pást je **šablónová tlač**. Jediným rozdielom je, že pri nanášaní pasty je kovová šablóna uchytená do rámu a položená priamo na substrát. Hrúbka nanesej vrstvy pasty je určená hrúbkou šablóny. Takýmto spôsobom môžeme nanášať jednoduché súvislé plochy. Z tohto dôvodu sa najčastejšie táto metóda používa k vytváraniu kontaktných plôch a k nanášaniu spájkovacích pást. [3,5]

Najmenej používanou metódou nanášania pást je **nanášanie popisom**. Je to veľmi presný spôsob aplikácie pást na substrát pomocou programom riadeného diamantového hrotu alebo dávkovačom. Nevýhodou ale je veľká technologická náročnosť a vysoké počiatkové náklady. [3]

1.3 Nosné substráty používané pre hrubovrstvové technológie

Niekoľko desiatok rokov sa pri hrubých vrstvách ako nosný substrát používa keramika. Keramické substráty sa používajú najčastejšie preto, lebo spĺňajú vyššie nároky na spoľahlivosť realizovaného obvodu, alebo jeho časti. Náročnosť na substrát súvisí s konkrétnou aplikáciou, alebo s požadovaných vlastností obvodu. [3]

Základnou vlastnosťou keramiky je, že dokáže znášať vysoké teploty okolo 1300 – 1500°C. Z tohto hľadiska je vhodná pre použitie pri hrubých vrstvách. Pri výpale pasty sa teplota pece pohybuje okolo 850°C. Ďalšími výhodami je vysoký elektrický odpor, vysoká elektrická pevnosť a veľký rozptyl tepelnej vodivosti. Táto vodivosť býva obvykle nízka, ale nájdu sa aj keramiky, ktoré majú tepelnú vodivosť väčšiu ako kovy. Sú to napríklad: oxid berylnatý (BeO) a nitrid hlinitý (AlN). Oxid berylnatý sa v súčasnej dobe používa len veľmi málo, pretože je toxický. Najčastejšie sa používa v aplikáciách s vyšším teplotným namáhaním. Oxid berylnatý nahradil nitrid hlinitý. Nitrid hlinitý by sa mal používať iba do teploty 800°C. Pri prekročení tejto teploty dochádza k silnej oxidácii keramiky. Jeho výhodou je, že má koeficient teplotnej rozťažnosti podobný ako kremík a preto sa môže priamo pripojiť k VLSI (Very Large Scale Integration) čipom. [9,16]

Z mechanických vlastností sa keramika vyznačuje svojou mechanickou stálosťou a chemickou odolnosťou. Nevýhodou je, že má nízku odolnosť voči náhlym zmenám teploty.

Najčastejšie používané keramické materiály sú:

- kremičitá keramika,
- titaničitá keramika,
- materiály na báze oxidu hliníka, berýlia alebo nitridu hliníka.

Najznámejším keramickým materiálom je korundová keramika (Al₂O₃). Porovnanie vybraných vlastností keramických materiálov je v Tab. 1. [16]

Tab. 1 Vlastnosti vybraných keramických materiálov podľa [3,16]

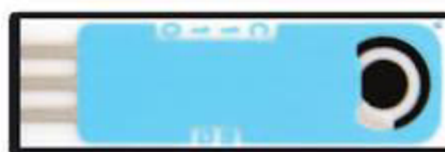
Vlastnosť	Al ₂ O ₃	AlN	BeO
Tepelná vodivosť λ [W/m · k]	10-35	140-170	150-250
Koeficient tepelnej rozťažnosti α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5,50	2,65	5,40
Elektrická pevnosť [kV/mm]	>10	15	10
Relatívna permitivita ϵ_r	9,7	8,9	6,7
Merný odpor [$\Omega \cdot mm$]	$7 \cdot 10^{13}$	$> 10^{13}$	10^{14}

Pri použití polymérnych pást môžeme použiť ako nosný substrát aj organické materiály. Sú to polymérne materiály na báze izolantu z organickej živice (epoxidová a fenolická živica). Nevýhodou organických materiálov je, že majú veľkú navlhavosť. [4]

1.4 Hrubovrstvové senzory

Rozvoj hrubovrstvovej technológie umožňuje nahrádzanie klasických senzorov za rozmerovo menšie senzory s porovnateľnou presnosťou. Ďalšou výhodou je, že môžeme dané senzory ešte modifikovať, čím zlepšime ich presnosť alebo špecifikujeme použitie. Hrubovrstvové senzory môžu slúžiť na meranie rôznych veličín a môžu byť rôznych tvarov a veľkostí.

Mandal a kolektív [17] použili senzor od firmy DropSens (Obr. 3) s dĺžkou 33 mm, šírkou 10 mm, hrúbkou 0,5 mm a priemerom pracovnej elektródy 4 mm, ktorý modifikovali tataničitými nanorúrkami (TiO₂-NT). Jeden gram komerčne dostupných titaničitých nanočastíc rozmiešali v 40 ml 10 M hydroxidu sodného približne dve hodiny. Ďalej nasledoval ohrev na teplotu 130°C po dobu 72 hodín v autokláve z nerezovej ocele, ktorého povrch bol potiahnutý vrstvou teflonu. Zmes sa ochladila na teplotu 25°C a obnovila sa v centrifúge s následným premytím v 0,1 M roztoku kyseliny chlorovodíkovej a deionizovanej vode pokiaľ sa nestabilizovalo pH vzorky na hodnote 7. Následne produkt vysušili pri teplote 100°C a nakoniec bol žiháný pri teplote 400°C po dobu 5 hodín. Takto upravený senzor mal slúžiť na detekciu proteínov s malou koncentráciou v roztoku.

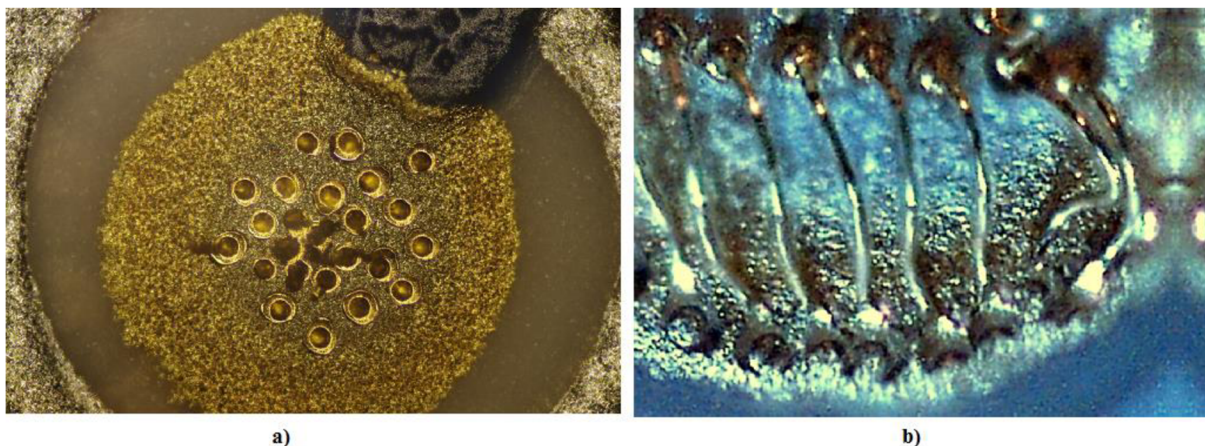


Obr. 3 Elektrochemický senzor C110 od firmy DropSens [18]

Adámek a kolektív [19] sa zamerali pri elektrochemickom senzore na pomer referenčnej elektródy ku pracovnej a skúmali aj vplyv plochy elektród. Pri klasických elektródach je pomer u dvojelektrodovom usporiadaní 50:1. Veľká plocha referenčnej elektródy zlepšuje potenciálovú stabilitu. Pri trojelektrodovom usporiadaní sa môže veľkosť tejto plochy zmenšiť. Pri hrubovrstvových senzoroach sme limitovaní veľkosťou substrátu kde si nemôžeme dovoliť nejako zväčšovať plochu elektród. Preto autori vyskúšali na zväčšenie plochy 3D systém. To znamená, že priemer plochy bol rovnaký, ale zväčšili jeho výšku a tak dosiahli väčšiu plochu. Ďalej bola plocha pracovnej elektródy modifikovaná dvomi

spôsobmi. Prvým je nanosenie 20 zlatých guľičiek (Obr. 4a) a druhým spojenie 20 drôťovými spojmi (Obr. 4b).

Pracovná elektróda bola vyrobená zo zlata, referenčná elektróda zo striebra a pomocná bola z platiny. Pracovná elektróda bola vypaľovaná pri teplote 850°C po dobu 10 minút. Všetky pasty boli vyrobené firmou ESL ElectroScience z Veľkej Británie. Porovnaním klasického hrubovrstvového senzora s takto upraveným sensorom dosiahol lepších výsledkov upravený senzor.



Obr. 4 a) modifikácia pomocou zlatých guľičiek, b) modifikácia pomocou drôťov [19]



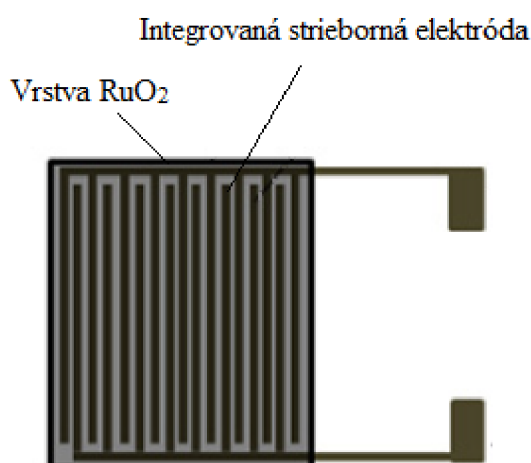
Obr. 5 Elektrochemický senzor použitý pri úprave [19]

V ďalšej práci [7] sa Adámek a kolektív pokúšali senzor (Obr. 5) upraviť tak, že k nemu ešte implantovali priamo potenciostat. Pri klasických elektródach sa získaný signál pomocou tienených káblov prenáša do potenciostatu a ďalej spracováva. Signál ma dobrú odozvu a je pomerne čistý, čo je vhodné pri použití v konvenčných aplikáciách. Nevýhodou klasických elektród ale je ich veľkosť. Pri hrubovrstvových senzoroach je síce veľkosť a ich chemická odolnosť lepšia, ale sú menej odolné voči rušeniu a signál z takýchto elektród je veľmi malý. Preto sa Adámek a kolektív rozhodli implementovať potenciostat priamo na podložku senzora (Obr. 6). Týmto krokom skrátili prenosovú cestu signálu, čím zmenšili možnosť rušenia a úbytku na intenzite signálu. Následne je signál zosilnený a spracovaný priamo v čipe senzora. Spracovaný signál je poslaný do počítača, kde s ním užívateľ môže ďalej pracovať. Senzor sa nastavuje v počítači, ktorý odošle informácie do čipu, ktorý potom riadi celý proces merania. Pri meraní senzor pracoval správne, ale vyskytol sa na ňom veľký šum, ktorý mohol byť pravdepodobne spôsobený zmenou objemu meranej vzorky.



Obr. 6 Elektrochemický senzor s potenciostatom. [7]

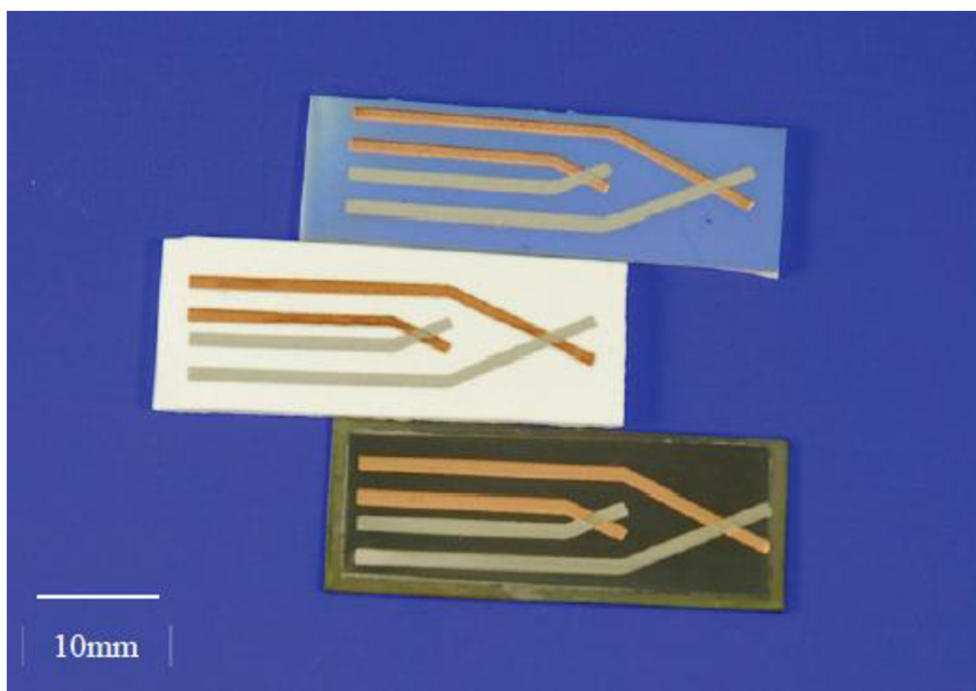
Manjjakal a kolektív [10] navrhovali pH senzor vyrobený pomocou hrubých vrstiev (Obr. 7). Ako nosný substrát použili aluminu (Al_2O_3) so šírkou 20 mm a výškou 40 mm. Na vrch substrátu naniesli striebornú vodivú vrstvu hrebeňovitej štruktúry. Šírka jedného výbežku je 0,5 mm a jeho dĺžka je 10 mm. Vzďalenosť medzi dvomi výbežkami je 0,5 mm. Po nanosení vodivej pasty bola doska zohriata na teplotu 120°C po dobu 20 minút, kvôli odpareniu rozpúšťadla a sušeniu pasty. Následne bola vypaľovaná pri teplote 850°C po dobu 30 minút. Po ochladnutí na dosku bola nanosená citlivá vrstva oxidu rutheničitého (RuO_2) s rozmermi plochy 19 mm a 13 mm. Vrstva oxidu bola sušená pri teplote 120°C po dobu 20 minút a vypaľovaná bola pri teplote 850°C a 30 minút. S takto pripraveným senzorom uskutočnili základné merania a zistili, že odozva je výrazne závislá na koncentrácii iónov (H^+ alebo OH^-) adsorbovaných na povrchu citlivej elektródy z oxidu rutheničitého.



Obr. 7 Hrubovrstvový pH senzor podľa [10]

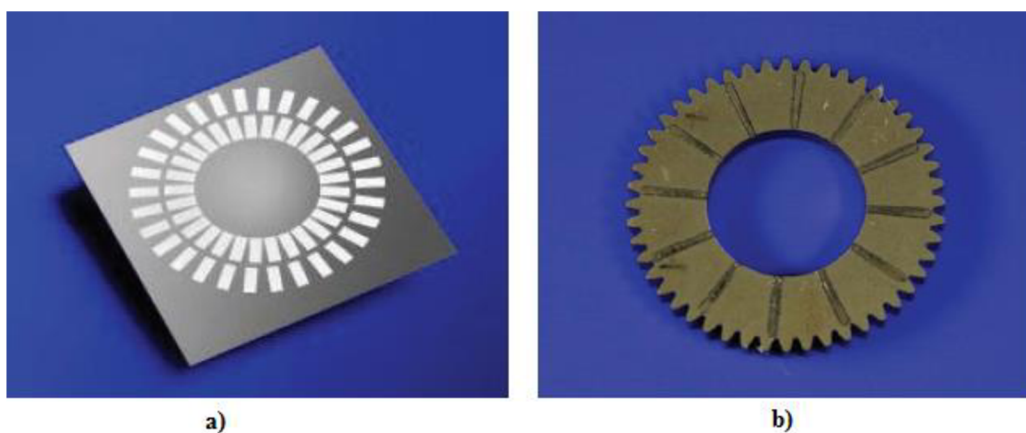
Kohl a kolektív [20] sa vo svojom výskume zamerali na senzory teploty, rotačnej rýchlosti a pozície. Ako senzor teploty bol použitý termočlánok. Na meranie teploty využíva Sebeckovho javu. Dva rozličné materiály sú na jednom konci senzora rozpojené a na druhom konci spojené. Pri zahrievaní spojeného konca sa na opačnom konci objaví napätie. Toto napätie vzniká kvôli rôznej práci elektrónov v použitých materiáloch. Podľa napätia môžeme následne určiť teplotu spojeného konca. Na termočlánky sa používajú štandardizované materiály a podľa toho ich rozdeľujeme akého sú typu. Napríklad termočlánok typu T je zliatina medi a konštantánu a pracuje v rozsahu teplôt -200°C až $+350^\circ\text{C}$. Ďalej poznáme termočlánky typu K (chrómnikel – nikel), J (železo – konštantán), E (chromel – konštantán) atď. Ako nosné substráty použili izolovanú oceľ a tiež aj keramiky s rôznou póreznosťou (Obr. 8). Na niektoré typy keramik boli nanosené adhézne vrstvy pre lepšie prilnutie pasty. Po nanosení jednej vrstvy pasty nasledovalo krátke sušenie po dobu 30 minút pri teplote 125°C . Po aplikovaní poslednej vrstvy nasledovalo znova sušenie na teplom vzduchu a výpal. Teplota pece sa menila od 750°C do 900°C pre typ T (Cu-CuNi) a od 1100° až

1250°C pre typ K (Ni-NiCr) v dusíkovej atmosfére. Takto zhotovené senzory vykazovali štandardnú odchýlku až do teploty 450°C, dosahovali rovnakej úrovne signálu a presnosti ako klasické termočlánky.



Obr. 8 Termočlánok typu T na rôznych substrátoch [20]

Kohl a kolektív [20] sa pokúsili pomocou hrubovrstvovej technológie vyrobiť magnetický senzor rotačnej rýchlosti a pozície. Vyrobili dva typy senzorov. Na nemagnetickú ocel (Obr. 9a) bola pomocou sieťotlače nanosená magnetická vrstva (AlNiCo), ktorá po výpale môže byť snímaná pomocou hallovej sondy. Radiálne usporiadanie nanosených čiar je navrhnuté kvôli meraniu rotačnej rýchlosti. Senzor je možné vyrobiť aj na keramike, nehrdzavejúcej oceli alebo tiež na materiály, ktoré boli vyrobené pomocou práškovej metalurgie (Obr. 9b). Magnetický materiál nanosený na oceľových štruktúrach nedosiahol koercitivitu a magnetickú remanenciu, ktorá bola uvedená v literatúre. Pri meraní rotačnej rýchlosti bol dosiahnutý adekvátny magnetický výkon, aby mohla hallova sonda zaznamenať pohyb.



Obr. 9 a) Radiálne usporiadaná AlNiCo vrstva na nemagnetickej oceli, b) Radiálne usporiadaná AlNiCo vrstva na oceli vyrobenej pomocou práškovej metalurgie [20]

2 Elektrochémia

Elektrochémia je časť fyzikálnej chémie a všeobecne sa definuje ako náuka o vzájomných vzťahoch medzi energiou chemickou a elektrickou. Zaoberá sa rovnováhou a dejmi v sústavách, ktoré obsahujú elektricky nabité častice. Najčastejšie to bývajú elektróny a ióny. Ak sa deja zúčastňujú elektróny, hovoríme o vodičoch prvej triedy a skúmané látky priechodom elektrického prúdu sa chemicky nemenia. Medzi vodiče prvej triedy zaraďujeme kovy a uhlík. Pri zapojení iónov do deja, hovoríme o vodičoch druhej triedy. Priechodom elektrického prúdu cez skúmanú látku sa chemicky mení. Do tejto kategórie patria elektrolyty a roztoky, ktoré majú voľné ióny. [8,21]

Pre získanie výsledkov používame pri meraní v elektrochémií elektródy. Môžeme ich rozdeliť viacerými spôsobmi. Podľa druhov rozdelíme elektródy na:

- elektródy prvého druhu: prebieha na nich jedna chemická reakcia. Tvoria jeden prvok ponorený do roztoku svojich iónov. Delíme ich na kationové (napr. vodíková elektróda) a aniónové (chlórová elektróda). Vodíková elektróda bola vybraná ako vzťažná elektróda, čiže má nulový potenciál a potenciály ostatných elektród sú odvodené od nej. [8,22]
- elektródy druhého druhu: ich elektrochemický potenciál sa určuje zmiešaním dvoch reakcií, napríklad chlorido - strieborná elektróda (AgCl). Používajú sa ako referenčné a iónovo selektívne elektródy. [8,22]
- elektródy tretieho druhu: sú polarizovateľné a prichádza u nich k výmene elektrónov. Sú zložené z ušľachtilých drahých kovov, alebo môžu byť vyrobené z ortuti alebo uhlíka. [22]

Z hľadiska analýzy materiálov môžeme elektródy ešte rozdeliť na:

- Porovnávacie: nazývajú sa tiež referenčné. Ich potenciál nezávisí na koncentrácii meranej látky. Majú stále rovnaký potenciál. [8]
- Merné: ich potenciál závisí na koncentrácii skúmanej látky. [8]

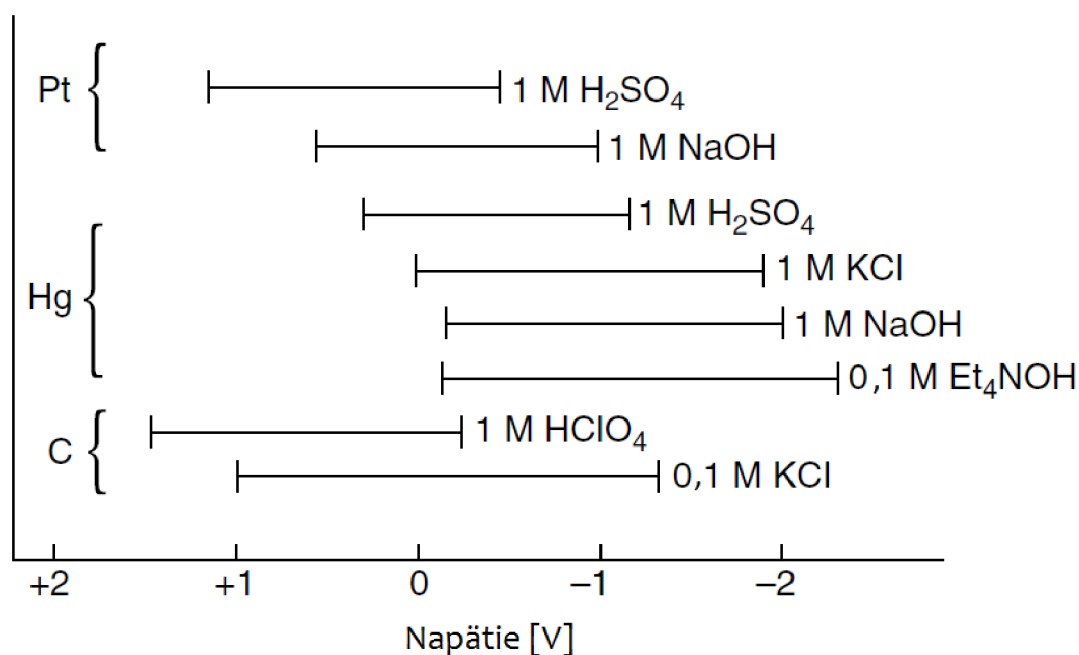
Podľa počtu použitých elektród rozdelíme elektrochemické merania na systémy s dvojelektrodovým a trojelektrodovým usporiadaním. Viac o dvojelektrodovom usporiadaní a elektródach sa možno dozvedieť v práci „Charakterizace tříelektrodeového elektrochemického senzoru“ [23].

2.1 Systémy s trojelektrodovým usporiadaním

Systémy s trojelektrodovým usporiadaním sa najčastejšie používajú keď je odpor skúmanej látky pomerne veľký. V tejto konfigurácii sa nachádzajú tri elektródy: pracovná, pomocná referenčná. Najčastejšie sa ako pracovná používa uhlíková elektróda, pomocná platinová a referenčná býva z chloridu strieborného. Princíp merania v trojelektrodovom usporiadaní je, že referenčnou elektródou prechádza konštantný potenciál a mení sa iba potenciál pracovnej elektródy, pričom prúd prechádza medzi pracovnou a pomocnou elektródou. Vzhľadom k tomu, že referenčnou elektródou neprechádza žiaden prúd (alebo len veľmi malý), slúži na meranie potenciálu pretekajúceho pracovnou elektródou. Pri meraní by mala byť referenčná elektróda umiestnená čo najbližšie k pracovnej elektróde, kvôli minimalizácii rezistivity. [24]

2.2 Pracovné elektródy

Pri elektrochemických meraniach je veľmi dôležitá pracovná elektróda. Ak používame voltampérometrické metódy (napríklad cyklickú voltampérometriu), výsledok je veľmi ovplyvnený materiálom, z ktorého je vyrobená pracovná elektróda. Mala by poskytovať výsledky, ktoré nie sú vo veľkej miere ovplyvnené šumom a dali by sa reprodukovat'. Celý výsledok závisí od dvoch faktorov: redoxnej reakcie skúmanej látky a prúdu, ktorý prechádza elektródou počas merania. Ďalšími činiteľmi, ktoré by mohli ovplyvňovať výber materiálu, z ktorého by bola elektróda vyrobená, sú: elektrická vodivosť, potenciálové okno (Obr. 10), reprodukovateľnosť povrchu, mechanické vlastnosti, cena, dostupnosť materiálov a toxicita. Najviac používané materiály na pracovnú elektródu sú ortuť, uhlík a vzácne kovy (napríklad platina a zlato). [25]



Obr. 10 Potenciálové okno platiny, uhlíka a ortuti v rôznych roztokoch podľa [25]

2.2.1 Pracovné uhlíkové elektródy

Uhlík je najčastejšie používaný elektródový materiál v elektroanalytickej chémii a je dostupný v rôznych mikroštruktúrových variantách: grafit, sklenený uhlík, uhlíkové vlákna a amorfný prášok. Jeho výhodou je, že má široké potenciálové okno (Obr. 10), nízky šum a cena, vhodný pre rôzne typy senzorov. Prenos elektrónov je do značnej miery ovplyvnený pôvodom a starobou uhlíkového povrchu. Ešte stále nie sú úplne pochopené reakcie štruktúry povrchu a ich ovplyvňovanie elektrochemickej aktivity. Niektoré typy uhlíkových elektród sa stále skúmajú, napríklad elektróda vyrobená zo skleneného uhlíka sa používa viac ako 40 rokov a stále nie sú úplne pochopené dej, ktoré sa odohrávajú na jej povrchu. [24,25]

Elektródy zo skleneného vlákna sú v elektrochémií veľmi populárne, pretože majú výborné mechanické a elektrické vlastnosti, široké potenciálové okno, dobrú chemickú odolnosť a reprodukovateľnosť. Vyrábajú sa z predpripravenej polymérnej živice (fenolformaldehyd) v peci s inertnou atmosférou. Proces vytvárania uhlíka prebieha veľmi pomaly v rozmedzí teplôt 300 – 1200°C. Táto teplota zároveň zabezpečí odstránenie kyslíka, dusíka a vodíka zo štruktúry. Pretože elektróda má vysokú pevnosť a malú veľkosť pórov,

nevyžaduje sa impregnácia jej povrchu. Avšak predúprava povrchu sa používa pre aktiváciu povrchu, reprodukovateľnosť výsledkov a zlepšenie presnosti. Predúprava sa robí leštením malými časticami oxidu hlinitého. Následne sa elektróda opláchne deionizovanou vodou. [25]

Elektródy z uhlíkových pást sa vyrábajú z grafitových práškov zmiešaných s rozličnými vodou nemiešateľnými organickými spojivami. Výhodou týchto pást je, že sa dajú ľahko obnoviť a upraviť ich povrch, nízka cena. Do pást je možné primiešať kvapaliny, ale ich vhodná voľba je obmedzená jej prchavosťou a čistotou. Tieto kritéria zužujú výber na niekoľko použiteľných kvapalín, napríklad parafínový olej, silikónové mazivo a bromnaftalén. Zloženie pasty veľmi ovplyvňuje reaktivitu elektródy. S narastajúcim obsahom kvapaliny v paste klesá počet prenesených elektrónov. Napriek tomu, že sa začínajú tieto pasty používať častejšie, stále nie je úplne objasnené ich správanie. Nevýhodou uhlíkových pást je tendencia rozpúšťať organické spojivo do roztoku, ktoré potom ovplyvňuje výsledok elektrochemickej reakcie. [25]

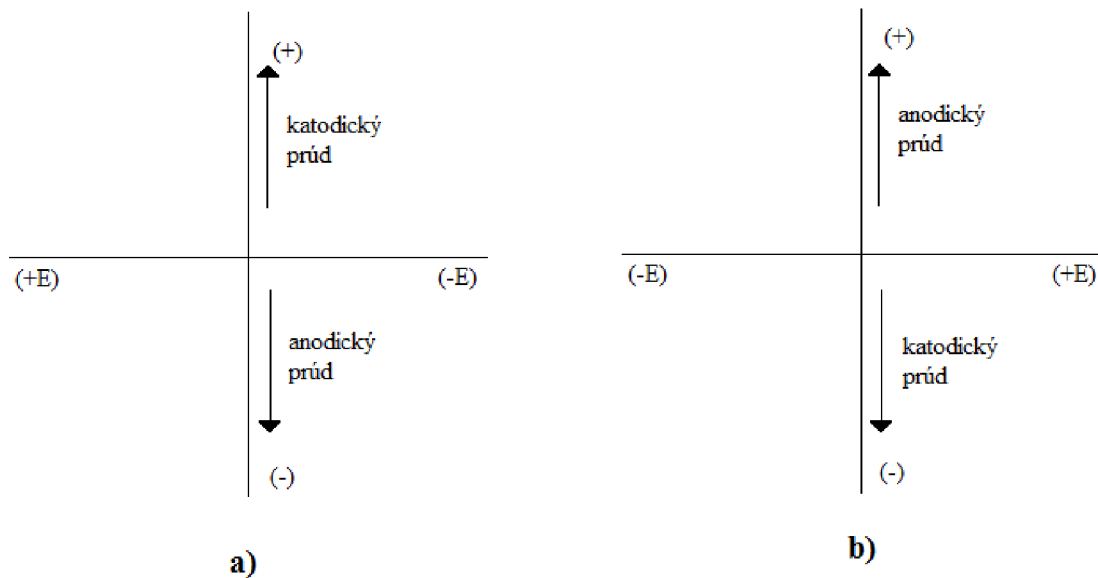
Uhlíkové vláknové elektródy ponúkajú široké využitie v elektrochémií. Rozličné druhy mikroštruktúr vlákien závisí od výrobného procesu. Zlepšenie prenosu elektrónov môže byť dosiahnuté elektrochemickými alebo tepelnými úpravami. Väčšia časť elektroanalytických systémov používa vlákna s priemerom 5 – 20 μm . Typicky bývajú vlákna natiahnuté na sklenených kapilárach s epoxidovým lepidlom vo valcovom rozmiestnení. Pri nanášaní vlákien na povrch sa musí dať pozor na to, aby sa ich povrchy nekontaminovali epoxidom. Výhodou uhlíkových vlákien je ich malá veľkosť, ktorá sa využíva najmä v aplikáciách, kde je potrebná veľmi malá veľkosť senzora napríklad pri detekcii neurotransmitterov v mozgu. [25]

2.3 Cyklická voltampérometria

Elektroanalytických metód je veľké množstvo, ktoré je ešte možné kombinovať s rôznymi experimentálnymi podmienkami. Rýchlym vedecko-technickým pokrokom sa dosahuje možností ako meniť geometriu elektród pre ich zlepšenie z hľadiska citlivosti, selektívnosti a spoľahlivosti. Súčasný vývoj elektroanalytických metód sa preto zameriava najmä na pracovné elektródy. [26]

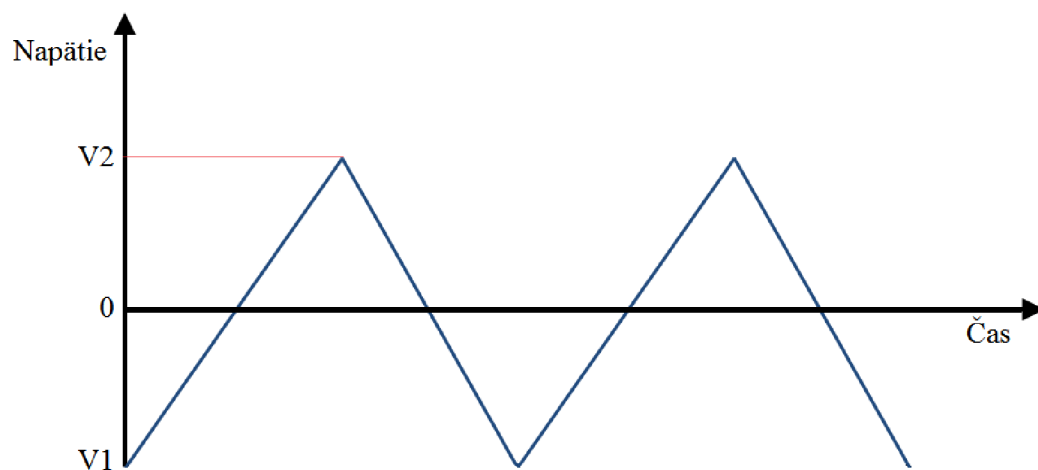
Najideálnejšou metódou na charakterizáciu elektród je cyklická voltampérometria. Je to najpoužívanejšia technika ako získať informácie o elektrochemických reakciách, ktoré prebehli medzi elektródou a skúmanou látkou. Poskytuje údaje o termodynamike redoxných procesov, kinetike prenosu elektrónov, alebo adsorpčných procesov. [25]

Princípom cyklickej voltampérometrie je meranie prúdu na pracovnej elektróde pomocou trojuholníkového priebehu (Obr. 12). Rozsah napätia sa môže ľubovoľne meniť, ale je dôležité si uvedomiť, či ide napätie z kladného do záporného alebo z zo záporného do menej kladného. Tým rozlišujeme či máme zaznamenaný výsledok (voltampérogram) podľa amerického dohovoru, alebo podľa Medzinárodnej únie čistej a aplikovanej chémie (IUPAC) (Obr. 11). [25]



Obr. 11 a) Americký dohovor b) dohovor IUPAC [23]

Výsledný voltampérogram závisí na čase a z veľkého množstva fyzikálnych a chemických parametrov, ktoré vstupujú do deja pri elektrochemickej reakcii. [25]



Obr. 12 Priebeh vkladaneho napätia pri cyklickej voltampérometrii podľa [27]

Cyklická voltampérometria sa využíva na štúdium priebehu elektródovej reakcie, čiže na posúdenie reverzibility systému. Reverzibilita nastáva vtedy, ak je splnených niekoľko podmienok:

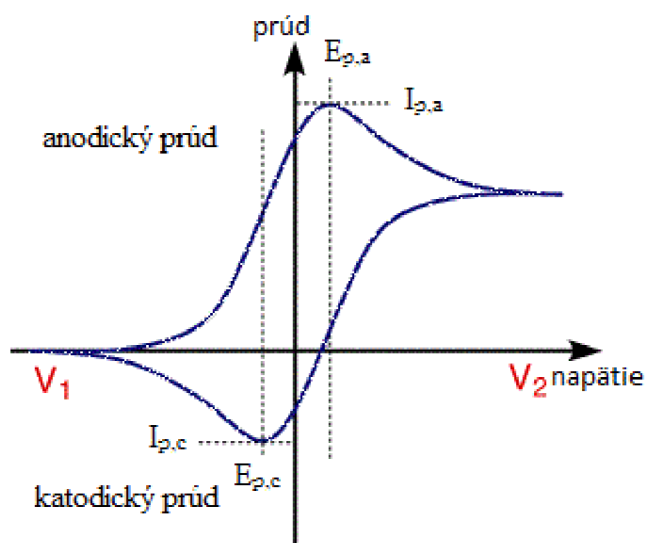
- Prvou podmienkou je, že sa bude rovnat' hodnota anodického a katodického prúdu ($i_{p,c} = i_{p,a}$),
- i_p je priamoúmerný polarizačnej rýchlosti. i_p vypočítame pomocou vzorca:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) \cdot \sqrt{n^3} \cdot A \cdot C \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{v} \quad (2.1)$$

kde n je počet elektrónov, A je plocha elektródy v cm^2 , C je koncentrácia v mol/cm^3 , D je difúzny koeficient cm^2/s a v je polarizačná rýchlosť vo V/s .

- Poloha maxím $E_{p,c}$ a $E_{p,a}$ nezávisí od polarizačnej rýchlosti,

- rozdiel medzi potenciálmi $E_{p,c} - E_{p,a}$ by sa mal rovnat $\frac{0,059}{n}$. V niektorej literatúre sa čitateľ uvádza s hodnotou 0,058 [28].
- Potenciál medzi redoxnými párami E^0 by sa mal rovnat $\frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$. [25,28,29]



Obr. 13 Výsledná odozva systému [23]

Ďalšie možné využitie pre cyklickú voltampérometriu je štúdium reakčných mechanizmov. Medzi tieto mechanizmy patrí kvalitatívna diagnostika chemických reakcií predchádzajúcich alebo nasledujúcich redoxný proces, či prebiehajúcich medzi reakciami prenosu náboja.[29]

3 Plazma

Plazma sa považuje za štvrtý typ skupenstva. Je to ionizovaný plyn, ktorý tvoria nabité častice v takom množstve, že výrazne ovplyvňujú fyzikálne vlastnosti tohto plynu. Vo vákuu sa chovanie častíc plazmy nelíši od chovania častíc v neutrálnych plynach. To znamená, že častice na seba pôsobia iba pri vzájomnej zrážke. Keďže plazma obsahuje voľné nabité častice je aj vodičom elektrickej energie. [30,31]

Pre vznik plazmy musia byť splnené najmä tri podmienky. Prvou je, aby plazma bola kvázi neutrálna. To znamená, že v akomkoľvek mieste je približne rovnaký počet kladných aj záporných častíc. Kvazineutralita zapríčiňuje, že plazma je málo náchylná k menším poruchám. Po každej poruche má snahu vrátiť sa do pôvodného stavu. Táto stálosť je spôsobená elektrickými silami pôsobiacimi na pomerne veľké vzdialenosti. Ďalšou podmienkou je Debyova dĺžka, alebo tiež Debayov polomer. Debayova dĺžka je polomer gule, v ktorej sa neprejavuje vplyv náboja. Pomocou Debayovej dĺžky môžeme plazmu definovať ako súbor nabitých a neutrálnych častíc v objeme a dĺžkovým rozmerom značne väčším ako Debayova dĺžka. Treťou podmienkou je, že má byť frekvencia plazmy ω a stredná doba medzi zrážkami s neutrálnymi atómami τ väčšia ako jedna ($\omega\tau > 1$). [30,31]

Plazmu môžeme vyrobiť pri nízkom tlaku alebo tiež pri atmosférickom tlaku. Podľa toho rozlišujeme plazmu na nízkotlakú alebo atmosférickú. [32]

Tlak, ktorý sa dosahuje pri nízkotlaka plazme sa pohybuje v rozmedzí od 5 do 200 pascalov. Pri tomto type plazmy sa používa na výrobu kyslík, vodík, argón, dusík a plyny, ktoré obsahujú fluór alebo ich zmesi. Podľa použitého média má plazma svoju typickú farbu napr. argón má tmavočervenú farbu a kyslík bledo žltú. Rozličné farby sú spôsobené žiarením vysoko energetických atómov, iónov alebo molekúl, ktoré prechádzajú z vyššej energetickej hladiny do nižšej energetickej hladiny. Každý plyn má rozdiely medzi energetickými hladinami rozličné, preto má každý svoju typickú farbu. Pomocou farby plazmy môžeme určiť kvalitatívny odhad čistoty použitého plynu. [32,33]

Plazma sa používa na čistenie, aktiváciu a leptanie povrchu. Pri aktivácii sa na povrchu vytvoria radikáli, ktoré pri použití lepidla alebo farby vytvárajú pevnejšiu väzbu. Čas pôsobenia plazmy je od jednej do päť minút. Ak sa plazma použije na leptanie, povrch je štruktúrovaný a zväčšený čo zlepšuje priľnutie lepidiel a farieb na daný povrch. Hrúbka odleptanej vrstvy závisí od výkonu, času, použitom plyne a materiále. Výhodou použitia plazmy pri vyššie spomínaných procesoch je, že v podstate nie sme obmedzení materiálmi, ktoré upravujeme. [32]

3.1 Hrubovrstvové senzory upravené plazmou

Pri pôsobení plazmy na hrubé vrstvy sa upravujú ich vlastnosti. Podľa nastavení rôznych parametrov plazmy ako je napríklad čas, pomer plynov alebo výkon plazmy, môžeme dosiahnuť zlepšenie vlastností daných sensorov. Táto oblasť úpravy je v dnešnej dobe ešte stále skúmaná.

Wang a kolektív [34] skúmali zlepšenie elektrochemických vlastností uhlíkových elektród nanosených pomocou sieťotlače pôsobením plazmy. Skúmaný senzor bol zakúpený od firmy ApexBichem (Hsinchu, Taiwan) a obsahoval dva uhlíkové pásy s povrchom $4,8 \text{ mm}^2$. Ako nosný substrát bol použitý plast. Kyslíková plazma pracovala na RF frekvencii 13,56 MHz. Počiatočné odčerpanie reaktora bolo na tlak menej ako $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Následne bol do reaktora napustený kyslík s prietokom 10 m/s. Pri tlaku 13 Pa bola zapálená plazma s výkonom 100, 200 a 300 W. Čas pôsobenia plazmy zvolili 5, 10, 15, 20 a 25 minút. Charakterizáciu uhlíkovej elektródy vykonali pomocou cyklickej voltampérometrie vo fosfátovom pufri s koncentráciou 100 mM a s pH 7. Pri komerčných hrubovrstvových

uhlíkových elektródach je známe, že ich povrch je z veľkej časti pokrytý organickými olejmi a pastovými spojivami, alebo ďalšími nečistotami. Tieto nečistoty potom ovplyvňujú meranie. Vzorky, ktoré boli upravené plazmou dosiahli 40-57 krát väčšiu odozvu ako neupravené elektródy. Z výskumu ďalej vyplýva, že pri výkone plazmy 200 a 300 W sa elektrochemická odozva zväčšila, zatiaľ čo pri 100 W bola pri opakovaných meraniach veľkosť odozvy nestabilná. Ich odchýlka bola až 16%.

Skúmanie pôsobenia času plazmy na elektródu bolo uskutočnené pri výkone 100 W. Elektrochemická odozva rapídne narástla pri pôsobení plazmy pre čas 5 - 15 minút. Pri pôsobení plazmy s výkonom 100 W po dobu 20 minút sa zlepšila odozva 75 krát.

Wang a kolektív sa pokúšali zistiť aj vplyv času na dlhodobú stabilitu systému. Sensory uskladnili v suchom prostredí po dobu 45 dní a nepozorovali žiadnu výraznú zmenu pri elektrochemickej odozve.

Týmito pokusmi prišli k záveru, že plazma zlepšuje vlastnosti hrubovrstvových elektrochemických senzorov. Najlepšie vlastnosti dosiahli pri pracovnom tlaku reaktora 13 Pa, s výkonom plazmy 100 W a s časom pôsobenia na vzorku 20 minút.

Ghamouss a kolektív [35] skúmali elektrochemickú odozvu hrubovrstvovej uhlíkovej elektródy v argónovej plazme. Uhlíkovú pastu dostali zmiešaním polymérneho spojiva z epoxidovej živice s odpovedajúcim množstvom uhlíka. Uhlík aj spojivo bolo zakúpené u firmy Gwent-Electronic Materials Ltd. (UK). Zmiešavací pomer bol 60:40. Ako základný substrát bola korundová keramika s dĺžkou 2,5 cm a šírkou 0,2 cm. Pasta bola vytvrdzovaná pri teplote 150°C po dobu jednej hodiny a chladila sa pri izbovej teplote.

Plazma pracovala na frekvencii RF čiže 13,56 MHz. Počiatočný tlak v reaktore bol odčerpaný na hodnotu $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Následne sa začal napúšťať do reaktora plyn až do pracovného tlaku 6,4 Pa. Výkon plazmy bol 300 W a vzorky boli vystavené jej pôsobeniu po dobu jednej hodiny.

Elektrochemické merania boli uskutočnené pomocou cyklickej voltampérometrie v 2 mM ferro-ferrikyanide draselnom.

Ukázalo sa, že pôsobenie argónovej plazmy na vzorky je veľmi závislé na jej výkone. Z hľadiska predprípravy povrchu elektródy sa plazma ukázala ako vhodný prostriedok na aktiváciu povrchu. Ghamouss a kolektív sa na základe týchto výsledkov rozhodli skúmať pôsobenie plazmy na povrch uhlíka aj v plazme zloženej z iných plynov.

Chaturvedi a kolektív [36] sa zaoberali pôsobením plazmy na citlivosť a selektívnosť hrubovrstvového senzora plynu z oxidu cínu. Skúmaný senzor bol vyrobený sieťotlačou a do oxidu cínu bolo pridané 1% paládia pre zvýšenie citlivosti. Vyrobené vzorky boli vystavené pôsobeniu kyslíkovej, vodíkovej, dusíkovej a argónovej plazme po dobu 15 minút. Plazma bola generovaná frekvenciou 13,56 MHz, pracovný tlak bol 200 Pa a výkon bol nastavený na hodnotu 25 W. Do komory, v ktorej bol vložený senzor boli napúšťané plyny, ktorými testovali odozvu systému. Boli to tetrachlórmetán, oxid uhoľnatý, zemný plyn, propanol, oxid dusný a metán. Kyslíková plazma zlepšila citlivosť senzora vo všetkých testoch, ale zhoršila sa jeho výsledná selektívnosť. Zatiaľ čo vodíkom modifikovaný senzor vykazuje omnoho lepšiu citlivosť. Najväčšia citlivosť bola zaznamenaná pri oxide uhoľnatom. Senzor z dusíkovej plazmy má pri izbovej teplote miernu citlivosť a zhoršenú selektívnosť, čím sa obmedzuje jeho uplatnenie. Pri argónovej plazme systém vykazoval dobrú selektívnosť, ale zhoršenú citlivosť. Takto upravený senzor môže byť použitý na detekciu oxidu uhoľnatého.

Ghamous a kolektív [37] skúmali vplyv argónovej plazmy na elektrochemickú odozvu hrubovrstvovej uhlíkovej elektródy. Elektródu vyrobili pomocou uhlíkovej pasty (P70313R2) a polymérneho spojiva (R2010926D2) zakúpených od firmy Gwent-Electronic Materials Ltd. Spojivo a uhlík boli zmiešané v pomere 60:40. Výsledná hmota bola natlačená pomocou sita z nerezovej ocele s 200 mesh a s vrstvou hrubou 20 μ m na keramiku s dĺžkou

2,5 cm a šírkou 0,2 cm. Použitý plyn bol argón a plazma bola zapálená pomocou RF generátora (13,56 MHz). Jej výkon bol nastavený na 300 W. Pred samotným zapálením plazmy bola komora odčerpaná na tlak 10^{-4} Pa aby sa vyhlo kontaminácii povrchu kyslíkom, dusíkom alebo vodou. Tlak pracovného plynu bol konštantne udržiavaný na 6,4 Pa. Plazma pôsobila na vzorky po dobu jednej hodiny. Boli vyrobené dva druhy vzoriek ktoré označili T1 a T2. Pri vzorke T1 bola elektróda pripojená na plávajúci potenciál. To znamená, že uhlíková elektróda mala o niečo menší potenciál ako samotná plazma. Tým sa dosiahlo menšieho bombardovania povrchu elektródy. Vzorka T2 bola uzemnená a tým bol povrch elektródy viacej bombardovaný argónovými iontami.

Podľa snímkov z elektrónového mikroskopu sa Ghamous a kolektív domnievajú, že pri vzorke T1 nebol povrch uhlíkovej elektródy dostatočne hlboko bombardovaný argónovými iontami. V prípade vzorky T2 bolo jasne vidno zmenu povrchu. Pri porovnaní oboch typov vzoriek je vidieť pri vzorke T2 väčšia drsnosť povrchu. Zároveň sa domnievajú, že na povrchu T1 neboli úplne odleptané polyméry z povrchu ktoré tam zostali po odparení pojiva pri výpale.

Elektrochemické merania boli uskutočnené pomocou cyklickej voltampérometrie. Použité boli roztoky 1 mol/l chlorid draselný (KCl) a ferrokyanid a ferrikyanid draselný.

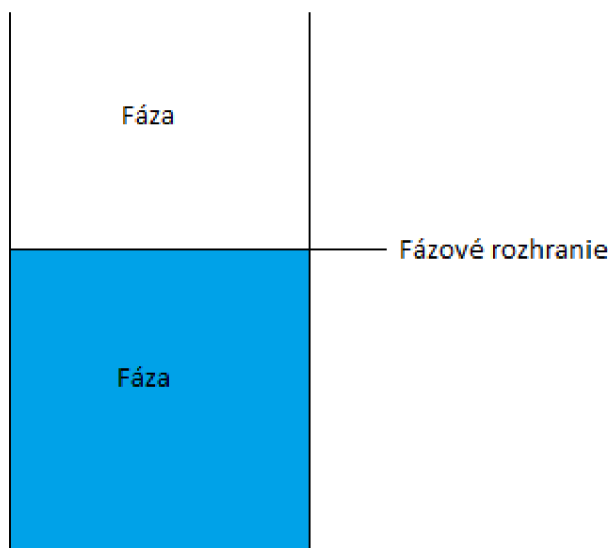
Výsledky ukázali, že pôsobenie plazmy na povrch uhlíkovej elektródy je veľmi závislé od výkonu argónovej plazmy.

Sheehan a kolektív sa vo svojej práci [38] zaoberali vplyvom predúpravy TiO_2 elektród pomocou mikrovlnnej plazmy. Tieto elektródy sa využívajú v solárnych článkoch. Elektródy boli zhotovené pomocou sieťotlače a pasta obsahovala 10 – 20 hmotnostných percent TiO_2 , následne boli vypálené pri teplote 450°C . Hrúbka vypálenej vrstvy bola $3\ \mu\text{m}$. Na výrobu mikrovlnnej plazmy bol použitý kyslík a generátor mal frekvenciu 2,45 GHz. Tlak v komore pred zapálením plazmy bol odčerpaný na 200 Pa. Následne bol do komory napustený kyslík a tlak stúpol na hodnotu 750 Pa čo bol pracovný tlak. Čas pôsobenia plazmy bol 15, 30 a 45 sekúnd. Výkon mikrovlnnej plazmy bol nastavený na 1,2 kW a prítok kyslíku do komory bol $100\ \text{cm}^3/\text{min}$.

Všetky vzorky ktoré boli vystavené pôsobeniu plazmy boli porovnané s neoplazmovanými vzorkami. Pri pôsobení mikrovlnnej plazmy na vzorky po dobu 15 sekúnd vzrástla efektívnosť prevodu energie o 13,4%, pri 30 sekundách nárast bol o 22,8% a pri 45 sekundách 20,2%.

4 Meranie kontaktného uhla

Základné pojmy ktoré sa vyskytujú pri popise kontaktného uhla sú fáza, fázové rozhranie, povrchové napätie, medzifázové napätie. Fáza je prostredie s rovnakými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, napríklad voda. Ďalším výrazom je fázové rozhranie. Je to miesto kde sa skokovo menia vlastnosti systému napríklad voda a vzduch. Plocha fázového rozhrania závisí od podielu molekúl umiestnených vo fázovom rozhraní. [39]



Obr. 14 Fázové rozhranie medzi tekutinou a vzduchom

Povrchové napätie je definované ako dotyčnicová sila ktorá pôsobí v smere povrchu na jednotku dĺžky. Jednotkou povrchového napätia je Nm^{-1} . Povrchové napätie s teplotou klesá. [40]

Medzifázové napätie charakterizuje rozhrania dvoch objemových fáz. S medzifázovou energiou súvisí aj kontaktný uhol, pomocou ktorého sa stanovuje zmäčavosť. [40]

Pri vzájomnom pôsobení medzi kvapalinou a pevným telesom vzniká kontaktný uhol. Pri styku kvapaliny s povrchom pevnej látky sa kvapalina snaží vytvoriť tvar, ktorý má čo najmenšiu povrchovú energiu. Poznáme dva druhy kontaktných uhlov: statický – systém je v klude, dynamický – systém je v pohybe. [40,41]

Ak kvapka dopadne na ideálny homogénny povrch popisujeme kontaktný uhol pomocou Youngovej rovnice:

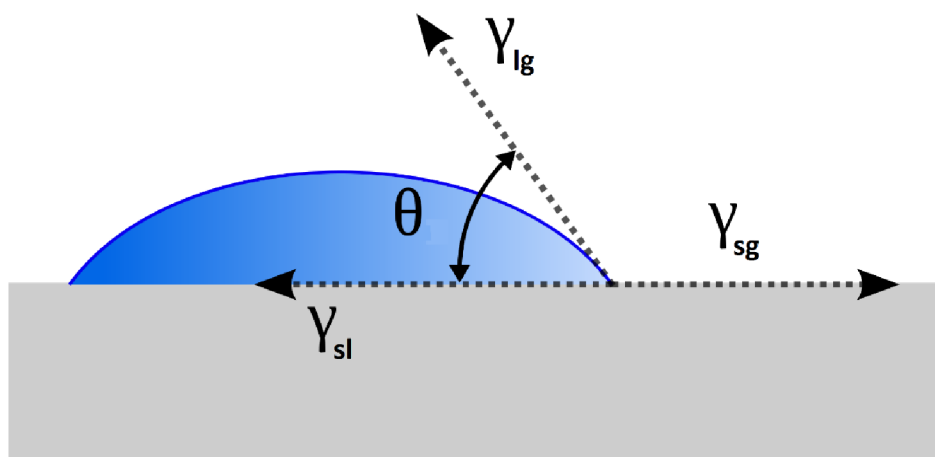
$$\gamma_{sg} = \gamma_{st} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (4.1)$$

Kde γ_{sg} je fázové rozhranie medzi plynnou a pevnou látkou, γ_{st} je fázové rozhranie medzi pevnou látkou a kvapalinou a γ_{lg} je fázové rozhranie medzi kvapalinou a plynnou látkou (Obr. 15). [41]

Pri dopade kvapky na reálny povrch ktorý je heterogénny popisujeme kontaktný uhol pomocou Wenzelovej rovnice:

$$\gamma_{lg} \cdot \cos\theta_w = r \cdot (\gamma_{sg} - \gamma_{st}) \quad (4.2)$$

Kde r je drsnosť povrchu a θ_w je kontaktný uhol. Wenzelova rovnica pri výpočte zahrňuje nerovnosti povrchu ktoré spôsobujú jeho drsnosť. [42]



Obr. 15 Kontaktný uhol s vyznačenými fázami podľa [43]

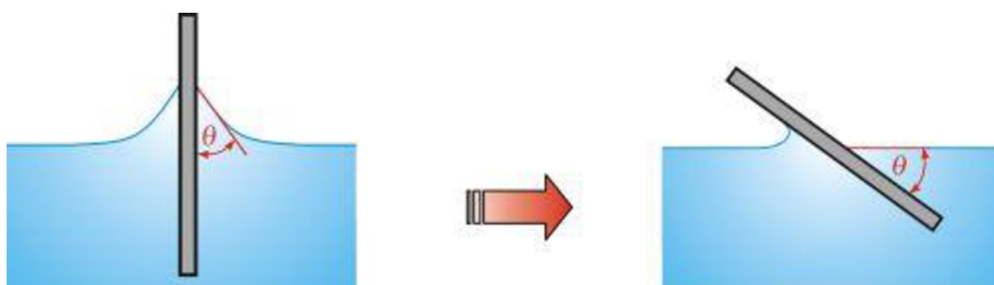
Pri neideálnych heterogénnych povrchoch sa kvapalina dostáva do metastabilných stavov kde kontaktný uhol vpravo a vľavo nemajú rovnakú hodnotu a vzniká hysterezia uhlov. [41]

4.1 Metódy merania kontaktného uhla

Kontaktný uhol môžeme určiť pomocou priamych goniometrických meraní alebo nepriamymi tenziometrickými metódami alebo postupmi merania založených na geometrickej analýze meniskusu. Presnosť merania je obmedzená iba reprodukovateľnosťou meraného povrchu a kvalitou použitých prístrojov (v súčasnosti sa dosahuje presnosť 0,56%). [41,44]

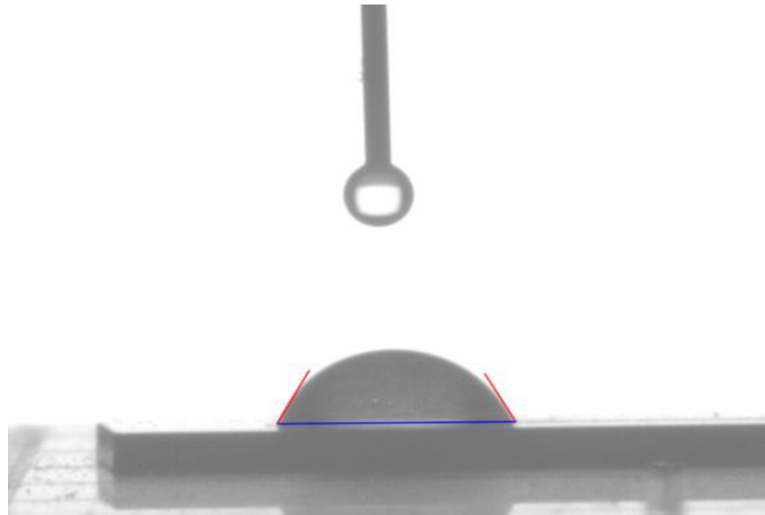
4.1.1 Priame metódy merania kontaktného uhla

Meranie na nakláňajúcej sa doštičke je najstaršia metóda. Najčastejšie sa používa na meranie uhlov menších než 10° . Dokonale čistá doštička zo skúmaného materiálu je ponorená do kvapaliny (povrch nesmie byť znečistený) a nakláňaná pokiaľ sa na jednej strane nevytvorí rovina (Obr. 16). Uhol, ktorý doštička zvierá s hladinou je kontaktný uhol daného materiálu. [44]



Obr. 16 Meranie na nakláňajúcej sa doštičke [44]

Tangentová metóda určuje uhol priamo z profilu kvapiek alebo bublín, ktoré sa nachádzajú na skúmanom materiále. Kontaktný uhol sa určuje pomocou tangenty uhla, ktorý zvierá kvapalina s povrchom (Obr. 17). Presnosť tohto merania sa pohybuje v rozmedzí $\pm 1,11\%$. Nepresnosti najviac vznikajú pri uhloch menších ako 10° a väčších ako 160° . [41]

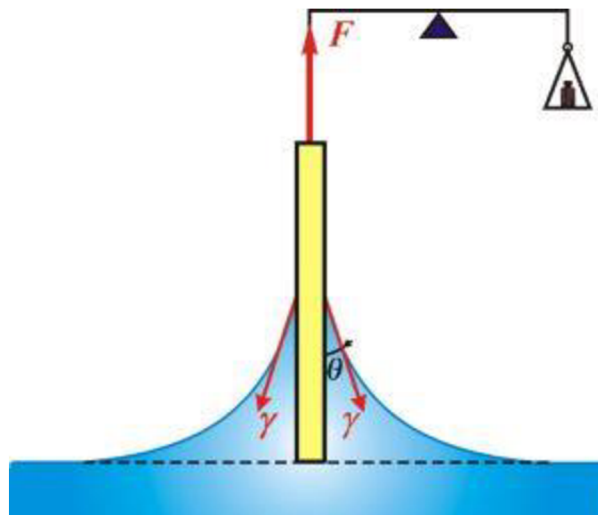


Obr. 17 Tangentová metóda merania kontaktného uhla

4.1.2 Nepriame metódy merania kontaktného uhla

Kapilárna elevácia na zvislej doštičke funguje na princípe merania výšky ponorenej doštičky do kvapaliny. Po ponorení sa na ňom vytvorí meniskus ktorého výšku zmeriame. Pre určenie kontaktného uhla je potrebné vedieť hodnoty povrchového alebo medzifázového napätia kvapaliny. [45]

Wilhelmyho metóda je statická metóda ktorá je založená na princípe merania sily, ktorú je treba na vyváženie rovnej zvislej doštičky ponorenej do kvapaliny. Na povrchu doštičky sa z oboch strán vytvoria menisky a ich tvar a výška do ktorej vystúpili sa určuje pomocou Laplaceovej rovnice. Pre stanovenie kontaktného uhlu musíme poznať medzifázové napätie. Meraním na postupujúcom rozhraní sa hladina pomaly dvíha až kým nenastane kontakt hladiny zo spodným okrajom doštičky. Pri ustupujúcom rozhraní sa doštička ponorí do určitej hĺbky a vytiahne sa do východzej polohy. [41,46]



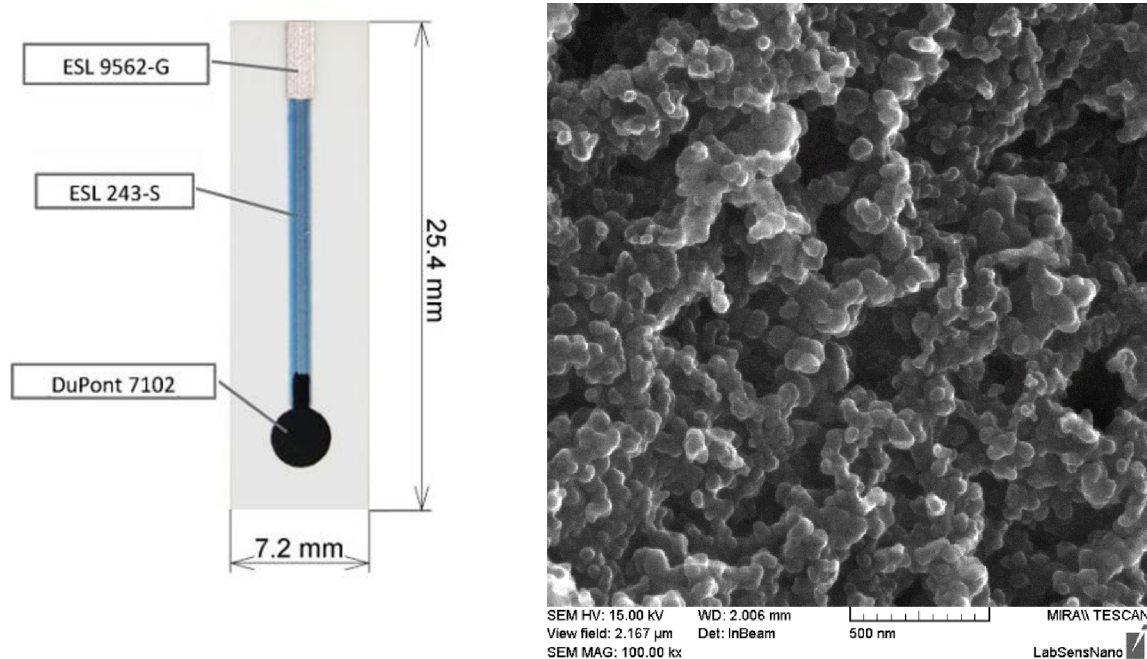
Obr. 18 Wilhelmyho metóda [46]

5 Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti bolo zistiť, aká zmena správania nastane na uhlíkovej pracovnej elektróde po vystavení pôsobeniu plazmy pri jej rôznych nastaveniach.

5.1 Skúmaný systém

Použitá bola hrubovrstvová uhlíková pracovná elektróda ktorú je vidieť na Obr. 19. Nosný substrát je vyrobený z korundovej keramiky a jeho šírka je 7,2 mm a dĺžka 25,4 mm. Pracovná elektróda má priemer 3 mm a je vyrobená z pasty DuPont 7102 od firmy Du Pont (USA). Prívodný kontakt je vyrobený pastou ESL 9562-G, ochranná vrstva je z ESL 243-S a obidve pasty sú od firmy Electroscience (UK).



Obr. 19 Tlačená hrubovrstvová uhlíková elektróda podľa [47]a SEM snímok jej povrchu

5.2 Úprava pracovnej elektródy v plazme

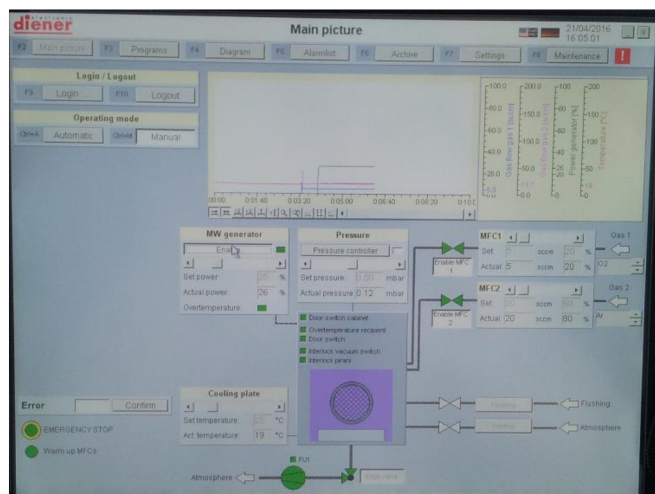
Úprava vzoriek v plazme bola uskutočnená v zariadení Resist stripper Diener electronic NANO plasma cleaner od firmy Diener electronic (Obr. 20). Toto zariadenie obsahovalo dotykový displej pomocou ktorého sa nastavoval prietok plynov, výkon plazmy a počiatkové odčerpávanie (Obr. 21).

K zariadeniu boli pripojené plyny argón a kyslík. Na meranie tlaku slúžil Piraniho vákuomer. Plazma bola generovaná pomocou magnetronu s frekvenciou 2,45 GHz a s maximálnym výkonom 600 W. Výkon sa mohol kontinuálne meniť v rozmedzí 0 až 100%. Maximálna dĺžka vzorky ktorú je možné vložiť do komory je 20,32 cm. [48,49]

Pri úprave senzora pomocou plazmy bol výkon nastavený na 150, 300, 450 a 600 W. Počiatkové odčerpávanie pracovnej komory bolo 10 Pa a pracovný tlak sa menil v rozmedzí 12 až 26 Pa. Plazma bola zapálená v zmesi argónu a kyslíka v dvoch pomeroch, 4:1 a 1:4. Prietok argónu bol 20 sccm a kyslíka 5 sccm pri 4:1 a pri 1:4 bol 5 sccm argónu a 20 sccm kyslíka. Plazma pôsobila na vzorky po dobu 5 a 15 minút.



Obr. 20 Resist stripper Diener electronic NANO Plasma cleaner

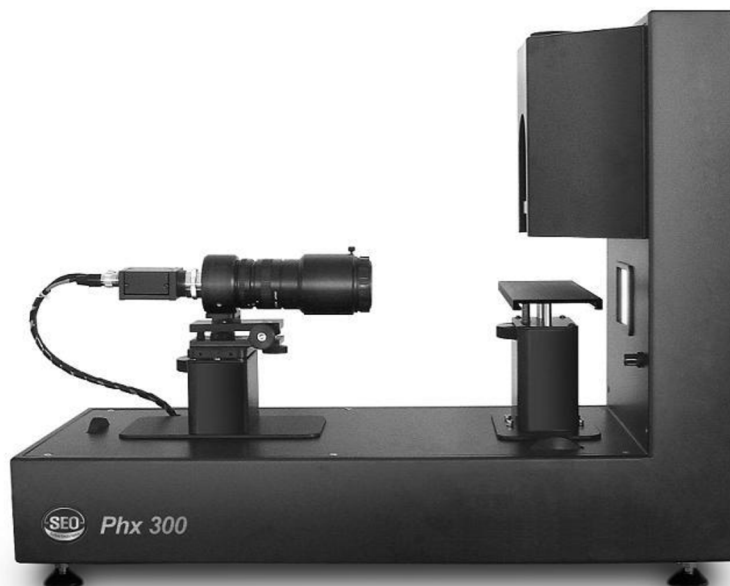


Obr. 21 Ovládací program

5.3 Kontaktný uhol a SEM snímky

SEM snímky boli zhotovené pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu MIRA II od firmy TESCAN (Česká Republika). Pre porovnanie boli vybrané snímky s výkonom zdroja 15 kV a so zväčšením 100000 krát.

Kontaktný uhol bol meraný na zariadení Phoenix 300 (Obr. 22) od firmy Surface Electro Optics (SEO) (Južná Kórea). Použitý software bol Surfaceware 8. Meracia metóda bola tangentová. Zariadenie dokáže merať uhly od 0 do 180° a výsledky ukladať do excelu spolu s obrázkami meraných vzoriek. Zdroj svetla boli biele LED diódy a ako použitá kvapalina bola demineralizovaná voda. Veľkosť použitej kvapky bola 1000 µl. [50]



Obr. 22 SEO Phoenix 300 [50]

5.4 Elektrochemické merania

Meranie bolo uskutočnené v trojelektrodovom usporiadaní (vid' Obr. 23). K pracovnej uhlíkovej tlačenej elektróde boli použité klasická pomocná a referenčná elektróda, aby boli výsledky čo najmenej ovplyvnené chybami, ktoré vznikajú pri použití hrubovrstvových senzorov. Pomocná elektróda bola platínová a referenčná argentschloridová. Použitý potenciostat bol Autolab PG STAT204 so softvérom NOVA vo verzii 1.11.2.



Obr. 23 Trojelektrodové usporiadanie použité pri meraní

5.4.1 Použité roztoky

Základný roztok na zmeranie takzvaných základných kriviek bol roztok chloridu draselného s koncentráciou 0,1 mol/l. Druhý bol roztok ferrokyanidu draselného a ferrikyanidu draselného s koncentraciami 2,5 mmol/l v 0,1 mol/l KCl. Ferro ferrikyanid draselný bol zvolený z dôvodu, že tvorí oxidačno-redukčný pár, a preto je vhodný k charakterizácii elektród. Objem všetkých roztokov pri meraní bol 10 ml a mali izbovú teplotu.

5.4.2 Parametre cyklickej voltampérometrie

V základnom roztoku KCl bol potenciál nastavený v rozsahu od -1 do +1 V. Polarizačná rýchlosť bola 50 mV/s. Tento cyklus sa opakoval desaťkrát a medzi každým cyklom bol rozdiel 5 sekúnd z dôvodu ustálenia meraného roztoku.

Pri meraniach vo ferro-ferrikyanide draselnom bol potenciálový rozsah a časový rozdiel medzi cyklami rovnaký a polarizačná rýchlosť bola 500, 400, 300, 200, 100, 50, 25, 10, 5 mV/s. Pre každú polarizačnú rýchlosť bol zaznamenaný iba jeden cyklus.

6 Výsledky a diskusia

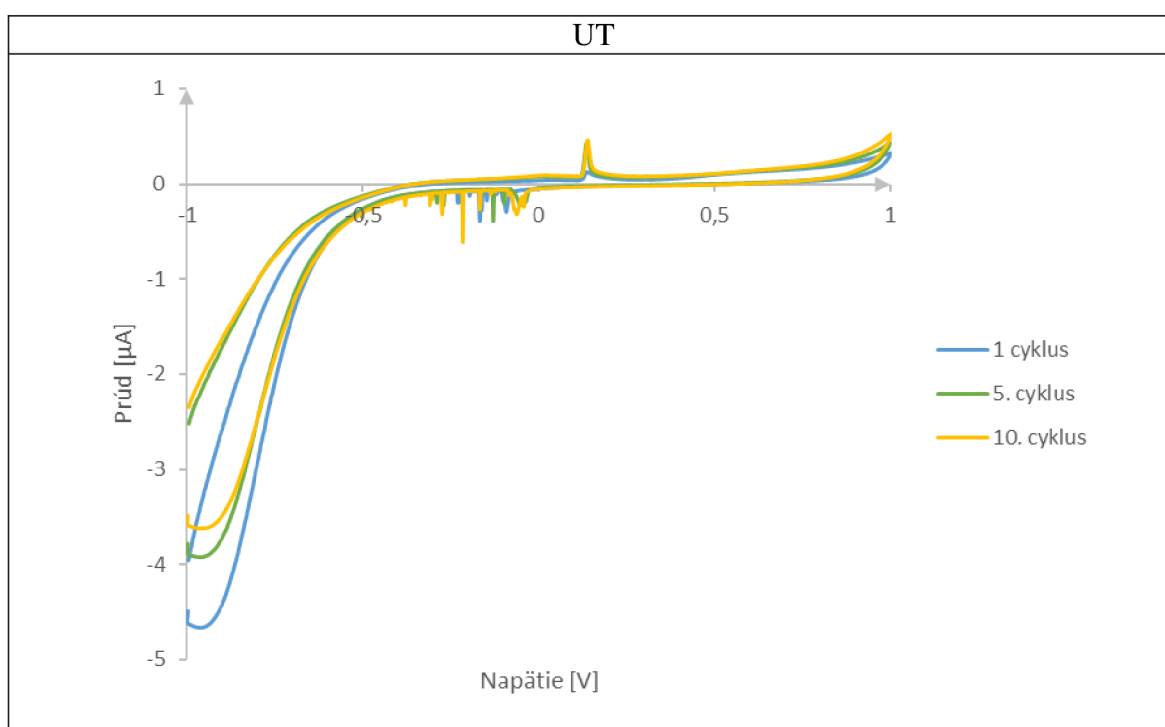
Tlačená uhlíková elektróda (UT) bola za rôznych podmienok upravená v plazme (PT). Modifikácia elektród prebiehala v plazme vytvorenej pomocou zmesi plynov argónu a kyslíka v pomere 4:1 a 1:4. Vzorky boli vystavené plazme po dobu 5 a 15 minút pri štyroch rôznych výkonoch, 150, 300, 450 a 600 W. Pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM), cyklickej voltampérometrie a meraním kontaktného uhla bol preštudovaný vplyv tejto predúpravy na správanie danej elektródy.

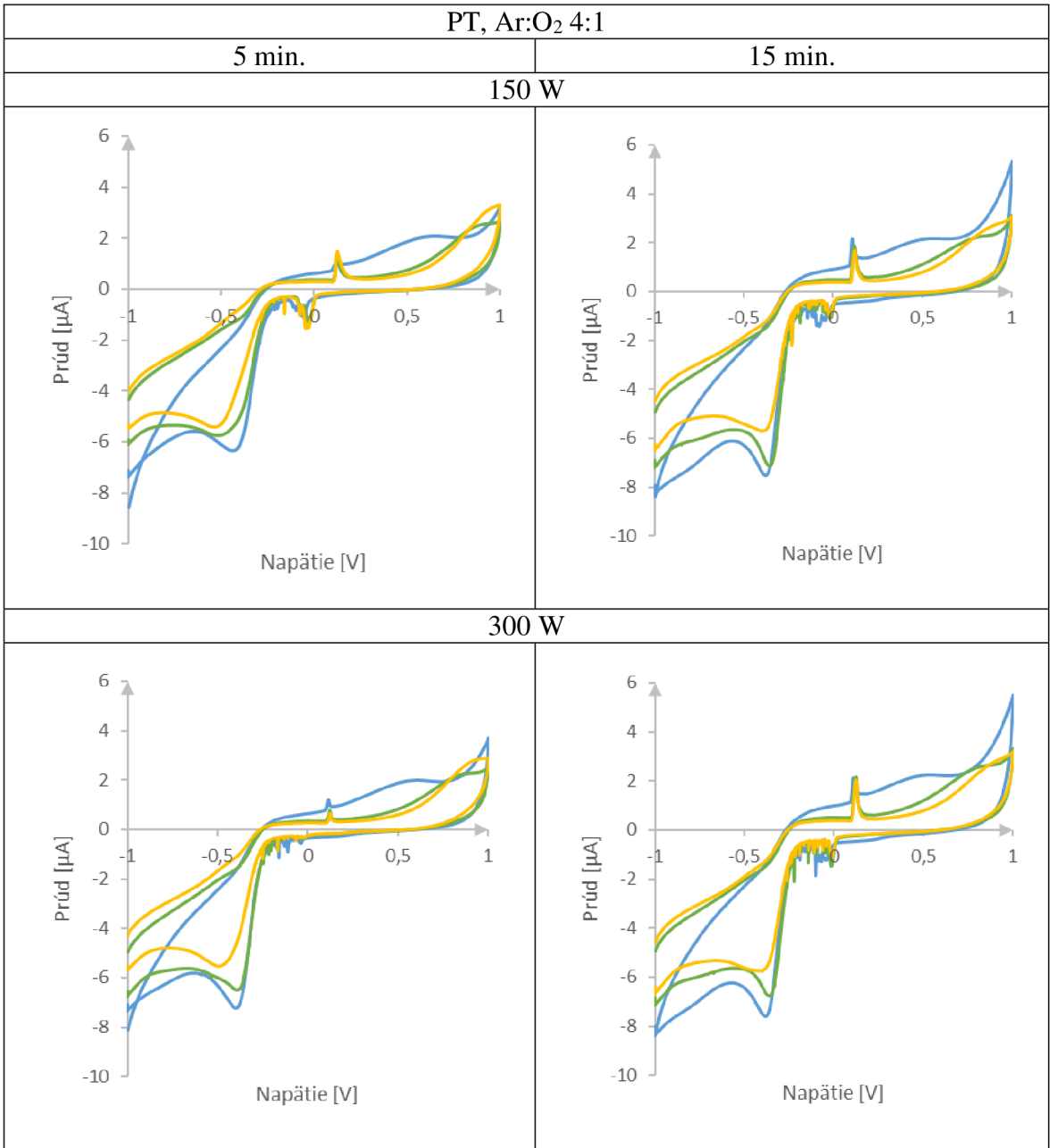
6.1.1 Správanie sa uhlíkovej elektródy v základnom roztoku chloridu draselného

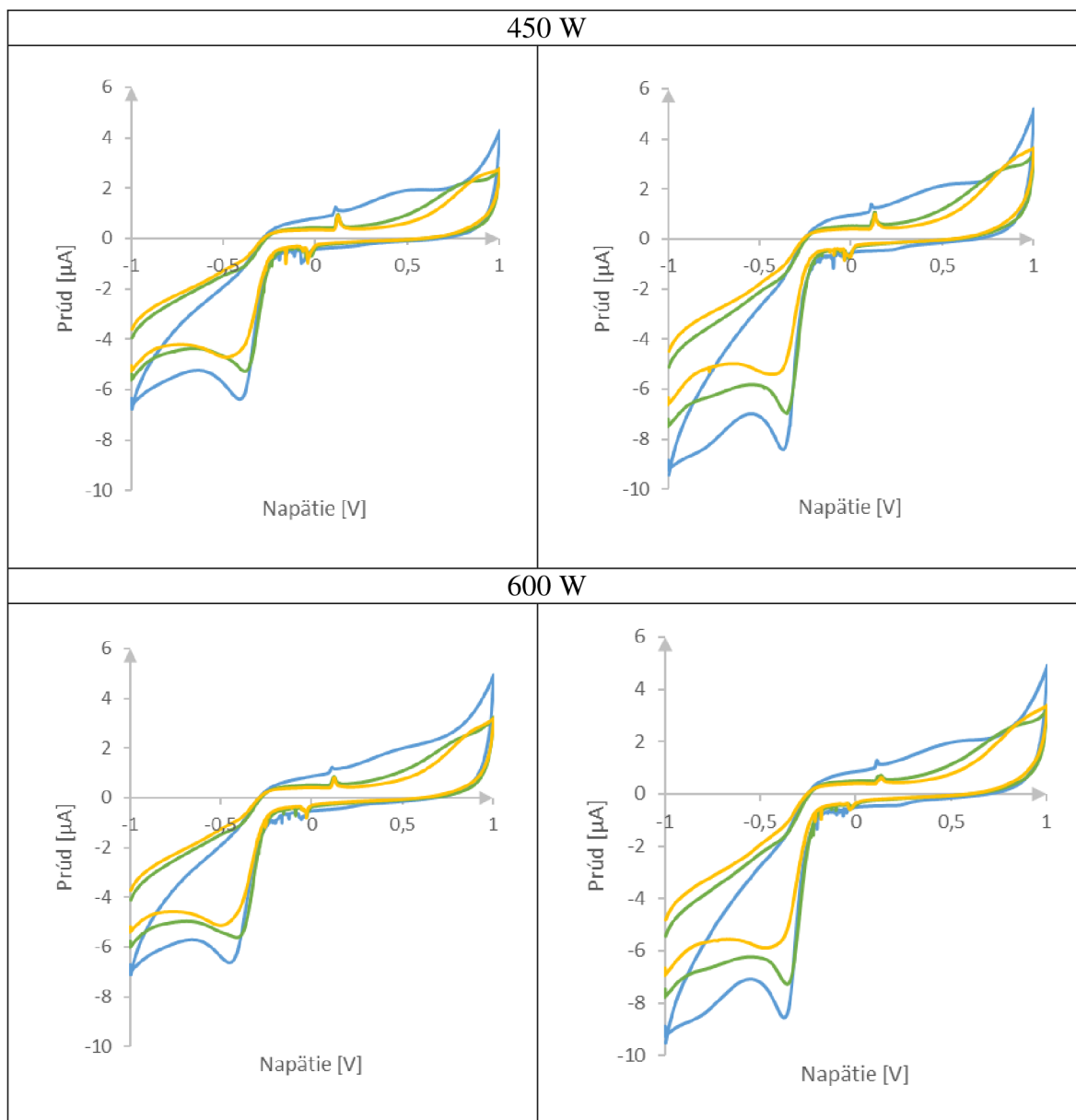
Všetky tlačené pracovné uhlíkové elektródy boli aktivované v základnom roztoku KCl o koncentrácii 0,1 mol/l, kde boli desaťkrát cyklované. Vybrané výsledky sú uvedené v Tab. 2 a Tab. 3. Pre prehľadnosť bol do súhrnu vybraný vždy prvý, piaty a desiaty cyklus.

Pri porovnaní nemodifikovanej elektródy a elektród modifikovaných v plazme pri pomere plynov Ar:O₂ 4:1 (**Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.**) je vidno, že ôsobením plazmy na uhlíkovú pracovnú elektródu sa niekoľko násobne zvýšila jej prúdová odozva. Ďalej je vidno, že sa do elektrochemickej reakcie zapájajú aj pojivové zložky pasty, ktoré tam zostali po výpale. Z tohto dôvodu sa v cyklických voltampérogramoch objavujú píky navyše. Vplyv plazmatickej predúpravy elektród na prítomnosť týchto píkov pri meraní v základnom roztoku sa líšil v závislosti od nastavení jej parametrov. U elektródy, ktorá bola upravená pri 150 W a čase 5 minút bola odozva týchto píkov zväčšená, u elektródy upravenej pri 15 minútach bola zmenšená. U elektród predupravených pri 300 W to bolo presne opačne, teda elektródy upravené 5 minútami vykazovali menšiu odozvu píkov navyše a elektróda upravená 15 minútami mala tieto píky vyššie. Od výkonu 450 W boli tieto píky minimalizované bez rozdielu času pôsobenia plazmy.

Tab. 2 Prehľad cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku chloridu draselného na neupravenej (UT) uhlíkovej pracovnej elektróde a uhlíkových pracovných elektródach upravených v plazme (PT) pri čase 5 a 15 minút, rôznych výkonov s pomerom plynov Ar:O₂ 4:1

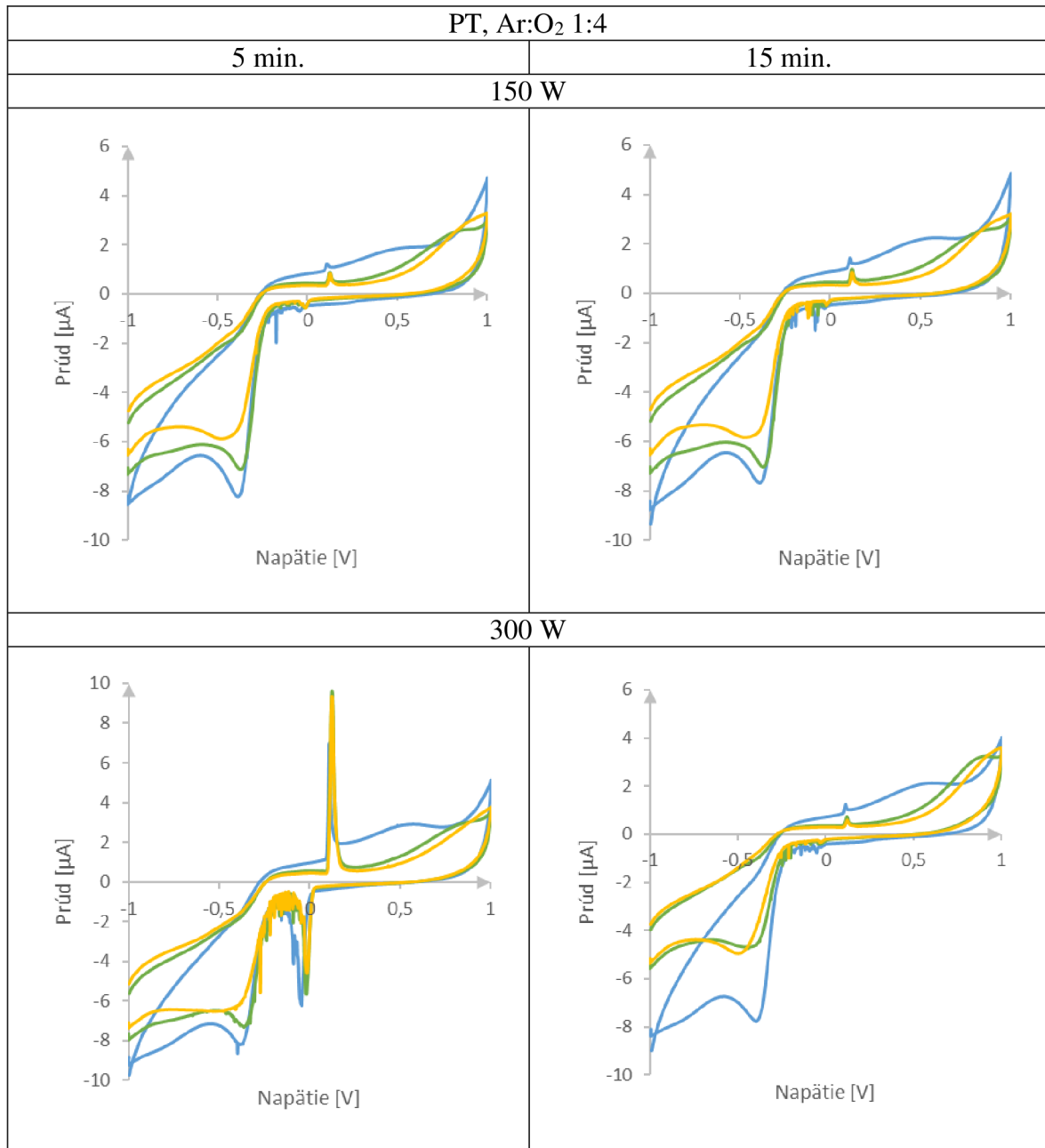


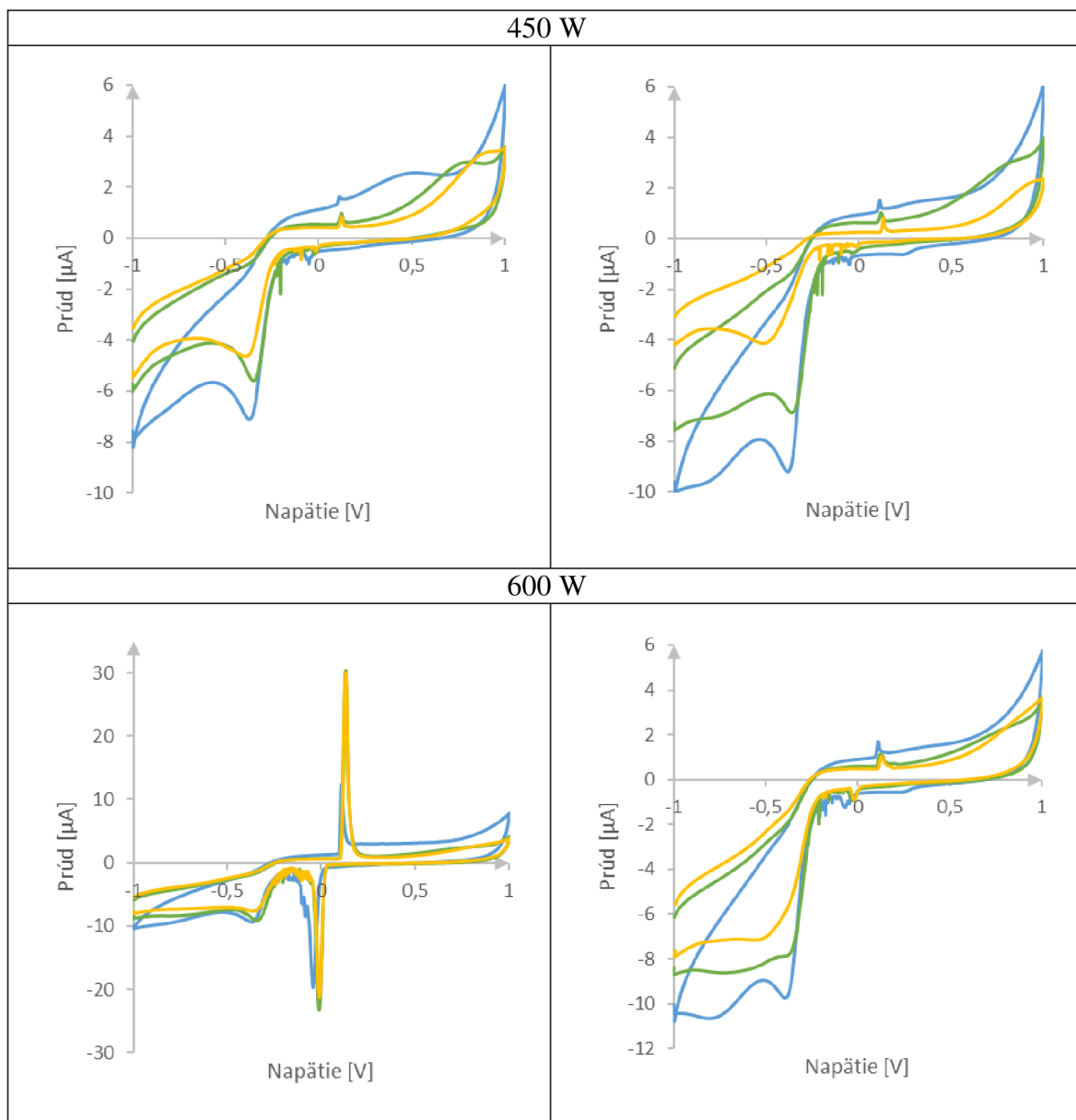




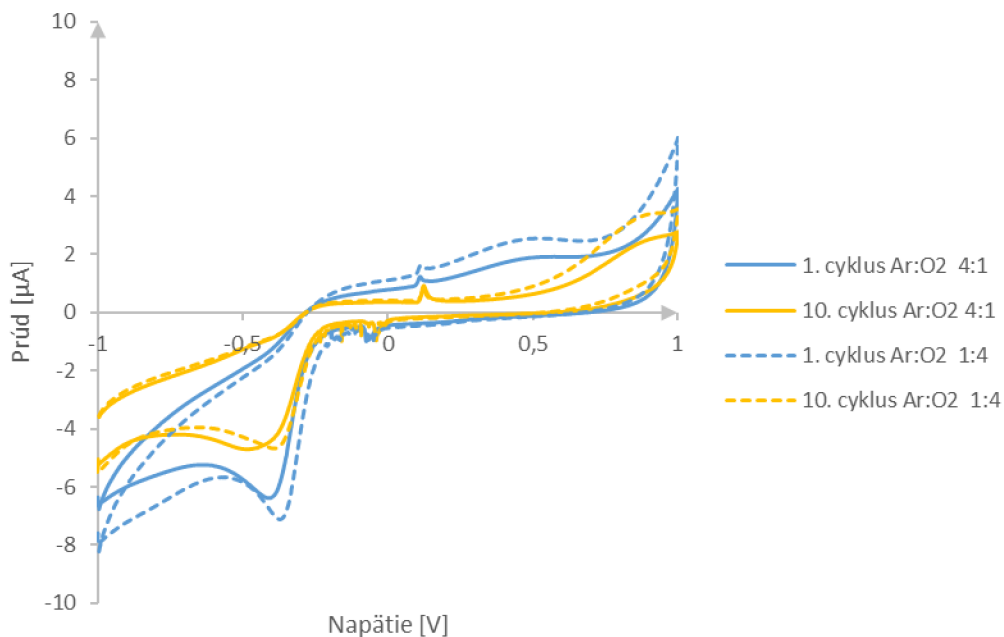
Pri zmene pomerov plynov Ar:O₂ na 1:4 došlo takisto k zlepšeniu prúdovej odozvy u predupravených elektród a pri cyklických voltampérogramoch nameraných na týchto elektródach sa opäť objavujú píky navyše (Tab. 3). Na elektródach oplazmovaných s výkonom 300 W a 600 W pri čase 5 minút nastalo veľké zvýraznenie píkov, ktoré bežne spôsobuje pojivová zložka pasty. Tento jav môže byť napríklad následkom ďalšej kontaminácie povrchu elektródy, ktorá vznikla už pri výrobe elektród a nebola viditeľná voľným okom. Bolo pozorované, že túto neznámu chybu mali elektródy odlámané z rovnakého plata. Takéto píky navyše sa objavili aj pri niektorých neoplazmovaných elektródach, ale pri nich neboli také výrazné. Plazma tento jav ešte viac zvýraznila.

Tab. 3 Prehľad cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku chloridu draselného na neupravenej (UT) uhlíkovej pracovnej elektróde a uhlíkových pracovných elektródach upravených v plazme (PT) pri čase 5 a 15 minút, rôznych výkonov s pomerom plynov Ar:O₂ 1:4

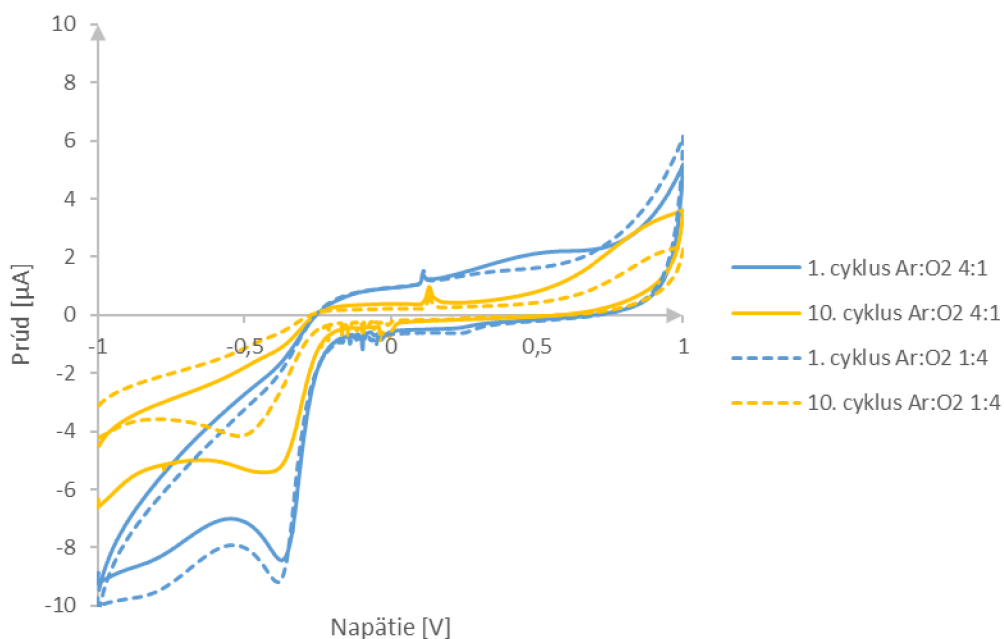




Pre vzájomné porovnanie základných kriviek nameraných na elektródach upravených pri dvoch rôznych pomeroch plynov a časov pôsobení plazmy 5 a 15 minút bol zvolený výkon plazmy 450 W. Boli porovnané vždy prvý a desiaty cyklus. Lepšiu prúdovú odozvu pri čase 5 minút (Obr. 24) má elektróda modifikovaná pri pomere plynov Ar:O₂ 1:4. Pri desiatom cykle má elektróda predupravená pri oboch pomeroch plynov podobnú hodnotu prúdu, ale od napätia okolo 0,2 V začala prúdová odozva elektródy s pomerom plynov Ar:O₂ 1:4 stúpať. Pri čase úpravy 15 minút (Obr. 25) a desiatom cykle má lepšiu odozvu elektróda modifikovaná pri pomere Ar:O₂ 4:1. Prvý cyklus sa výrazne nelíši pri oboch pomeroch plynov a oboch časoch.



Obr. 24 Porovnanie základných kriviek nameraných v 0,1M KCl na elektródach upravených pri dvoch rôznych pomeroch plynov Ar:O₂ 4:1 a 1:4 pri čase 5 minút



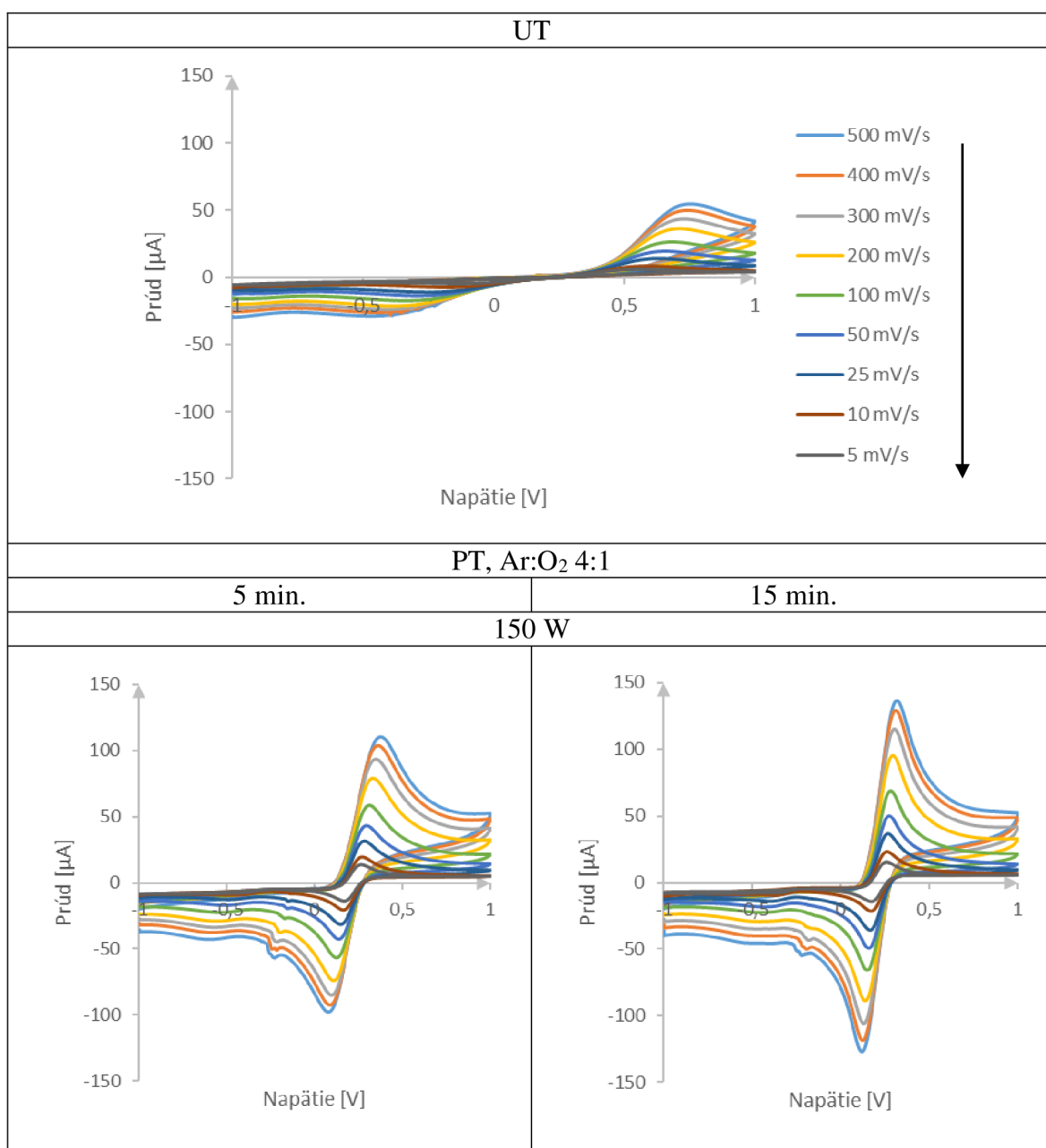
Obr. 25 Porovnanie základných kriviek nameraných v 0,1M KCl na elektródach upravených pri dvoch rôznych pomeroch plynov Ar:O₂ 4:1 a 1:4 pri čase 15 minút

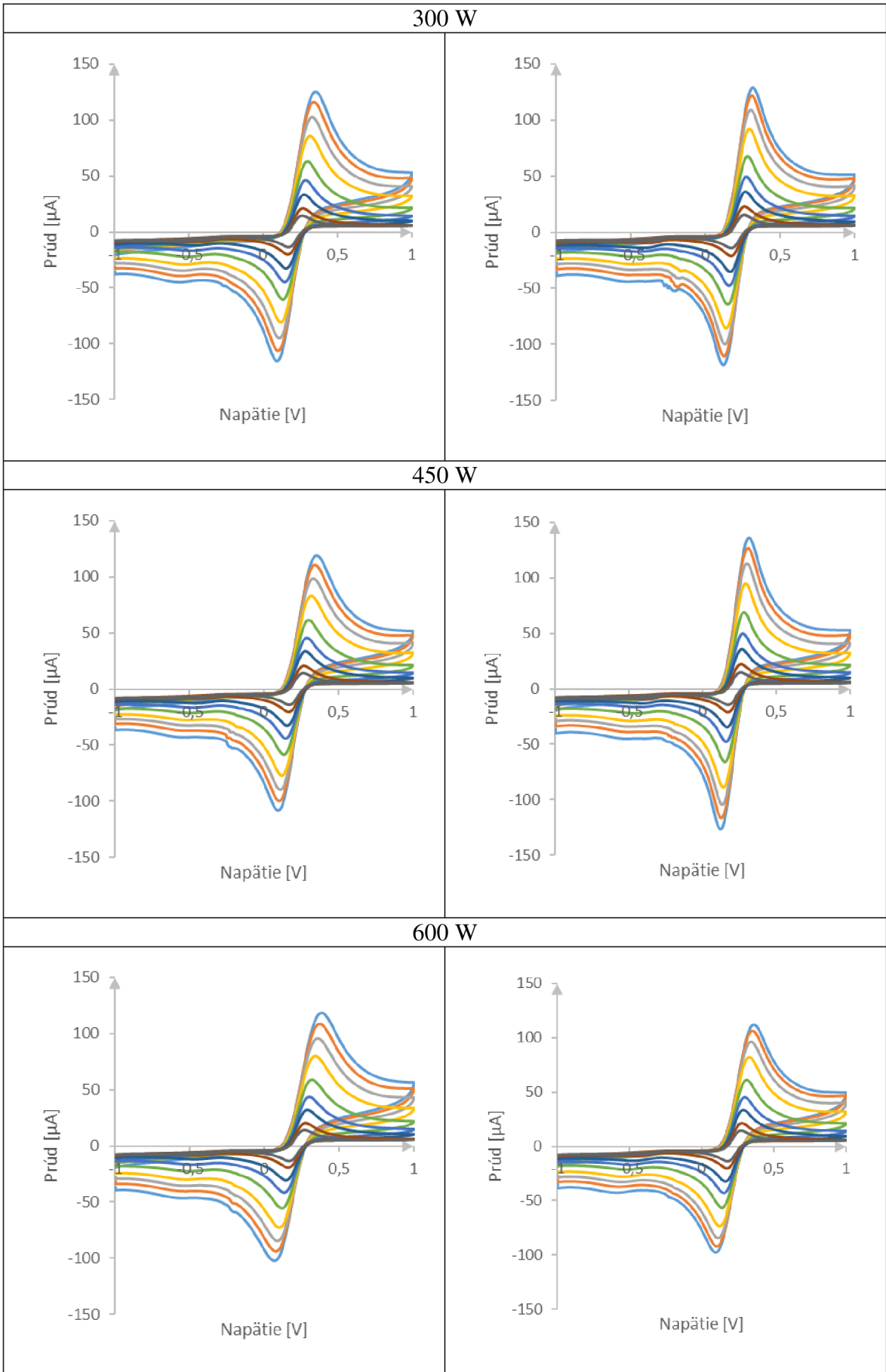
6.1.2 Správanie sa uhlíkovej elektródy v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného

Po aktivácii elektród v základnom roztoku chloridu draselného o koncentrácii 0,1 mol/l boli ďalej vykonané merania v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného o koncentrácii 2,5 mmol/l v roztoku chloridu draselného o koncentrácii 0,1 mol/l. Meranie bolo vykonávané pro rôzne rýchlosti polarizácie v rozsahu 5-500 mV/s. Súhrn cyklických voltampérogramov nameraných na neupravenej (UT) a upravených (PT) elektródach pre

rôzne študované polarizačnej rýchlosti uvádza Tab. 4 a Tab. 5. Podobne ako v základnom roztoku, tak aj v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného predúprava elektrod plazmou niekoľko násobne zväčšila odozvu elektródy a minimalizovala vplyv pojivovej časti zložky pasty na výslednú odozvu. Pri porovnaní cyklických voltampérogramov získaných pri meraní na elektrodách predupravených pri pomere plynov Ar:O₂ 4:1 z hľadiska času predúpravy pri jednotlivých výkonoch a prúdovej odozvy má vo väčšine prípadov lepšiu odozvu elektróda s časom úpravy 15 minút (Tab. 4). Iba pri výkone 600 W má väčšiu odozvu elektróda s časom úpravy 5 minút. To mohlo byť spôsobené tým, že pri väčšom čase plazmatickej modifikácie sa spolu s pojivovou zložkou elektródy odstraňovali už aj častice uhlíka a tým klesla odozva.

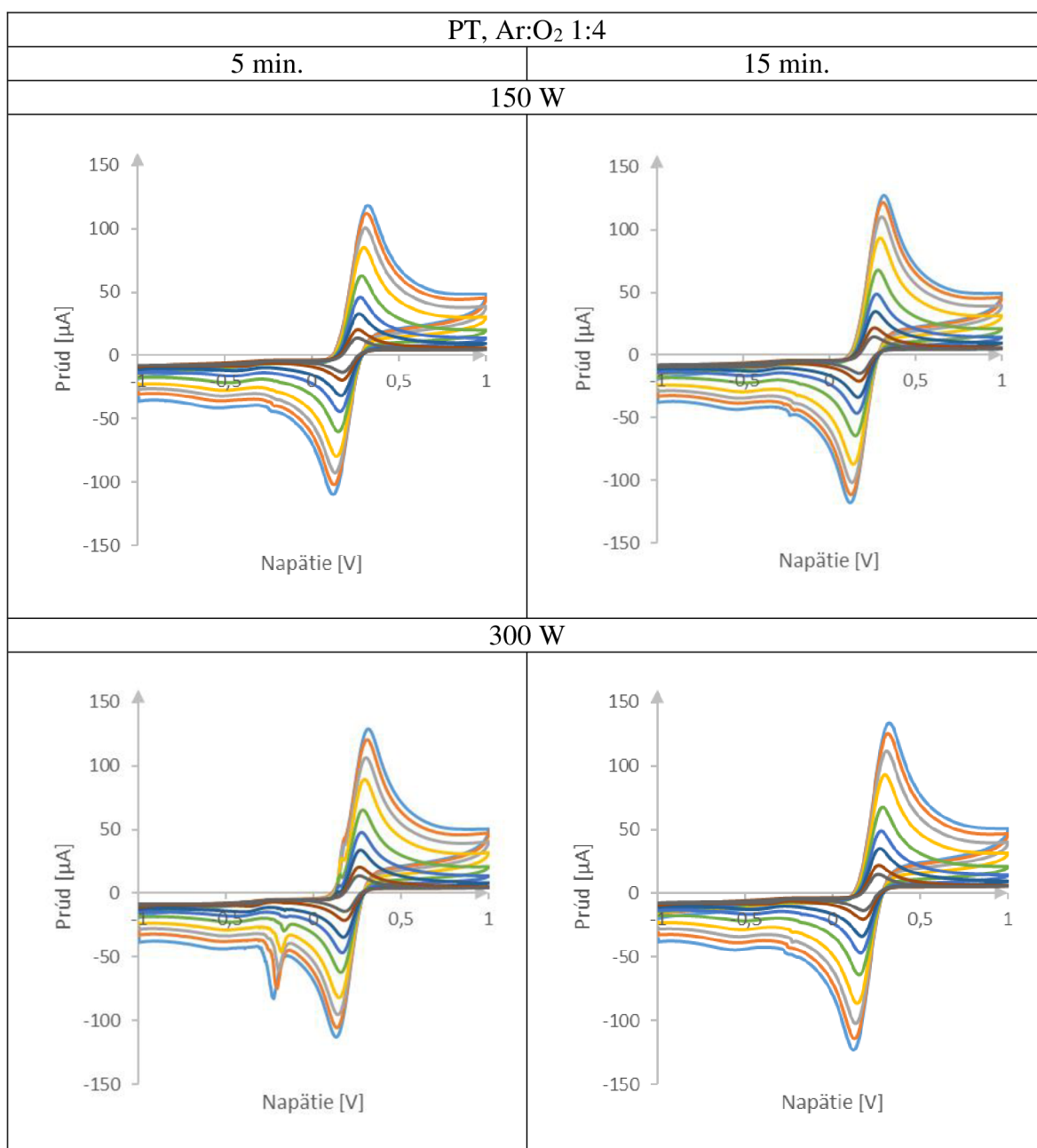
Tab. 4 Prehľad cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku ferro-ferrikyanidu draselného na neupravenej (UT) uhlíkovej pracovnej elektróde a uhlíkových pracovných elektrodách upravených v plazme (PT) pri čase 5 a 15 minút a rôznych výkonoch s pomerom plynov Ar:O₂ 4:1

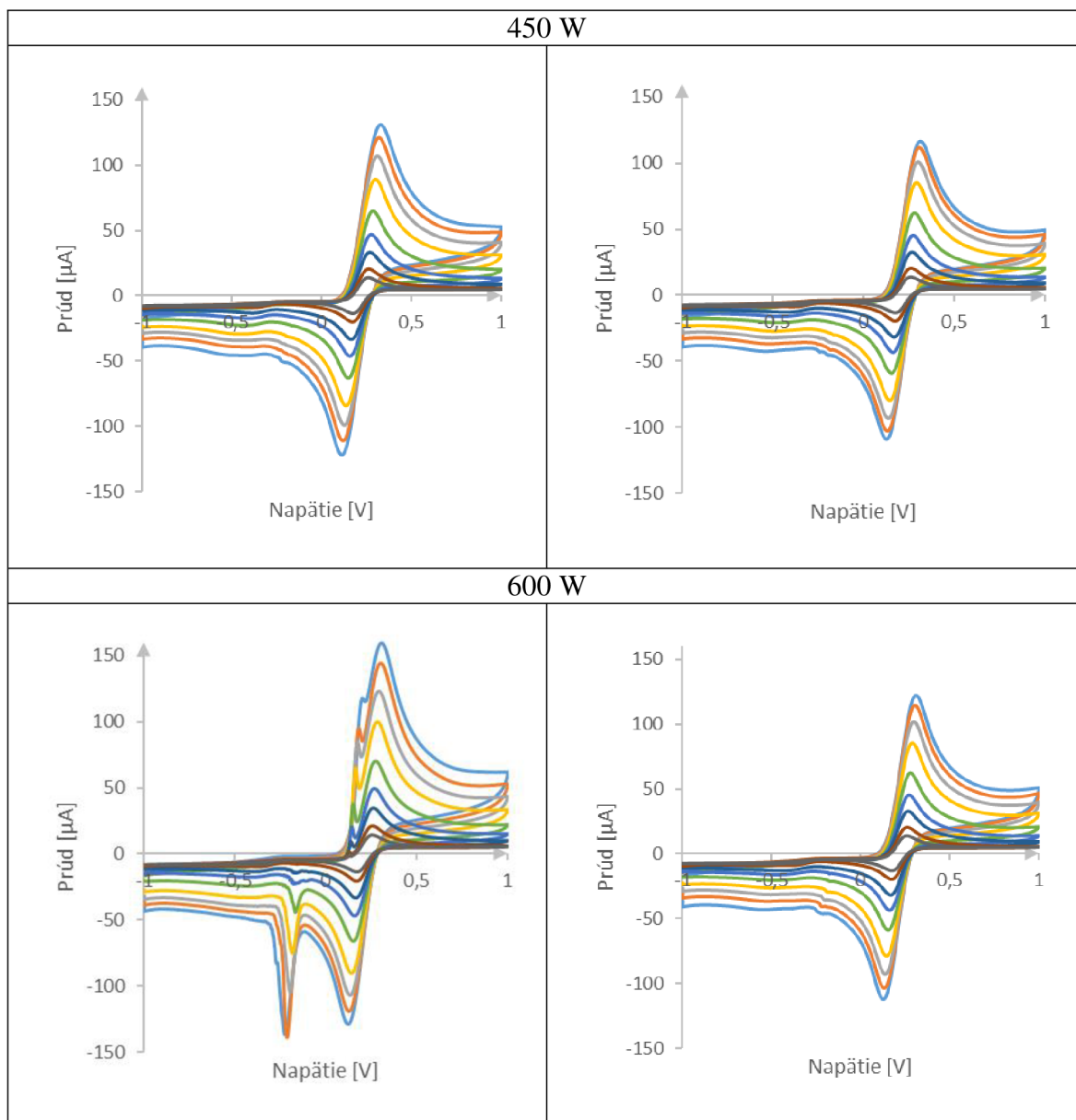




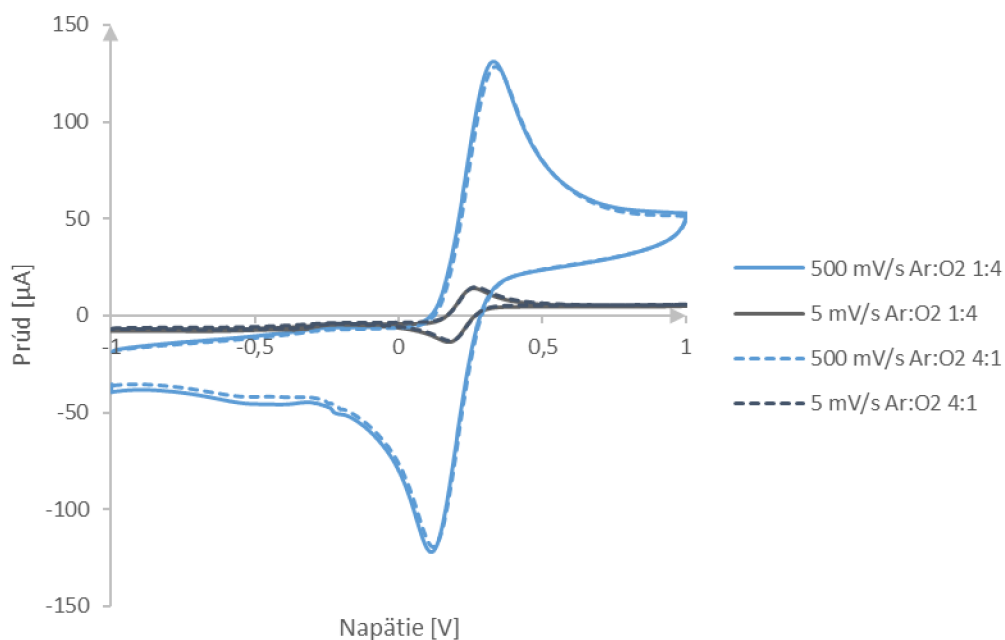
Pri porovnaní cyklických voltampérogramov získaných pri meraní na elektródach predupravených pri pomere plynov Ar:O₂ 1:4 sú prúdové odozvy elektród upravených pri 150 W a 300 W podobné pre 5 aj 15 minút. V prípade výkonov 450 W a 600 W s časom pôsobenia 15 minút začína odozva elektród klesať. Tento pokles je spôsobený pravdepodobne tým, že plazma s vyšším obsahom kyslíku rýchlejšie odleptáva z povrchu nielen pojivovú ale aj funkčnú zložku pasty. Pri elektródach modifikovaných 5 minút v plazme pri výkone 300 W a 600 W sú znova vidno výrazné píky navyše, ktoré sú spôsobené chybou vo výrobnom procese, tak ako to bolo u predchádzajúcich elektród.

Tab. 5 Prehľad cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku ferroferrikyanidu draselného na uhlíkových pracovných elektródach upravených v plazme (PT) pri čase 5 a 15 minút a rôznych výkonoch s pomerom plynov Ar:O₂ 1:4

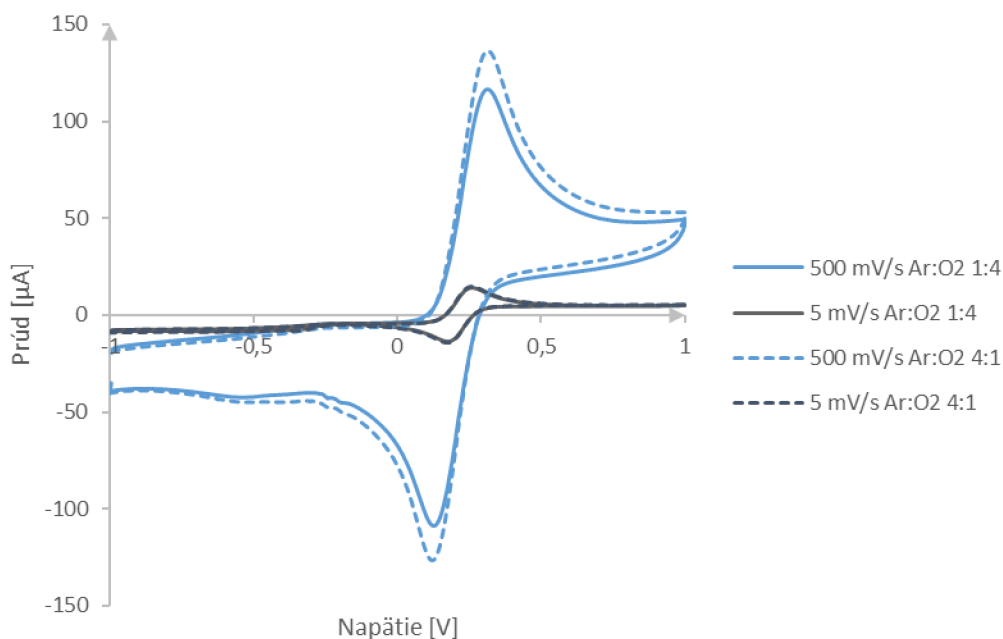




Pre celkove porovnanie cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku ferroferrikyanidu draselného na elektródach upravených pri dvoch rôznych pomeroch plynov a časov pôsobení plazmy 5 a 15 minút bol opäť zvolený výkon 450 W. Boli porovnané vždy voltampérogramy namerané pri rýchlosti polarizácie 5 a 500 mV/s. Na Obr. 26 môžeme vidieť, že priebehy pri najvyššej aj najnižšej polarizačnej rýchlosti sú totožné, a preto môžeme predpokladať rovnaké účinky pôsobenia plazmy pri použití oboch pomeroch plynov s časom 5 minút pri výkone 450 W. Obr. 27 ukazuje, že s časom úpravy 15 minút pri výkone 450 W dochádza k rôznym účinkom plazmy na povrch elektród pri použití rôznych pomeroch plynov a to sa prejavuje na výsledkoch pri meraní oboch polarizačných rýchlostí.



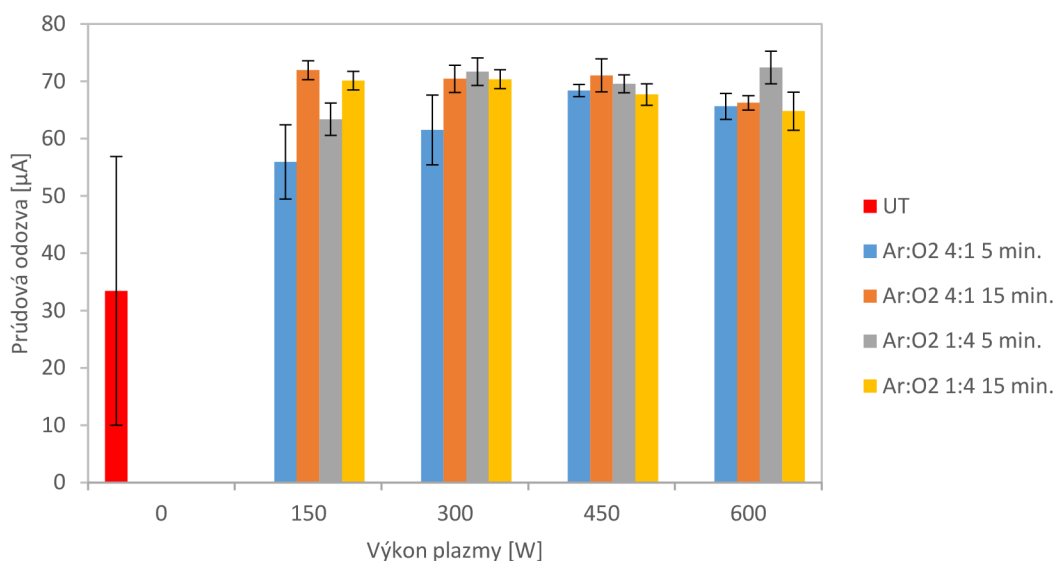
Obr. 26 Porovnanie cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku ferro-ferrikyjanidu draselného na elektródach upravených pri dvoch rôznych pomeroch plynov Ar:O₂ 4:1 a 1:4 pri čase 5 minút



Obr. 27 Porovnanie cyklických voltampérogramov nameraných v roztoku ferro-ferrikyjanidu draselného na elektródach upravených pri dvoch rôznych pomeroch plynov Ar:O₂ 4:1 a 1:4 pri čase 15 minút

Na Obr. 28 je porovnanie veľkosti prúdovej odozvy spolu s odchýlkou nameraných hodnôt určených pri polarizačnej rýchlosti 100 mV/s pre neupravenú a všetky upravené elektródy. Ak sa pozrieme na všetky typy modifikácií v porovnaní s nemodifikovanou elektródou je vidno, že plazmová úprava povrchu tlačenej uhlíkovej elektródy výrazne zlepšila odozvu a zmenšila odchýlku nameraných hodnôt. Z výsledkov ďalej plynie, že

najlepšia plazmatická modifikácia je s výkonom 450 W, pretože bez ohľadu na čas a pomer plynov boli medzi jednotlivými odozvami malé rozdiely a malá smerodajná odchýlka.



Obr. 28 Porovnanie veľkosti prúdovej odozvy spolu s odchýlkou nameraných hodnôt určených pri polarizačnej rýchlosti 100 mV/s pre neupravenú (UT) a všetky upravené (PT) elektródy

6.1.3 Posúdenie jednotlivých modifikácii elektród z hľadiska reverzibility systému

Reverzibilita je schopnosť skúmaného systému vrátiť sa do predchádzajúceho stavu. Jednou z prvých podmienok je pomer výšok prúdu oxidačného a redukčného píku I_{pa}/I_{pc} ktorý sa má rovnať 1. [29] Z tejto podmienky vyplýva, že veľkosť prúdov pri oxidácii a redukcii by mala byť rovnaká.

Pomery I_{pa}/I_{pc} stanovené pre elektródy študované v tejto práci sú uvedené v Tab. 6. Neupravená elektróda stanovenú podmienku nedosiahla v ani jednom prípade. Hodnoty I_{pa}/I_{pc} sa v jej prípade pohybovali v rozmedzia 1,54 až 2,02. U plazmaticky predupravených elektródach sa dosiahnuté výsledky významne zlepšili a hodnoty pomeru I_{pa}/I_{pc} sa pohybovali v rozmedzia 0,99 až 1,46.

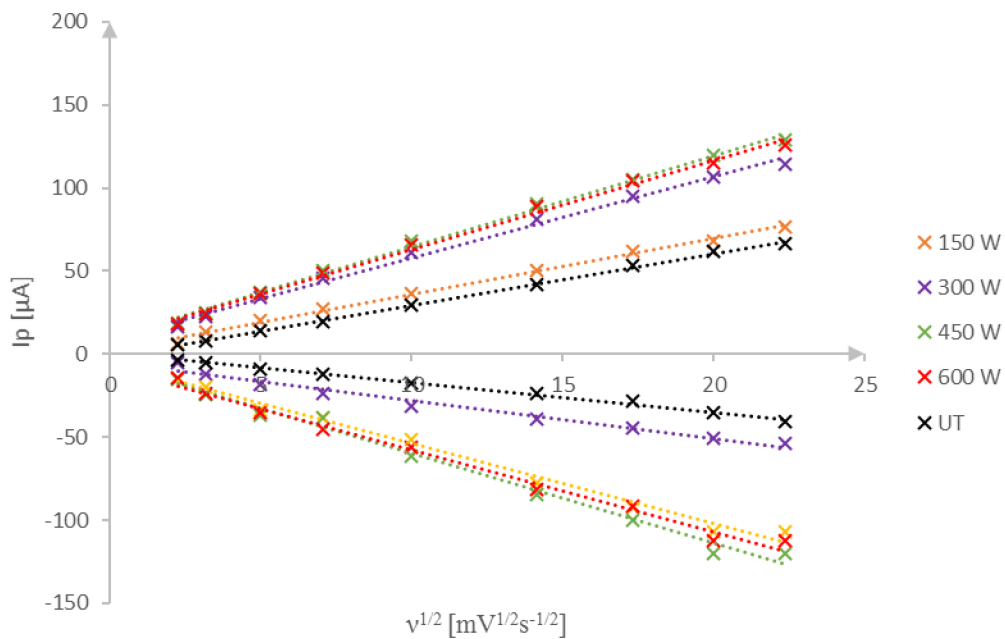
Tab. 6 Hodnoty pomeru I_{pa}/I_{pc} pre neupravenú elektródu a elektródy upravené v plazme pri výkonoch 150-600 W, pri časoch 5 a 15 minút pro pomer plynov Ar:O₂ 4:1 a 1:4 v závislosti na polarizačnej rýchlosti

150 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}
	-	-	-	-	-
5	1,95	1,23	1,15	1,25	1,22
10	1,72	1,02	1,02	1,02	1,01
25	1,54	1,01	1,03	1,03	1,02
50	1,65	1,35	1,32	1,34	1,29
100	1,74	1,02	1,30	1,32	1,27
200	1,86	1,07	1,13	1,26	1,33
300	2,02	1,08	1,16	1,06	1,31
400	1,99	1,11	1,16	1,01	1,26
500	1,95	1,14	1,13	1,05	1,18
300 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}	I_{pa}/I_{pc}
	-	-	-	-	-
5	1,95	1,16	1,13	1,24	1,07
10	1,72	1,13	1,02	1,03	1,02
25	1,54	1,01	1,00	1,04	0,99
50	1,65	1,22	1,27	1,16	1,24
100	1,74	1,21	1,37	1,05	1,33
200	1,86	1,05	1,39	1,07	1,31
300	2,02	1,04	1,21	1,06	1,26
400	1,99	1,05	1,17	1,07	1,22
500	1,95	1,07	1,11	1,29	1,10

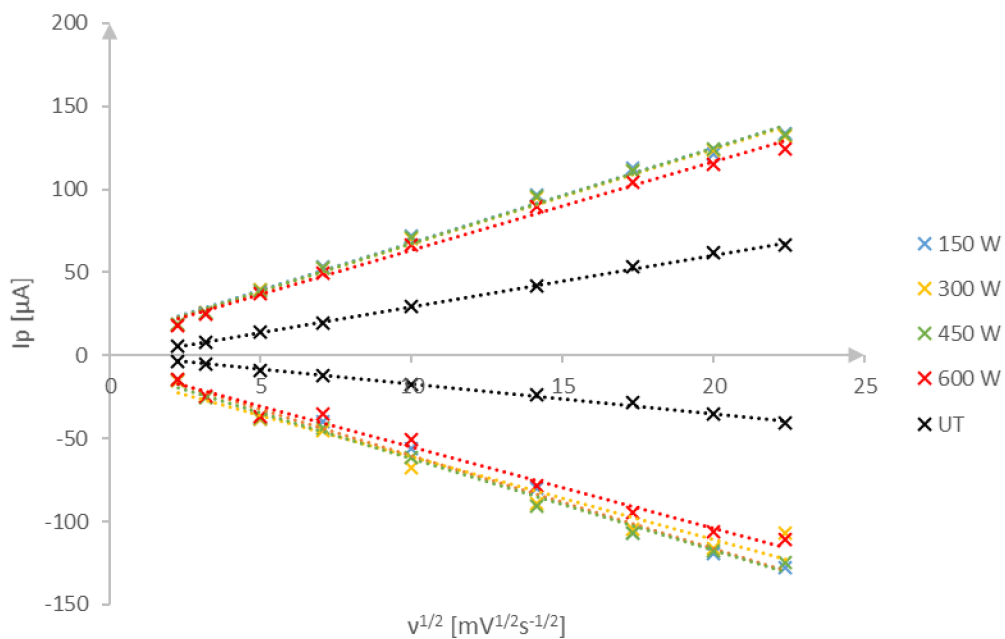
450 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
	-	-	-	-	-
5	1,95	1,23	1,23	1,28	1,19
10	1,72	1,01	1,01	1,01	1,00
25	1,54	1,01	1,01	1,03	1,00
50	1,65	1,31	1,28	1,21	1,29
100	1,74	1,12	1,27	1,16	1,31
200	1,86	1,07	1,30	1,05	1,15
300	2,02	1,06	1,19	1,04	1,25
400	1,99	1,14	1,14	1,06	1,21
500	1,95	1,07	1,03	1,07	1,33
600 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}	I _{pa} /I _{pc}
	-	-	-	-	-
5	1,95	1,29	1,14	1,33	1,13
10	1,72	1,01	1,01	1,02	1,00
25	1,54	1,04	1,00	1,02	1,00
50	1,65	1,08	1,37	1,46	1,33
100	1,74	1,17	1,26	1,35	1,31
200	1,86	1,09	1,28	1,15	1,19
300	2,02	1,15	1,34	1,11	1,16
400	1,99	1,13	1,33	1,09	1,19
500	1,95	1,13	1,15	1,13	1,20

Druhou podmienkou pre reverzibilný systém je, že prúd I_p bude priamo úmerný odmocnине rýchlosti polarizácie.

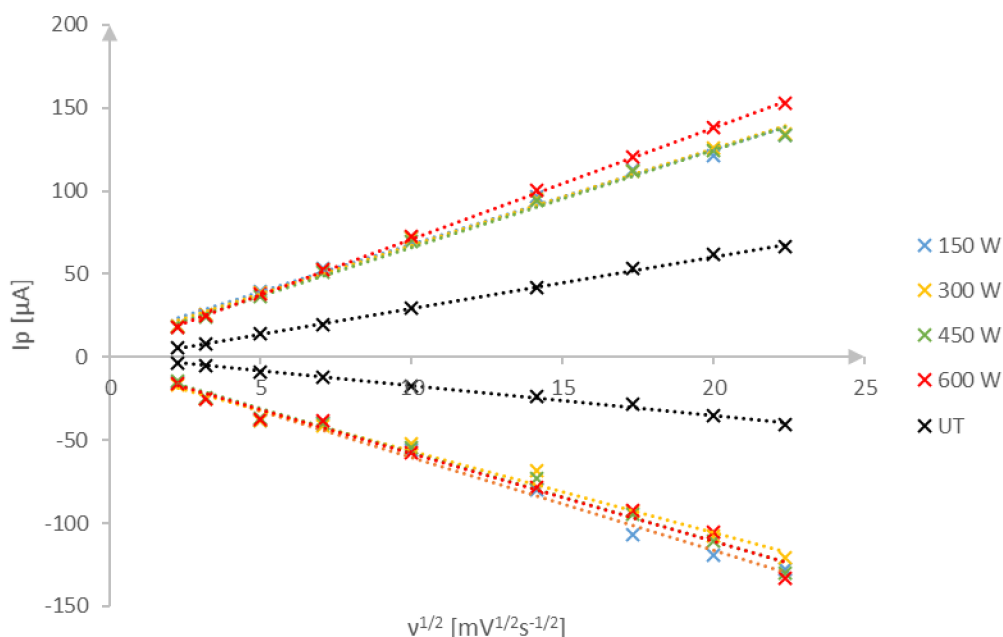
Z Obr. 29, Obr. 30, Obr. 31 a Obr. 32 vyplýva, že všetky študované systémy vyhovelí tejto podmienke. To znamená, že pri prenose elektrónov nedochádza k ich spomaleniu alebo k chemickým reakciám ktoré by prenos elektrónov spomaľovali.



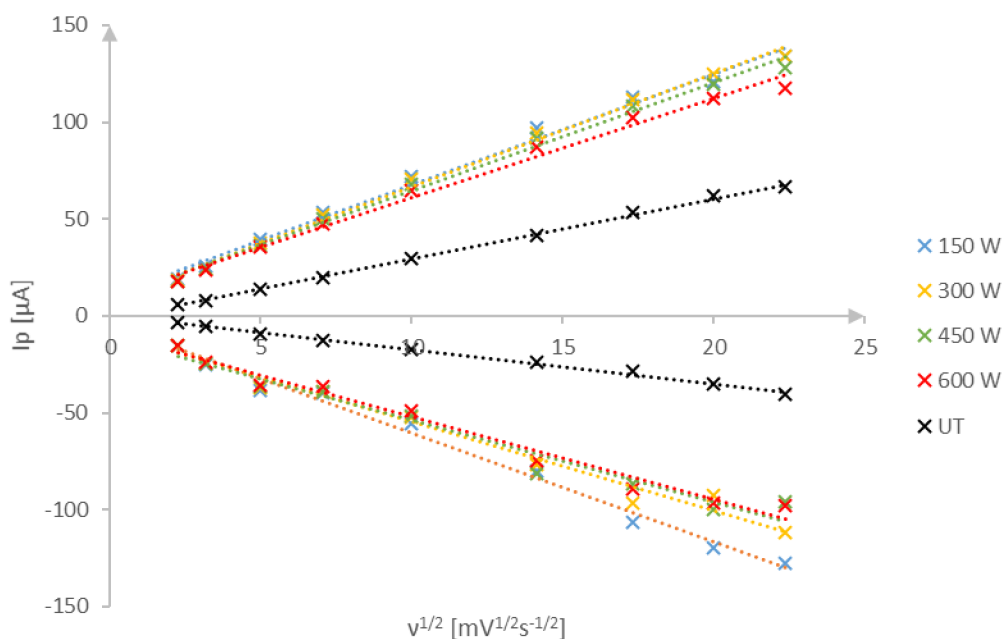
Obr. 29 Lineárne závislosti výšky prúdu I_p na druhej odmocnine rýchlosti polarizácie $v^{1/2}$ pre neupravenú elektródu (UT) a elektródy upravené v plazme pri čase 5 minút a s pomerom plynov Ar:O₂ 4:1



Obr. 30 Lineárne závislosti výšky prúdu I_p na druhej odmocnine rýchlosti polarizácie $v^{1/2}$ pre neupravenú elektródu (UT) a elektródy upravené v plazme pri čase 15 minút a s pomerom plynov Ar:O₂ 4:1



Obr. 31 Lineárne závislosti výšky prúdu I_p na druhej odmocnине rýchlosti polarizácie $v^{1/2}$ pre neupravenú elektródu (UT) a elektródy upravené v plazme pri čase 5 minút a pomerom plynov Ar:O₂ 1:4



Obr. 32 Lineárne závislosti výšky prúdu I_p na druhej odmocnине rýchlosti polarizácie $v^{1/2}$ pre neupravenú elektródu (UT) a elektródy upravené v plazme pri čase 15 minút a pomerom plynov Ar:O₂ 1:4

Treťou podmienkou pre posúdenie reverzibility je rozdiel potenciálov anodického a katodického píku ΔE_p ($E_{pa} - E_{pc}$). Pre jedoelektrónový prenos je v prípade reverzibilného systému hodnota ΔE_p rovná 0,059 V. Stanovená hodnota ΔE_p by sa v ideálnom prípade ďalej nemala meniť s rýchlosťou polarizácie.

V Tab. 7 sú zhrnuté hodnoty rozdielu potenciálov anodického a katodického píku ΔE_p stanovené pre elektródy študované v tejto práci. Ako je z výsledku vidno, úprava elektród

v plazme má veľmi výrazný vplyv na výslednú hodnotu rozdielu potenciálov anodického a katodického píku. V prípade neupravenej elektródy boli stanovené hodnoty ΔE_p v rozsahu 436 až 1007 mV a v prípade upravených elektród došlo k mnohonásobnému zníženiu hodnoty ΔE_p a výsledky sa pohybovali v rozmedzia 79 až 295 mV. V porovnaní s nemodifikovanou elektródou dochádza u modifikovaných elektród k lepšiemu prenosu elektrónov a toto zlepšenie je najlepšie vidieť u vyšších polarizačných rýchlostiach.

Ďalej bolo pozorované, že s rastúcou rýchlosťou polarizácie sa rozdiel potenciálov oxidačného a redukčného píku zvyšuje, čo spolu s dosiahnutými hodnotami ΔE_p naznačuje kvázireverzibilný charakter reakcií v plazme upravených elektród. U neupravenej elektródy sa jedná o ireverzibilné chovanie.

Tab. 7 Hodnoty ΔE_p pre neupravenú elektródu a elektródy upravené v plazme pri výkonoch 150-600 W, pri časoch 5 a 15 minút a pre pomer plynov Ar:O₂ 4:1 a 1:4 v závislosti na polarizačnej rýchlosti

150 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	ΔE_{pUT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}
	[V]	[V]	[V]	[V]	[V]
5	0,436	0,092	0,086	0,079	0,081
10	0,530	0,105	0,093	0,090	0,090
25	0,656	0,129	0,107	0,099	0,102
50	0,768	0,146	0,115	0,108	0,110
100	0,844	0,182	0,131	0,127	0,127
200	0,903	0,217	0,159	0,150	0,152
300	0,940	0,245	0,174	0,168	0,164
400	0,990	0,265	0,189	0,182	0,181
500	1,007	0,288	0,199	0,195	0,193
300 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	ΔE_{pUT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}
	[V]	[V]	[V]	[V]	[V]
5	0,436	0,088	0,081	0,081	0,082
10	0,530	0,099	0,090	0,089	0,090
25	0,656	0,118	0,100	0,101	0,100
50	0,768	0,133	0,108	0,111	0,108
100	0,844	0,157	0,124	0,131	0,129
200	0,903	0,190	0,146	0,153	0,151
300	0,940	0,214	0,165	0,169	0,170
400	0,990	0,233	0,180	0,182	0,180
500	1,007	0,254	0,192	0,189	0,195

450 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	ΔE_{pUT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}
	[V]	[V]	[V]	[V]	[V]
5	0,436	0,085	0,081	0,079	0,081
10	0,530	0,096	0,089	0,088	0,088
25	0,656	0,112	0,099	0,098	0,095
50	0,768	0,122	0,107	0,108	0,104
100	0,844	0,150	0,125	0,124	0,118
200	0,903	0,181	0,150	0,149	0,142
300	0,940	0,200	0,168	0,166	0,154
400	0,990	0,216	0,183	0,178	0,168
500	1,007	0,233	0,200	0,189	0,177
600 W					
Polarizačná rýchlosť [mV/s]	0 W	4:1 5 min.	1:4 5 min.	4:1 15 min.	1:4 15 min.
	ΔE_{pUT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}	ΔE_{pPT}
	[V]	[V]	[V]	[V]	[V]
5	0,436	0,089	0,081	0,084	0,084
10	0,530	0,105	0,085	0,098	0,090
25	0,656	0,122	0,094	0,115	0,100
50	0,768	0,139	0,100	0,125	0,106
100	0,844	0,164	0,115	0,150	0,122
200	0,903	0,199	0,137	0,185	0,144
300	0,940	0,219	0,148	0,206	0,160
400	0,990	0,239	0,164	0,225	0,172
500	1,007	0,295	0,176	0,239	0,180

6.1.4 Vplyv plazmatickej predúpravy na povrchové vlastnosti tlačenej uhlíkovej elektródy

Pre zhodnotenie zmačavosti neupravených a v plazme upravených elektród bol meraný kontaktný uhol (Obr. 33). Pri nemodifikovanej elektróde bol zmeraný kontaktný uhol 73,65°. U modifikovaných elektród sa hodnoty kontaktného uhla pohybovali v rozmedzí 34,23° až 51,31°. Ak porovnáme kontaktný uhol nemodifikovanej elektródy (73,65°) s najlepšie dosiahnutým kontaktným uhlom u modifikovanej elektródy (34,23°), tak z hľadiska zmačavosti je najlepšie nastavenie pre plazmatickú úpravu výkon 150 W, s pomerom plynov Ar:O₂ 4:1 a s časom 15 minút. Zlepšenie kontaktného uhla bolo o necelých 40°. V porovnaní s Wangom [34] ktorý použil kyslíkovú plazmu s výkonom 100 W a s časom pôsobenia plazmy 15 minút bol dosiahnutý lepší kontaktný uhol pri zmiešanej plazme argón kyslík. Wang pri rovnakom čase ale iných nastaveniach plazmy dosiahol kontaktný uhol 43°.



Obr. 33 Meraný kontaktný uhol a) nemodifikovanej a b) v plazme modifikovanej tlačenej uhlíkovej elektródy

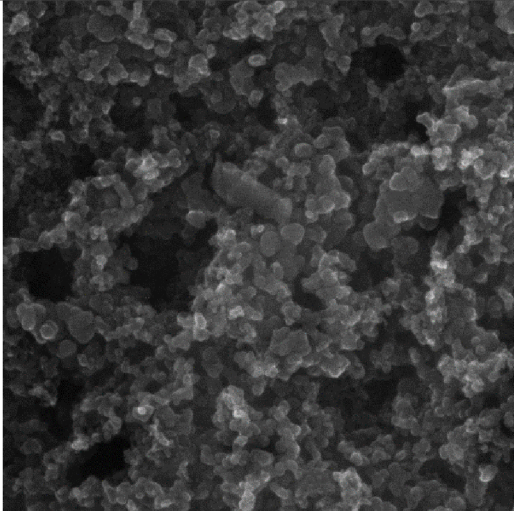
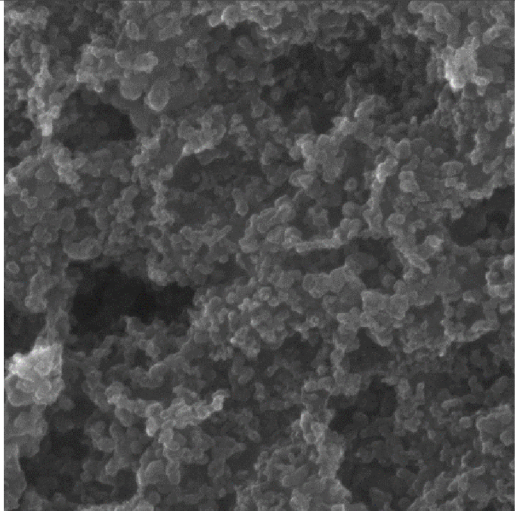
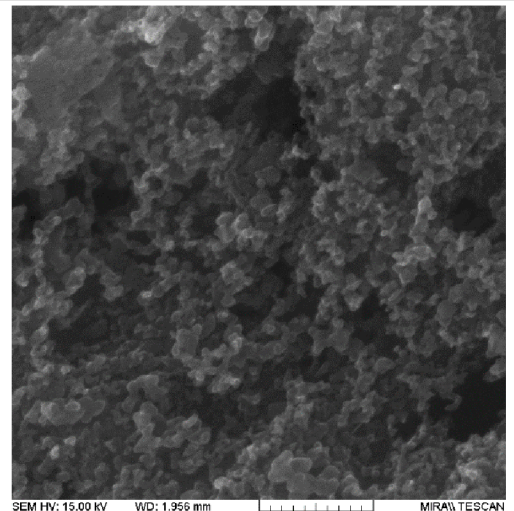
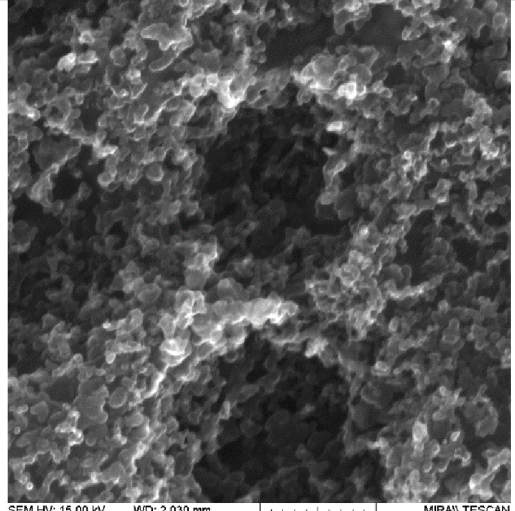
6.1.5 SEM snímky tlačenej uhlíkovej pracovnej elektródy

Pri porovnaní SEM snímok urobenej pre elektródy modifikované v plazme pri pomere plynov Ar:O₂ 4:1 môžeme vidieť, že od výkonu 150 W a času pôsobenia plazmy 15 minút je povrch viacej rozrušený ako u elektródy modifikovanej 5 minút pri rovnakom výkone (Tab. 8). Snímky zhotovené pre elektródy upravené v plazme s výkonom 600 W sú podobné pre obidva časy, pretože za daných podmienok bol povrch elektródy už rozrušovaný viacej do hĺbky.

Tab. 8 SEM snímky povrchu študovaných elektród upravených v plazme pri pomere plynov Ar:O₂ 4:1 výkonom 150 a 600 W, po čas 5 a 15 minút

PT, Ar:O ₂ 4:1	
5 min.	15 min.
150 W	
<p>SEM HV: 15.00 kV WD: 1.948 mm View field: 2.167 μm Det: InBeam SEM MAG: 100.00 kx</p>	<p>SEM HV: 15.00 kV WD: 2.255 mm View field: 2.167 μm Det: InBeam SEM MAG: 100.00 kx</p>

Tab. 9 SEM snímky povrchu študovaných elektród upravených v plazme pri pomere plynov Ar:O₂ 1:4 výkone 150 a 600 W, pre čas 5 a 15 minút

PT, Ar:O ₂ 1:4	
5 min.	15 min.
150 W	
 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 1.964 mm View field: 2.167 μm Det: InBeam SEM MAG: 100.00 kx</p> <p>MIRA\\TESCAN LabSensNano</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 1.960 mm View field: 2.167 μm Det: InBeam SEM MAG: 100.00 kx</p> <p>MIRA\\TESCAN LabSensNano</p>
600 W	
 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 1.956 mm View field: 2.167 μm Det: InBeam SEM MAG: 100.00 kx</p> <p>MIRA\\TESCAN LabSensNano</p>	 <p>SEM HV: 15.00 kV WD: 2.030 mm View field: 2.167 μm Det: InBeam SEM MAG: 100.00 kx</p> <p>MIRA\\TESCAN LabSensNano</p>

Záver

V diplomovej práci bolo skúmané, či sa pôsobením plazmy zmenia vlastnosti pracovnej uhlíkovej elektródy. Modifikácia elektród prebiehala v plazme vytvorenej pomocou zmesi plynov argónu a kyslíka v pomere 4:1 a 1:4. Vzorky boli vystavené plazme po dobu 5 a 15 minút pri štyroch rôznych výkonoch, 150, 300, 450 a 600 W.

Výsledky ukázali, že pôsobenie plazmy má pozitívny vplyv na výslednú elektrochemickú odozvu skúmanej uhlíkovej elektródy. Dochádza k niekoľkonásobnému zvýšeniu odozvy elektród, znižuje sa vplyv nežiadúcich zložiek pasty na prebiehajúcu elektrochemickú reakciu medzi elektródou a analytom. Znižuje sa rozdiel potenciálov oxidačného a redukčného píku (pri výkone 150 W, čase 15 minút sa zmenšil z 1,007 V u nemodifikovanej na 0,193 V u modifikovanej elektródy), čo ukazuje na zlepšenie elektrokatalytickej aktivity u predupravených elektród. SEM snímky ukázali, že pri väčšom pomere kyslíka v plazme vznikajú na povrchu elektródy priehlbiny, ktoré so zvyšujúcim časom a výkonom zväčšujú svoju veľkosť. Pri vyhodnocovaní z pohľadu elektrochémie bolo pre pomer plynov Ar:O₂ 4:1 najideálnejšie nastavenie 150 W 15 minút. Pri opačnom pomere plynov (Ar:O₂ 1:4) boli výsledky do výkonu 300 W veľmi podobné nezávisle na čase modifikácie. S vyšším výkonom ale začala prúdová odozva klesať, čo mohli spôsobiť zväčšujúce sa priehlbiny na povrchu elektródy. Z pohľadu zmáčavosti je ideálnejšie voliť výkon plazmy pre modifikáciu tlačenej uhlíkovej elektródy niekde v strede medzi 150 W a 600 W.

Na základe získaných výsledkov by som volil ako najoptimálnejšie nastavenie plazmy pre úpravu uhlíkovej pracovnej elektródy pomer plynov Ar:O₂ 4:1 výkon ktorý by sa pohyboval niekde v okolí 300 W a čas pôsobenia 5 minút.

Použitá literatura

- [1] JIŘÍ BAREK et al. Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii. *Chemické listy*, 2009, č. 11. ISSN 0009-2770.
- [2] Voltametrické metody I. [online]. december 2010 [cit. 10.12. 2015]. Dostupné z: <<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/prednaska-3-10-podklady-1291243208.pdf>>.
- [3] SZENDIUCH, I. *Základy technologie mikroelektronických obvodů a systémů*. Brno: Nakladatelství VUTIUM, 2006. 379 s. ISBN 80-214-3292-6.
- [4] PELIKÁNOVÁ, I. B. Tlusté vrstvy - tisk, vytvrzení, měření. [online]. [cit. 8.12 2015]. Dostupné z: <<http://martin.feld.cvut.cz/~pelikano/vyuka/EMT/tlustvrsvy.pdf>>.
- [5] SZENDIUCH, I. Tlusté vrstvy (Thick Films). [online]. Brno: [cit. 28.11. 2015]. Dostupné z: <[http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2012-02A-tluste%20vrstvy\(Bc\).pdf](http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2012-02A-tluste%20vrstvy(Bc).pdf)>.
- [6] LUNIAK, M. a WOLTER, K. J. Polymer thick film technology and its capability for medicine and sensor applications. *Electronics Technology (ISSE), 2013 36th International Spring Seminar on 2013*, s. 70-73. ISSN 2161-2528.
- [7] ADAMEK, M. et al. *The electrochemical sensor with integrated chip of potentiostat*. Electronics Technology, 2008. ISSE '08. 31st International Spring Seminar on. 7-11 May 2008.
- [8] KOLSKÁ, Z. Elektrochemie - přednáška. 2013, [cit. 9.12. 2015]. Dostupné z: <http://umc.ujep.cz/doc/charakterizace_3_prednaska_studentum.pdf>.
- [9] M. HNATKO, J. K. Nitrid hliníka (AlN). [online]. [cit. 6.12. 2015]. Dostupné z: <<http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=235>>.
- [10] MANJAKKAL, L. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of RuO₂ Based Thick Film pH Sensors. *Electrochimica Acta*, 2015, sv. 168, s. 246-255. ISSN 0013-4686.
- [11] CLEGG, W. W. et al. The preparation of piezoceramic-polymer thick films and their application as micromechanical actuators. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1997, sv. 58, č. 3, s. 173-177. ISSN 0924-4247.
- [12] CHENG, P. L. et al. Quantitative Analysis of Resistance Tolerance of Polymer Thick Film Printed Resistors. *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on*, 2007, sv. 30, č. 2, s. 269-274. ISSN 1521-3331.
- [13] MIHELL, J. A. a ATKINSON, J. K. Planar thick-film pH electrodes based on ruthenium dioxide hydrate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, sv. 48, č. 1-3, s. 505-511. ISSN 0925-4005.

- [14] SCHAFFAR, B. Thick film biosensors for metabolites in undiluted whole blood and plasma samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002, [cit. 3.12. 2015], s. 254-260. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s00216-001-1186-6>>. ISSN 1618-2642.
- [15] ARSHAK, K. a GAIDAN, I. NiO / Fe₂O₃ polymer thick films as room temperature gas sensors. *Thin Solid Films*, 2006, sv. 495, č. 1–2, s. 286-291. ISSN 0040-6090.
- [16] TRNKA, P. a BUJALOBOKOVA, M. Advanced Ceramics Electronics Application. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*, 2011, sv. 7, č. 3, s. 440-443. ISSN 1804-3119.
- [17] MANDAL, S. S. et al. Titania nanotube-modified screen printed carbon electrodes enhance the sensitivity in the electrochemical detection of proteins. *Bioelectrochemistry*, 2014, sv. 98, s. 46-52. ISSN 1567-5394.
- [18] DROSENS. 110 C110 Datasheet. [online]. [cit. 6.12. 2015]. Dostupné z: <http://www.dropsens.com/pdfs_productos/new_brochures/110-c110.pdf>.
- [19] ADAMEK, M. et al. *The increase of electrode surface of thick-film electrochemical sensors by unconventional method*. Electronics Technology (ISSE), 2011 34th International Spring Seminar on. 11-15 May 2011. 2161-2528.
- [20] KOHL, M. et al. Printed Sensors Produced via Thick-film Technology for the Use in Monitoring Applications. *Procedia Technology*, 2014, sv. 15, s. 107-113. ISSN 2212-0173.
- [21] ÚSTAV FOTONIKY A ELEKTRONIKY AV ČR, Elektrochemie - přednáška. 2010, [cit. 9.12. 2015]. Dostupné z: <<http://www.ufe.cz/sites/default/files/matejec/prednaska-5-elektrochemie.pdf>>.
- [22] HUBÁLEK J. et al., *Mikrosenzory a mikromechanické systémy*. Skripta, Brno 2012
- [23] KOPOREC, L. *Charakterizace tříelektrodového elektrochemického senzoru*. Bakalářská práce, Brno 2014
- [24] ZOSKI, Cynthia G. (ed.). Handbook of electrochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 9780444519580.
- [25] WANG, J. *Analytical electrochemistry*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 262 s. ISBN 978-0-471-67879-3.
- [26] BAREK, J. et al. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. s. ISBN 80-246-1146-5.
- [27] Cyklická voltametrie. [online]. Praha: Katedra fyziky povrchů a plazmatu MFF UK, [cit. 12.12. 2015]. Dostupné z: <<http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/cv>>.

- [28] KELLY, R. Analytical Electrochemistry: The Basic Concepts. [online]. East Stroudsburg: Department of Chemistry, East Stroudsburg University, [cit. 12.12. 2015]. Dostupné z: <<http://amser.org/index.php?P=AMSER--ResourceFrame&resourceId=17150>>.
- [29] Voltametrické metody II. [online]. december 2010 [cit. 12.12. 2015]. Dostupné z: <<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/prednaska-4-10-podklady-1291243229.pdf>>.
- [30] GROSS, B. *Technika plazmatu*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1985. s.
- [31] CHEN, F. Úvod do fyziky plazmatu, 3. vyd. Praha: Academia, 1984.
- [32] ELECTRONIC, D. FAQ - NÍZKOTLAKÁ PLAZMA. [online]. [cit. 17.5. 2016]. Dostupné z: <<http://www.plasma.de/cz/faq/faq.html#2>>.
- [33] ELECTRONIC, D. Barva plazmy. [online]. [cit. 17.5. 2016]. Dostupné z: <<http://www.plasma.de/cz/glossary/451-0-barva-plazmy.html>>.
- [34] WANG, S. C. et al. Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 21, s. 4937-4943. ISSN 0013-4686.
- [35] GHAMOISS, F. et al. Argon plasma treatment to enhance the electrochemical reactivity of screen-printed carbon surfaces. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 11, s. 3026-3032. ISSN 0013-4686.
- [36] CHATURVEDI, A. et al. Selectivity and sensitivity studies on plasma treated thick film tin oxide gas sensors. *Microelectronics Journal*, 2000, sv. 31, č. 4, s. 283-290. ISSN 0026-2692.
- [37] GHAMOISS, F. et al. Examination of the electrochemical reactivity of screen printed carbon electrode treated by radio-frequency argon plasma. *Electrochemistry Communications*, 2007, sv. 9, č. 7, s. 1798-1804. ISSN 1388-2481.
- [38] SHEEHAN, S. et al. Influence of microwave plasma pre-treatments of TiO₂ electrodes on dye-sensitised solar cell efficiencies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, sv. 725, s. 12-18. ISSN 1572-6657.
- [39] FALHAR, M. Kontaktní úhel - úhel smáčivosti. [online]. [cit. 9.5. 2016]. Dostupné z: <<http://www.optikarium.cz/kontaktni-cocky-a-roztoky/kontaktni-uhel-smacivost>>.
- [40] VIKOVÁ, M. Smáčení 1. [online]. [cit. 5.5. 2016]. Dostupné z: <http://dirk.kmi.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/9smac1.pdf>.
- [41] VIKOVÁ, M. Smáčení 3. [online]. [cit. 5.5. 2016]. Dostupné z: <http://dirk.kmi.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/1smac3.pdf>.

- [42] KŘÍŽ, M. Hydrofilita a hydrofobicita jako klíč k řízení vlastností povrchů. [online]. Brno: [cit. 19.5. 2016]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/150674/prif_m/Diplomova_prace_Kriz.pdf>.
- [43] GILLIS, J. Contact angle. [online]. Wikipedia, [cit. 19.5. 2016]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle#/media/File:Contact_angle.svg>.
- [44] LIDMILA BARTOVSKÁ, M. Š. Měření úhlu smáčení. [online]. Praha: VŠCHT Praha, [cit. 19.5. 2016]. Dostupné z: <http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_uhlu_smaceni.html>.
- [45] LIDMILA BARTOVSKÁ, M. Š. Vzestup kapaliny na svislé destičce. [online]. Praha: VŠCHT Praha, [cit. 19.5. 2016]. Dostupné z: <http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/metody.elevace_na_desce.html>.
- [46] LIDMILA BARTOVSKÁ, M. Š. Metoda vyvažování Wilhelmyho destičky. [online]. Praha: VŠCHT Praha, [cit. 19.5. 2016]. Dostupné z: <http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/metody.vy vazovani_desky.html>.
- [47] MAJZLÍKOVÁ, P. et al. Comparison of different modifications of screen-printed working electrodes of electrochemical sensors using carbon nanotubes and plasma treatment. *physica status solidi (a)*, s. 2756-2764.
- [48] Nano low-pressure plasma system. [online]. [cit. 20.5 2016]. Dostupné z: <<https://www.plasma.com/en/produkte/plasmaanlagen/niederdruckplasmaanlagen/nano/>>.
- [49] Resist stripper Diener electronic NANO Plasma cleaner. [online]. [cit. 20.5. 2016]. Dostupné z: <<http://cfnano.ceitec.cz/instrument.php?id=6>>.
- [50] SEO. Phoenix 300/150. [online]. [cit. 25.5. 2016]. Dostupné z: <<http://www.s-eo.com/product/view.asp?board=1&SERIAL=29&page=1>>.