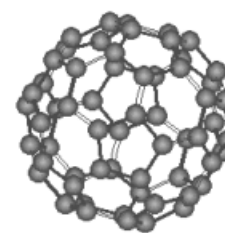
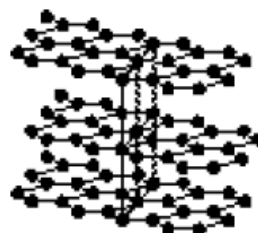
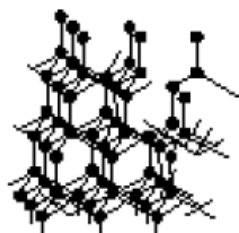


# Allotropické modifikace uhlíku

|                                                                                                                     |                                                                                         |                                                                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $sp^3$<br><b>DIAMANT</b><br>CIII – diamant<br>CIV – lonsdaleit                                                      | $sp^2$<br><b>GRAFIT</b><br>CI $\alpha$ -grafit<br>CII $\beta$ -grafit<br>CVII 1H-grafit | $sp$<br><b>KARBYNY</b><br>$\alpha$ -karbyn<br>$\beta$ -karbyn<br>CV chaoit<br>CVI, CVIII,...,CXIII                     |
| $sp^3 + sp^2 + sp$<br><b>SMÍŠENÉ FORMY</b><br>amorfni uhlík<br>skelný uhlík<br>uhlíkové saze<br>diamond-like-carbon | $sp^n$ ( $1 < n < 3, n \neq 2$ )<br><b>PŘECHODNÉ FORMY</b>                              |                                                                                                                        |
|                                                                                                                     | $1 < n < 2$<br>cyklo(N)uhlíky<br>$N = 18, 24, 30, \dots$                                | $2 < n < 3$<br>fullereny<br>$C_x$<br>$x = \dots, 60, 70, \dots$<br>carbon onions<br>carbon nanotube<br>carbon nanocone |

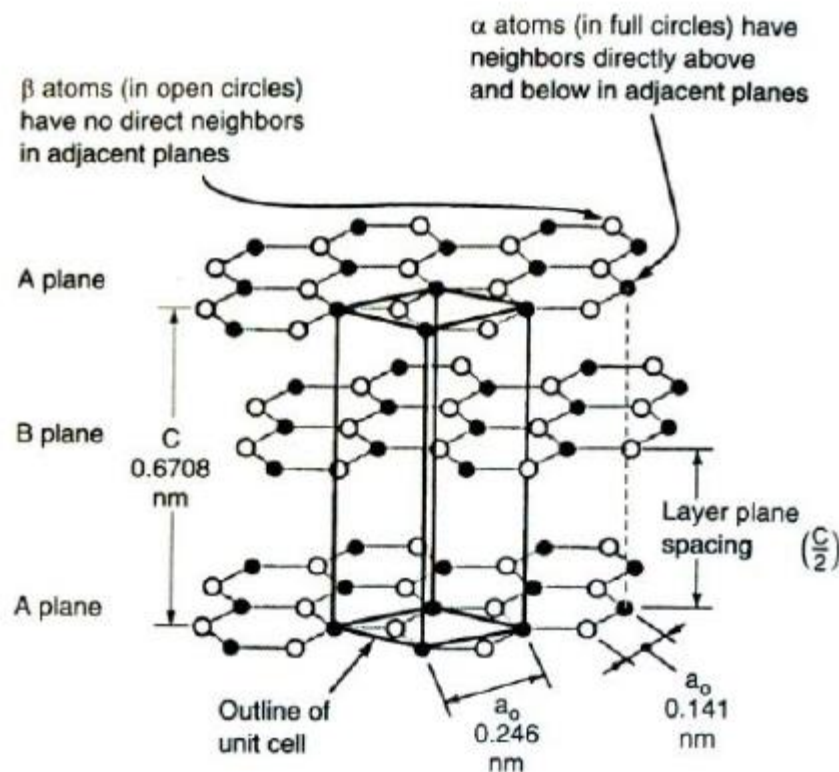


# Elektrody na bázi uhlíku

- Homogenní
  - Spektrální uhlík (grafit)
  - Skelný uhlík (glassy carbon)
  - Pyrolytický grafit
  - Uhlíková vlákna
  - Fulereny (1985)
  - Nanotrubičky (1991)
  - Diamant
- Heterogenní
  - Uhlíkové pastové elektrody (CPE)
  - Uhlíkové kompozitní elektrody
  - Uhlíkové tištěné elektrody (screen printed)
  - Modifikované uhlíkové elektrody

# Uhlíkové elektrodové materiály

## Grafit



Levný

Měkký

Elektricky vodivý

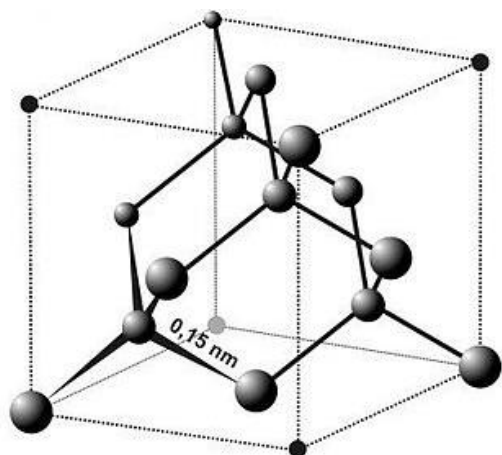
Hustota  $2,1\text{-}2,3 \text{ g.cm}^{-3}$

Pórézní (kromě HOPG) –  
v bloku nutná impregnace

Nejčastěji součástí  
pastových nebo jiných  
kompozitních elektrod

# Uhlíkové elektrodové materiály

## Diamant



Tvrdý, chemicky odolný

Hustota  $3,52\text{-}3,6\text{ g.cm}^{-3}$

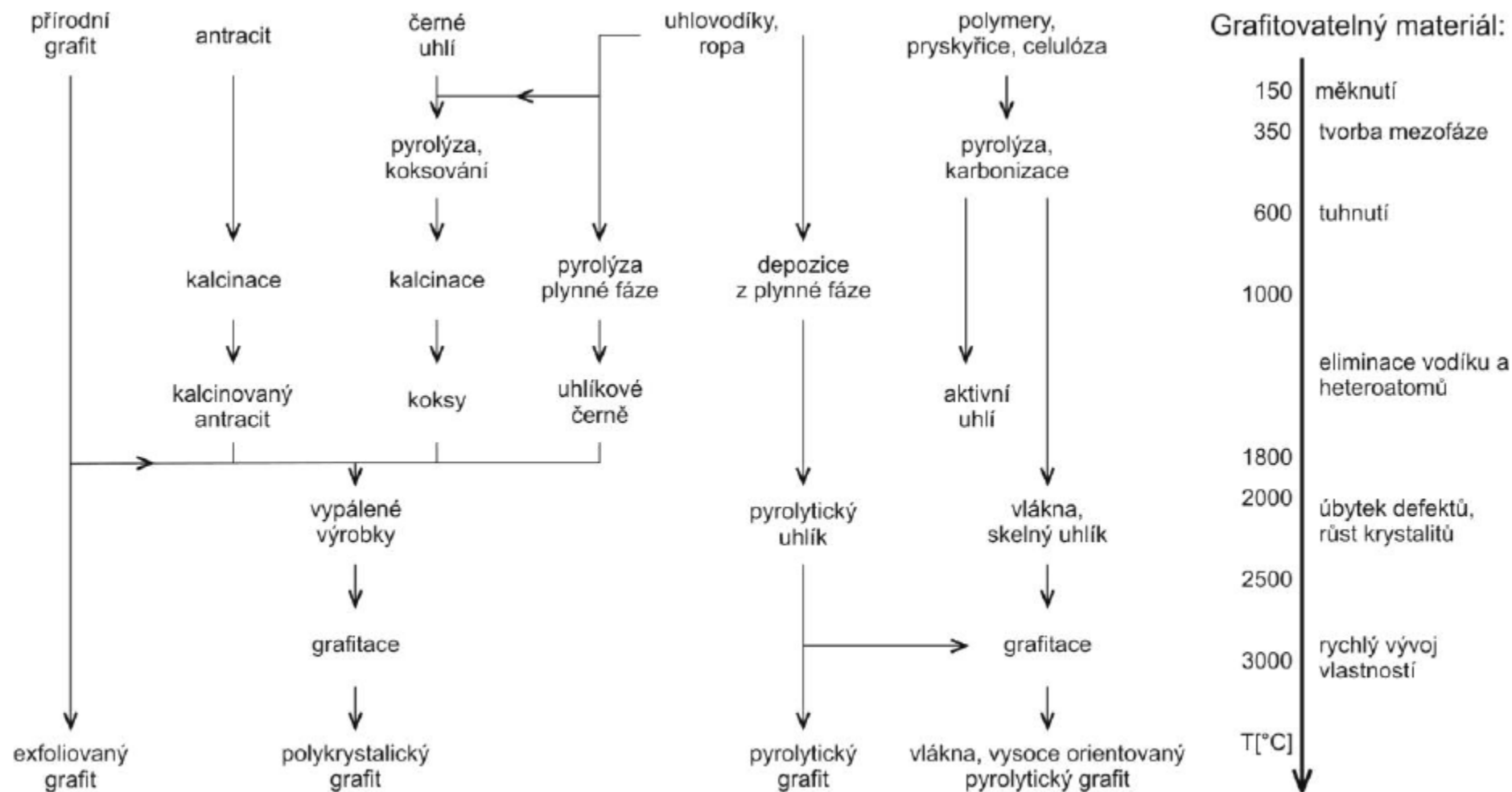
Vodivost pouze po  
dopování jiným prvkem  
(nejčastěji borem)

Film diamantu na nosiči  
(např. křemíku)

# Specifika uhlíkových elektrod

- Pomalejší kinetika přenosu náboje, nižší zbytkový proud v porovnání s Pt a Au
- Širší potenciálové okno v anodické i katodické oblasti (vysoké přepětí vodíku a kyslíku) – překrývají potenciálové okno Hg a Pt elektrod
- Nejširší potenciálové okno má v neutrálním prostředí skelný uhlík:  $-0,75\text{ V}$  až  $+1,0\text{ V}$ .
- Neinteragují s analyty v průběhu elektrodové reakce
- Většinou nízká cena

*Uhlíkové materiály (Francouzská společnost pro studium uhlíku (GFEC)) - libovolná pevná forma uhlíku černé barvy, obsahující eventuálně ve stopovém množství další atomy*



**Obr. 3.1 Schéma výroby uhlíkových materiálů**

# Spektrální uhlík (grafit)

- Porézní materiál
- Nedefinovaný geometrický povrch
- Vzlínání roztoků – nutnost impregnace (vosk) ve vakuu po dobu několika hodin (PIGE a WIGE – paraffin and wax impregnated carbon electrodes)

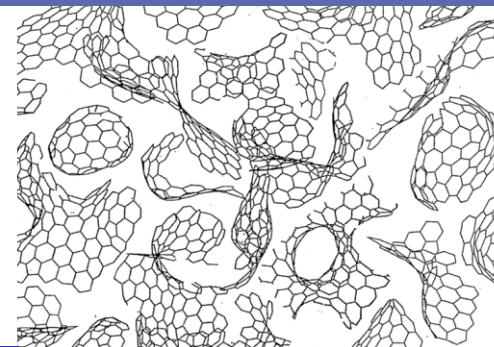
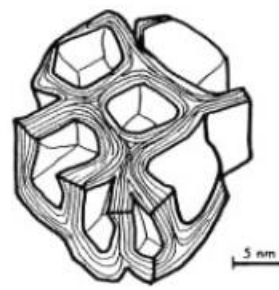
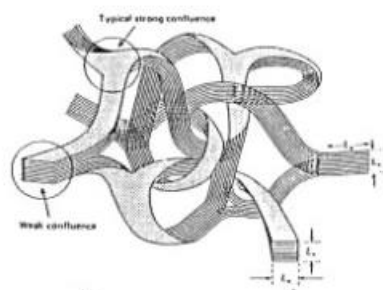
# Pyrolytický grafit

- Monolitický materiál získaný chemickým rozkladem těkavých uhlovodíkových sloučenin (metan, propan, etylen, benzen, propylen a acetylen) na povrchu normálního grafitu při teplotách nad 1700°C.
- Nepropustný pro plyny
- Tepelná a elektrická vodivost závisí na stupni orientace vrstev a je vyšší ve směru grafitových rovin
- Měrný elektrický odpor  $(5-6000) \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

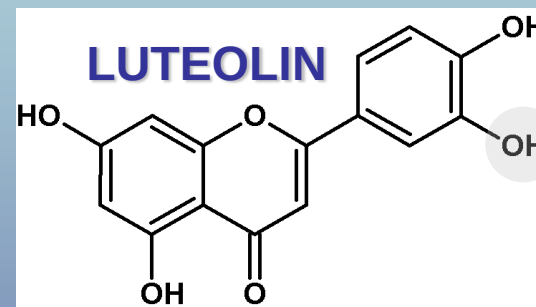
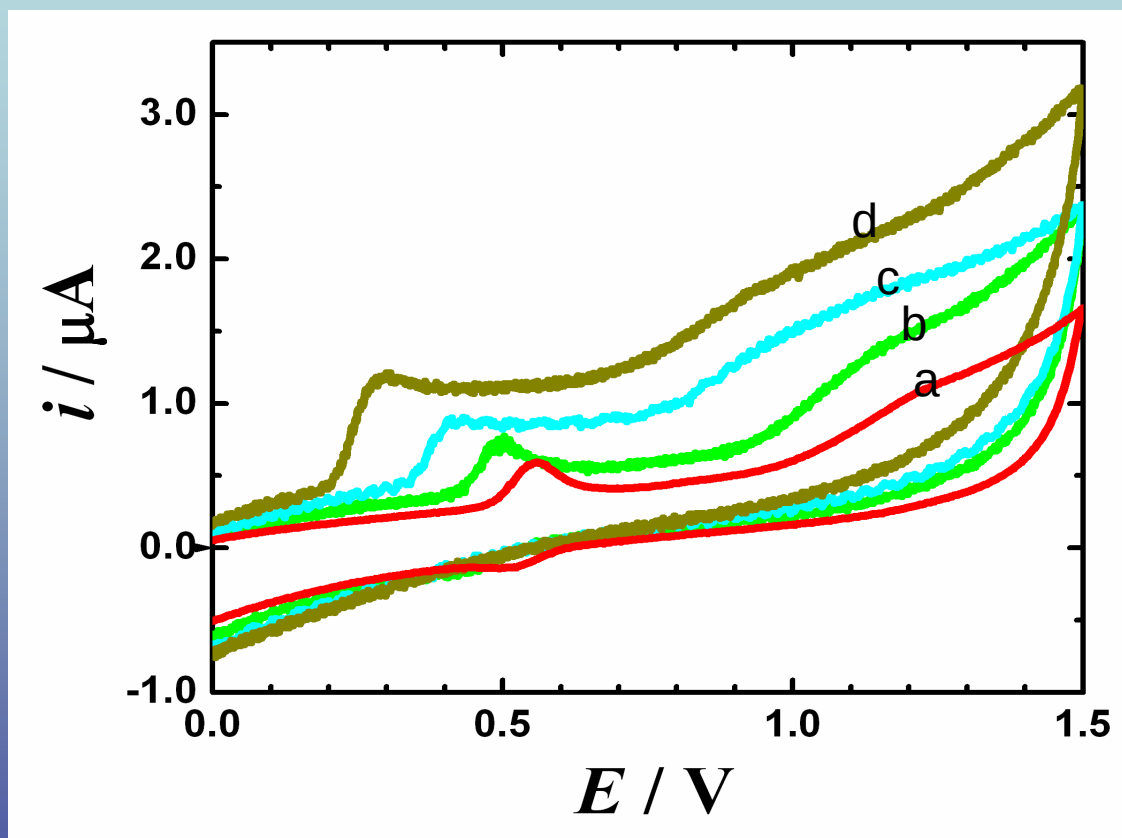


# Skelný uhlík (glassy, vitreous carbon)

- Monolitická, neuspořádaná, nekystalická (negrafitující) uhlíková struktura s lomem podobným sklu – náhodně propletené grafenové roviny
- Velká isotropie strukturních i fyzikálních vlastností
- Prakticky nepropustný pro kapaliny i plyny, neporézní – definovaný geometrický povrch
- Vyrábí se pyrolýzou termosetových polymerů (tepelně tvrditelné phenolformaldehydové pryskyřice, regenerovaná celulóza), které mají vytvořenu trojrozměrnou strukturní síť. Karbonizace je prováděna běžně na 800 – 1200°C, podle účelu využití následuje další zpracování do 3000°C.
- Leštění – zrcadlový lesk
- Netvoří intermetalické sloučeniny s kovy – nosič kovových filmů
- Měrný elektrický odpor  $(10-50) \cdot 10^{-6} \Omega \text{m}$



# Cyklická voltametrie na GCE



Výsek cyklických voltamogramů 0.5 mM luteolinu na elektrodě ze skelného uhlíku v Brittonově – Robinsonově pufru při různých hodnotách pH: a) 6 b) 6.9 c) 8.4 d) 10. Rychlost polarizace 0.065 V/s.  
Voltamogramy měřeny od -0,3 V do 1,5 V a zpět.

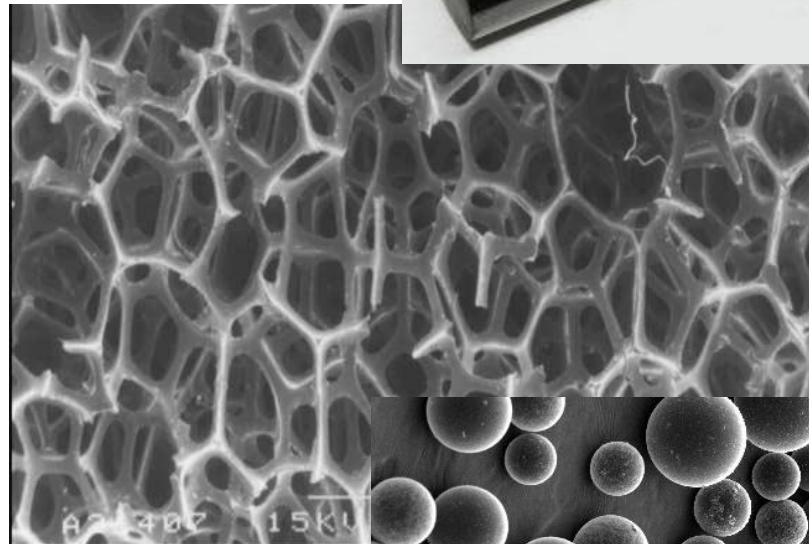
# Formy skelného uhlíku

Blok



X

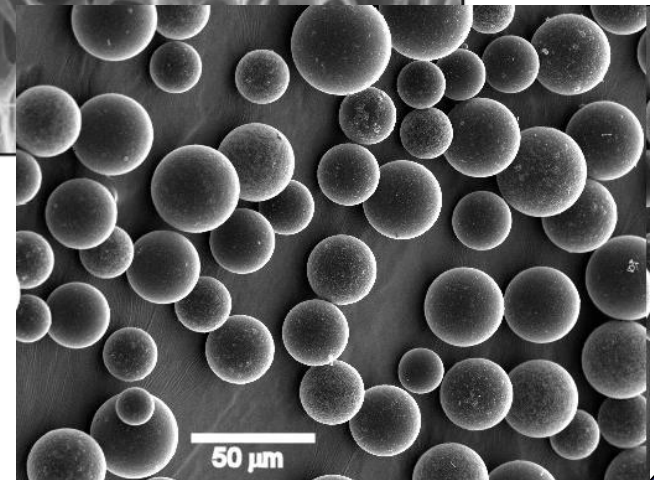
Reticulated  
Vitrous Carbon



X

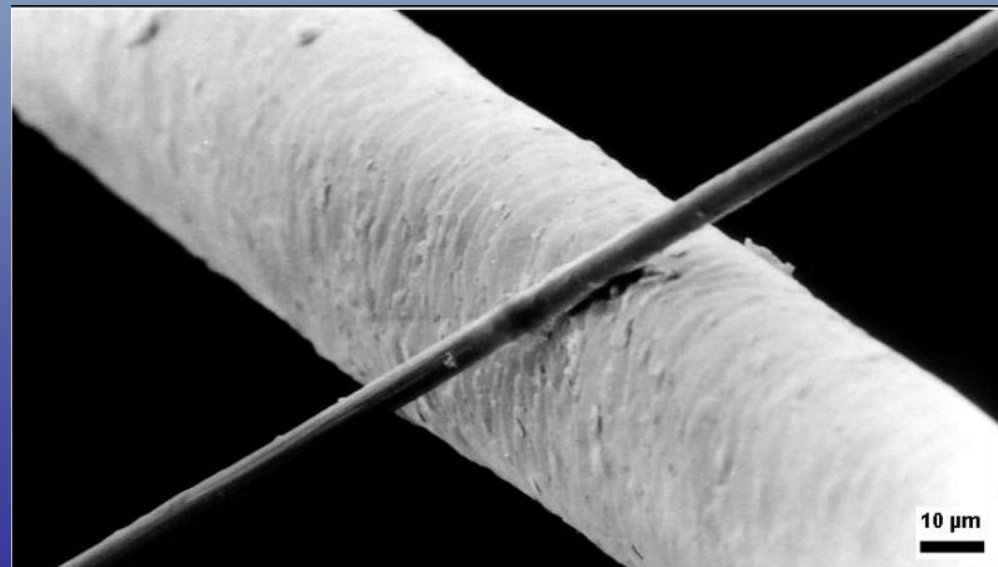
mikrokuličky

(c) 1 mm —

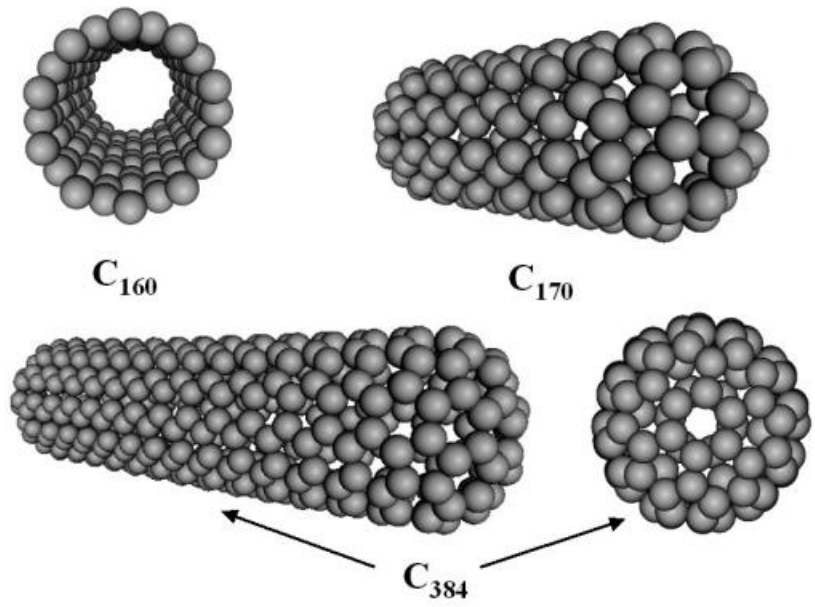


# Uhlíková vlákna

- Výroba pyrolýzou polymerních textilií nebo chemickou depozicí par uhlíkatých molekul
- Průměr vlákna 5-20  $\mu\text{m}$
- Izolace epoxidem ve skleněné kapiláře
- Biokompatibilita –
- *in vitro* a *in vivo* studie biologicky aktivních látek
- Mikroelektrody



# Nanotrubičky

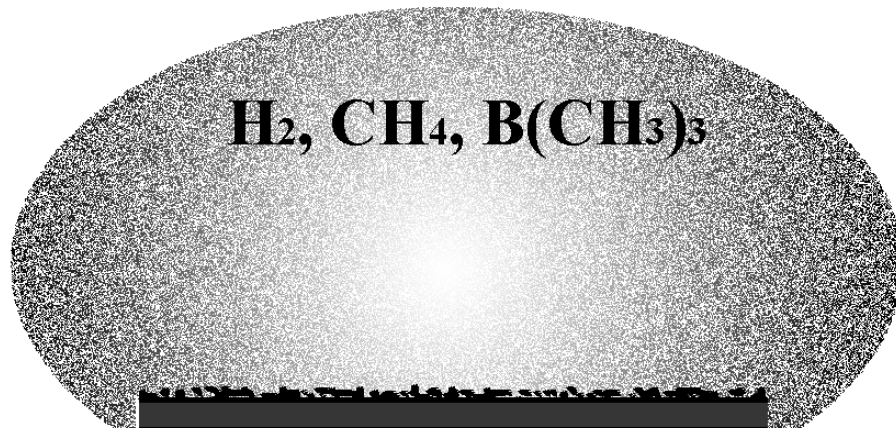


Grafenová rovina,  
deformovaná do  
válce nebo koule

- Polovodivé či vodivé elektrické vlastnosti v závislosti na typu či přítomnosti dalších atomů (bór, dusík)
- Single walled nanotubes (SWNT)
- Multi walled nanotubes (SWNT)
- Používají se k modifikaci elektrod



# Borem dopovaná diamantová elektroda



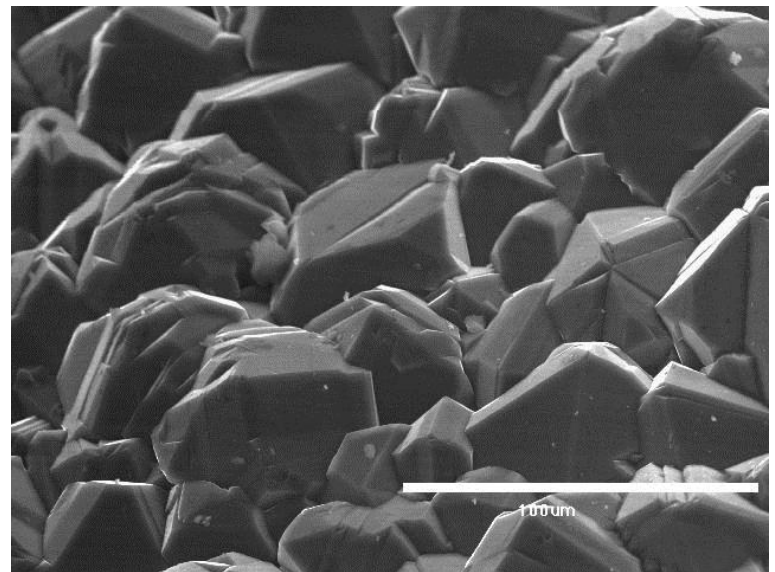
Křemíkový čip, kovový plíšek

Vodík, zdroj uhlíku (methan), zdroj boru (trimethylbor)

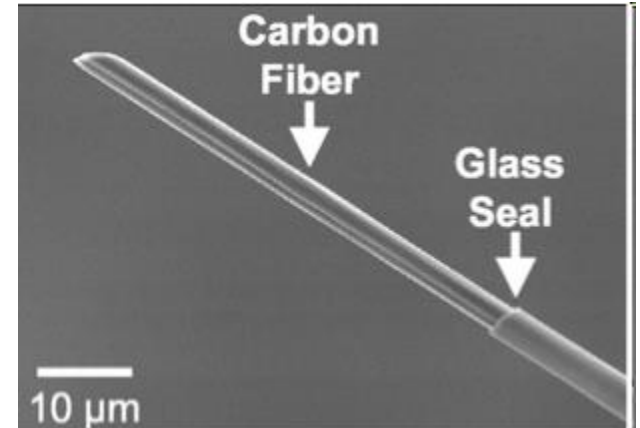
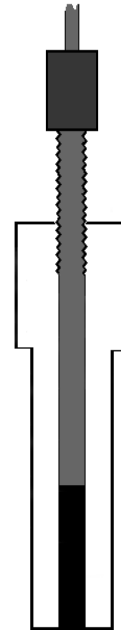
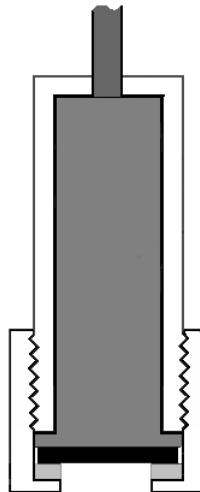
Krystalizační centra na povrchu

Aktivace (teplota, mikrovlny)

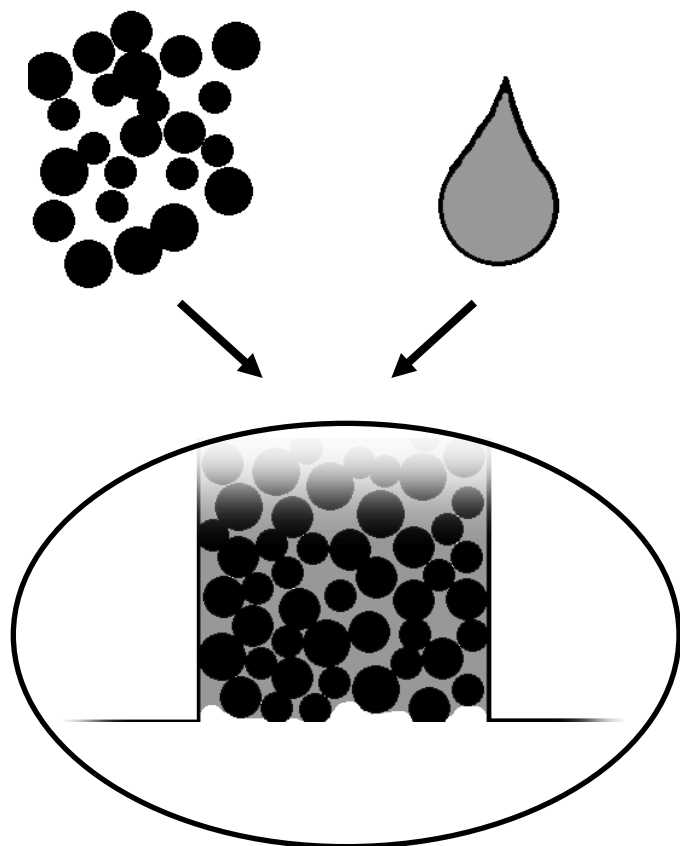
Nárůst diamantového filmu



# Fyzická podoba elektrod



# Uhlíkové kompozitní elektrody



Heterogenní elektrody – vodič a pojivo, většinou nevodivé, případně další příměsi

Pastovité (kapalné pojivo) nebo pevné (většinou polymerní pojivo)

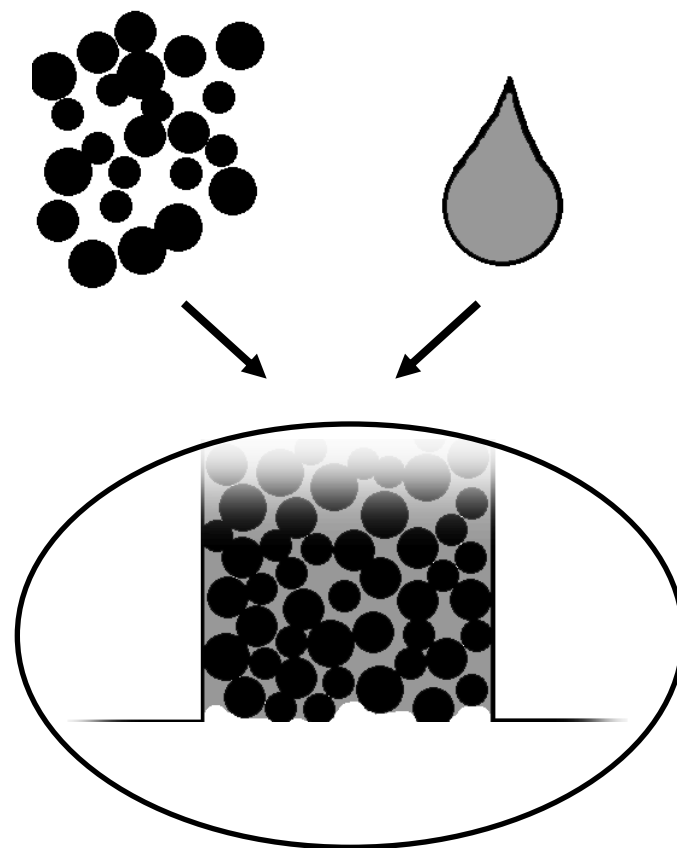
Příměsi (modifikátory) – akumulace analytu, enzymy, katalyzátory...



# Uhlíková pastová elektroda

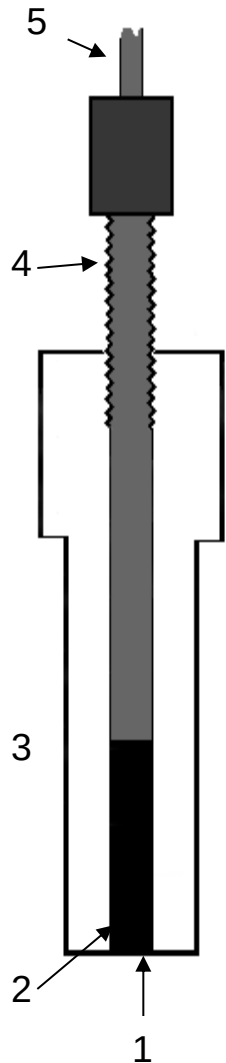
- Původní představa – kapající elektroda
- Finální stav – pastovitá směs uhlíkového prášku, kapaliny a případně dalších složek → modifikace elektrody

- Uhlík: grafit, skelné mikrokuličky, nanotrubičky, fulereny  
Kapalina: minerální olej, trikresylfosfát, pokusy s polárními kapalinami, RTILy



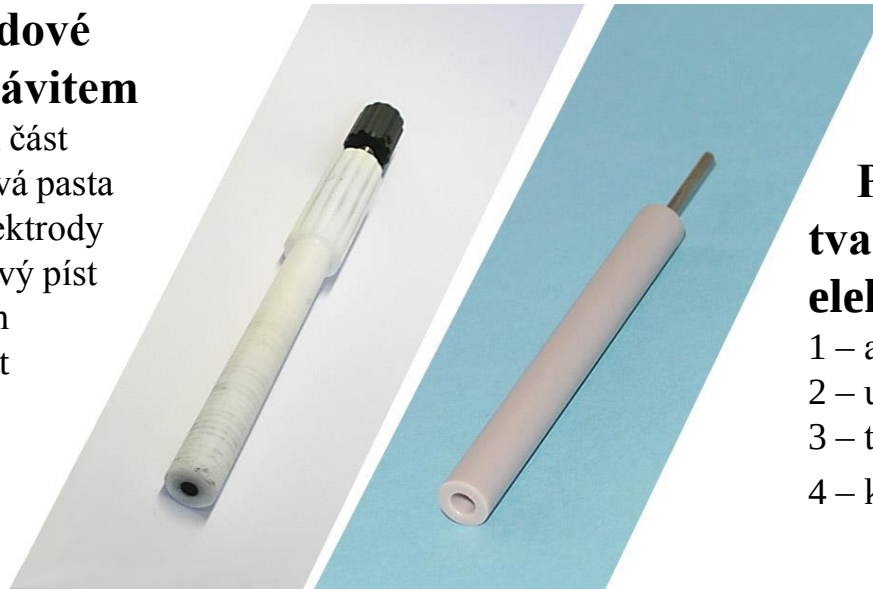
# Elektrodová těla

- Vylepšení původního elektrodového těla, vyžadujícího komplikovanou manipulaci, pístem a závitem



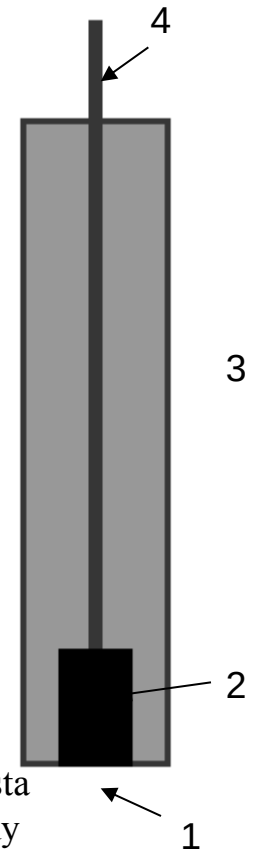
## Elektrodové tělo se závitem

- 1 – aktivní část
- 2 – uhlíková pasta
- 3 – tělo elektrody
- 4 – nerezový píst se závitem
- 5 – kontakt



## Původní tvar těla elektrody

- 1 – aktivní část
- 2 – uhlíková pasta
- 3 – tělo elektrody
- 4 – kontakt



# Výhody a nevýhody

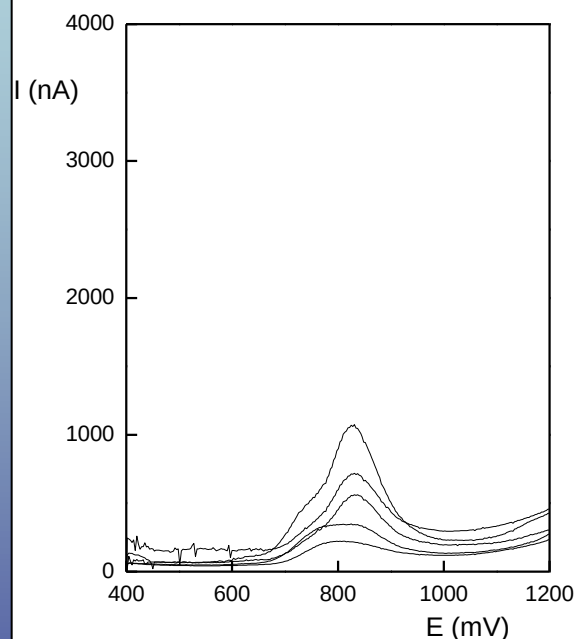
+

- Obnovitelnost povrchu
- „Pole mikroelektrod“ – nízké pozadí, široké potenciálové okno
- Snadná modifikace
- Možnost miniaturizace, kompatibilita s biologickými vzorky

—

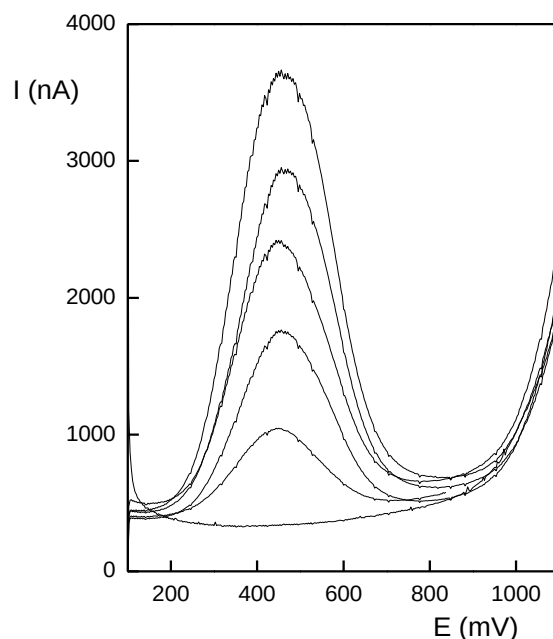
- Horší reprodukovatelnost
- Nižší mechanická a chemická odolnost
- Omezené použití pro katodické redukce – přítomnost kyslíku

# Modifikace pasty jílovými materiály (Stanovení 4-aminobifenyly)



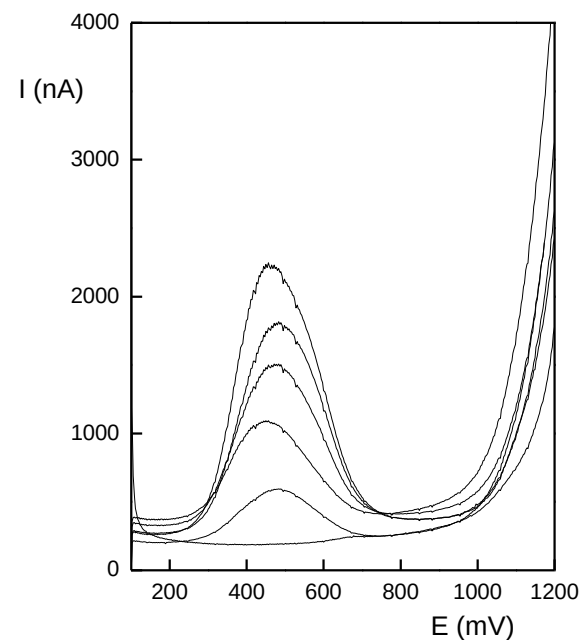
Bez akumulace  
(koncentrační rozmezí  
 $6 \cdot 10^{-8}$  až  $6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

Mez detekce  $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$



Montmorillonit, akumulace  
5 min (koncentrační  
rozmezí  $1 \cdot 10^{-5}$  až  $8 \cdot 10^{-5}$   
 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

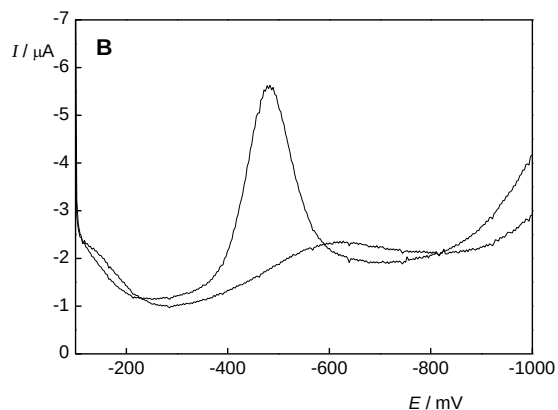
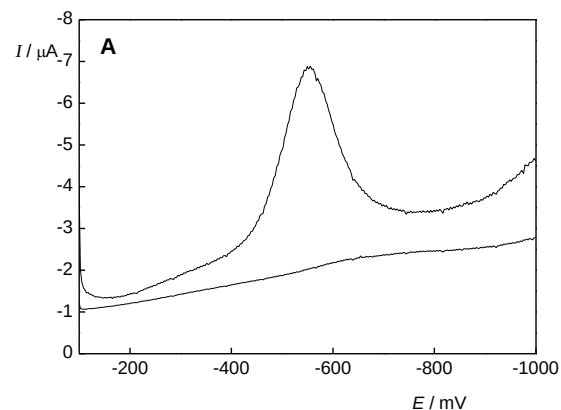
Mez detekce  $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$



Sepiolit, akumulace 5 min  
(koncentrační rozmezí  
 $6 \cdot 10^{-8}$  až  $6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

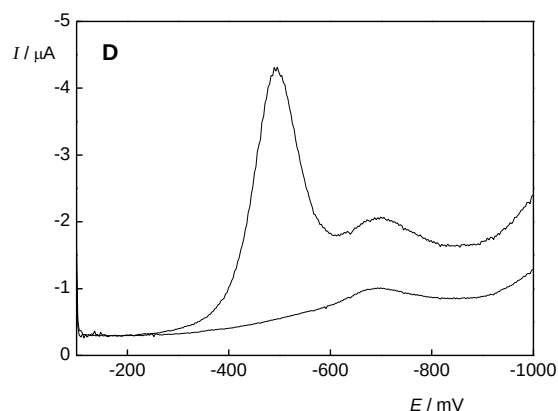
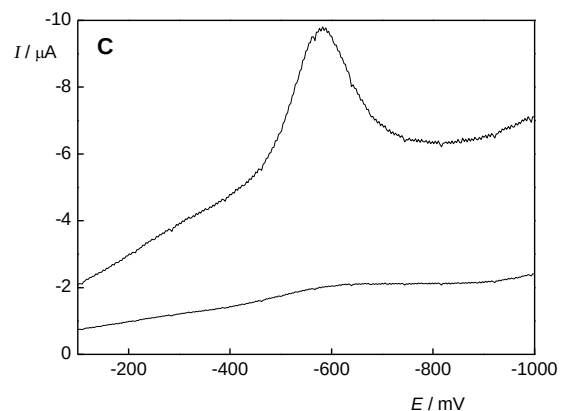
Mez detekce  $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

# Přítomnost kyslíku v pastě (Stanovení 2-nitrofenolu)



Závisí na materiálu  
(pojivu i plnivu)

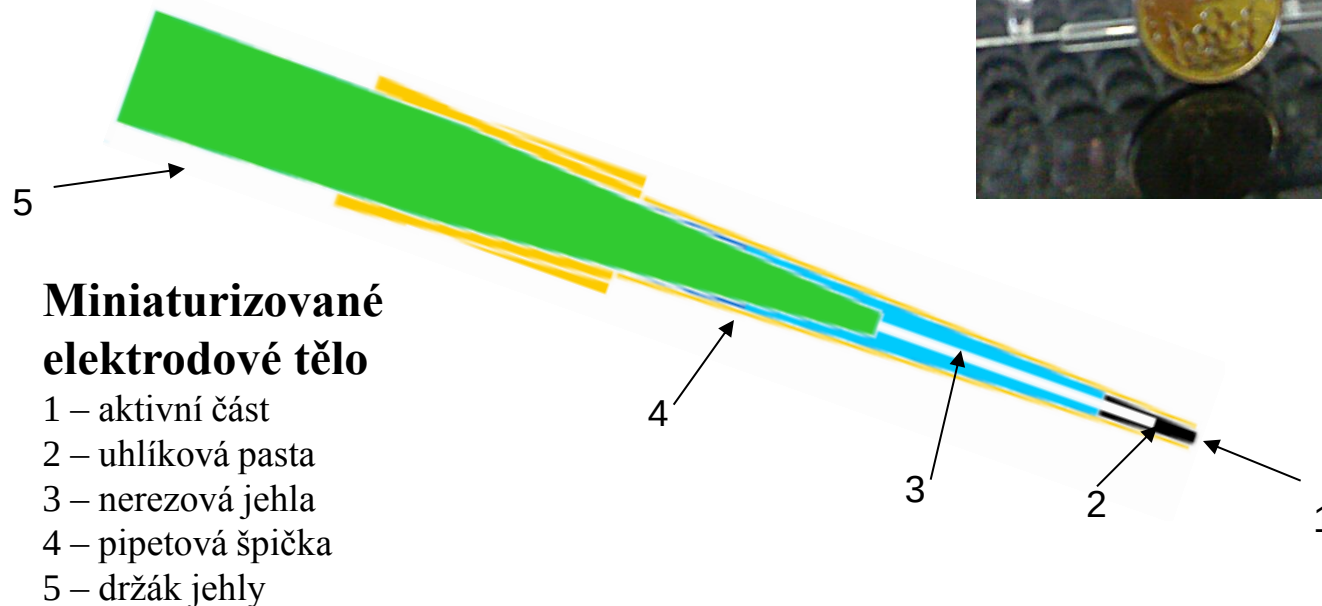
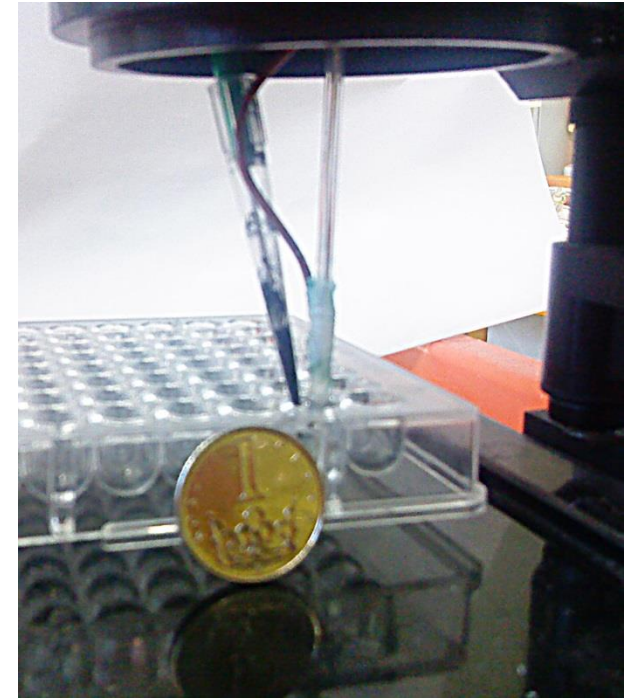
Zčásti odstranitelný –  
problémy zejména s  
opakovatelností



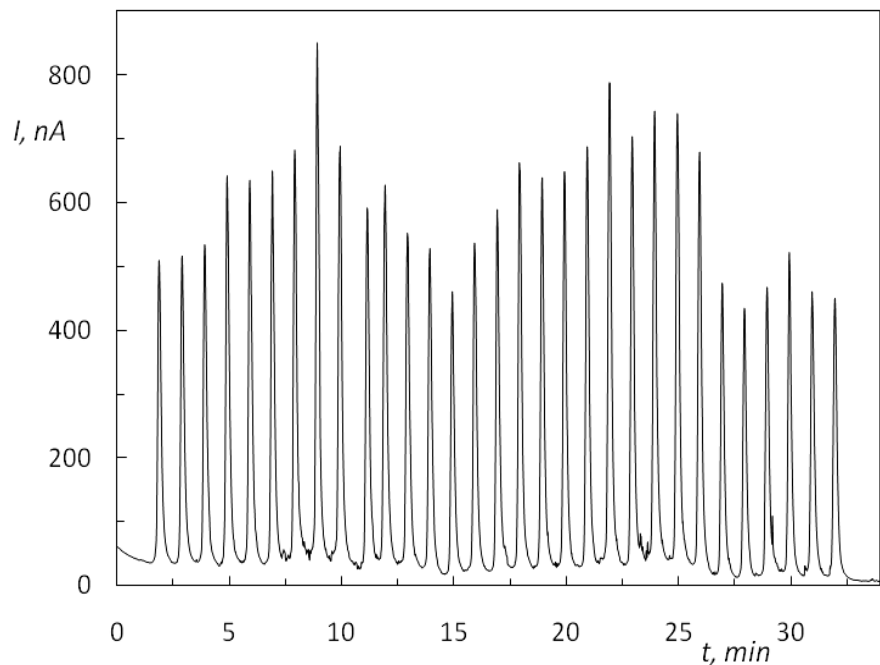
CPE z grafitu (A, B) a  
mikrokuliček skelného  
uhlíku (C, D) a z  
trikresylfosfátu (A, C) a  
minerálního oleje (B, D).  
Stanovení 2-NP  
(koncentrace  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

# Miniaturizace CPE

- Stanovení v malém objemu vzorku → úspora materiálu
- Problém s mechanickou odolností těla elektrody

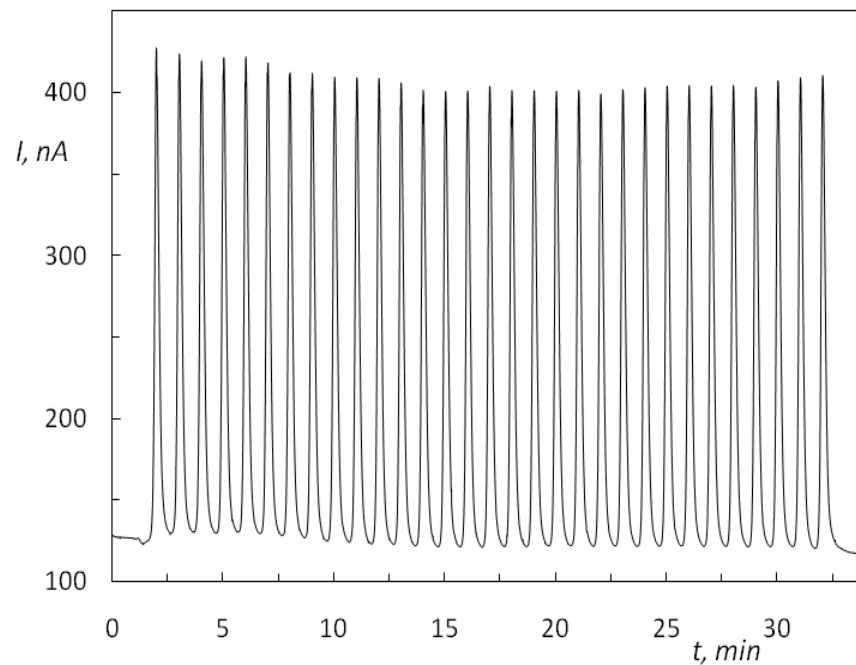


# HPLC – porovnání stability



Pasta z mikrokuliček skelného  
uhlíku a silikonového oleje  
(aminoglutethimid,  $c = 10^{-4}$  M)

RSD 17 % ( $n = 30$ )

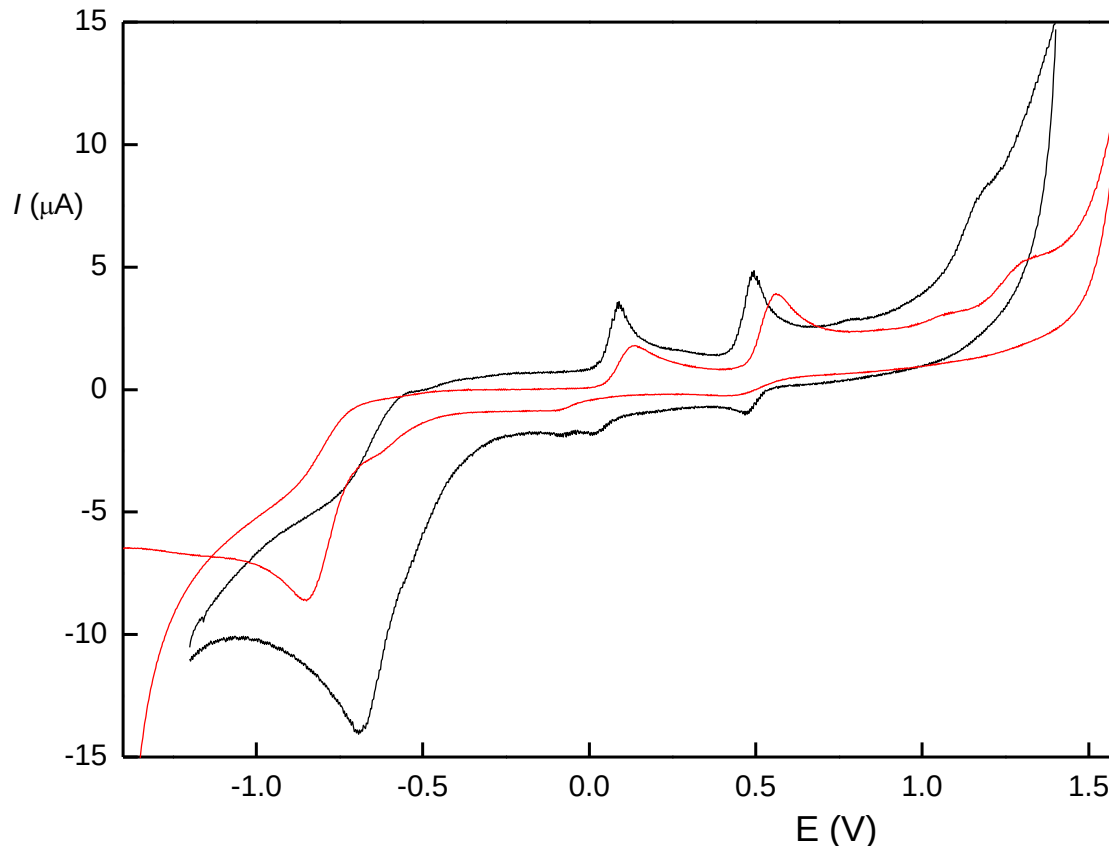


Pasta z mikrokuliček skelného  
uhlíku a minerálního oleje  
(aminoglutethimid,  $c = 10^{-4}$  M)

RSD 1,5 % ( $n = 30$ )



# Porovnání některých uhlíkových elektrod



2A5NP ( $c = 10^{-4}$  M) na BDDE (červená) a CPE (černá)

## Srovnání:

Šířky potenciálového okna

Proudu pozadí

Reverzibility signálu

Opakovatelnosti měření

Robustnosti, snadnosti zacházení

# Borem dopovaná diamantová elektroda

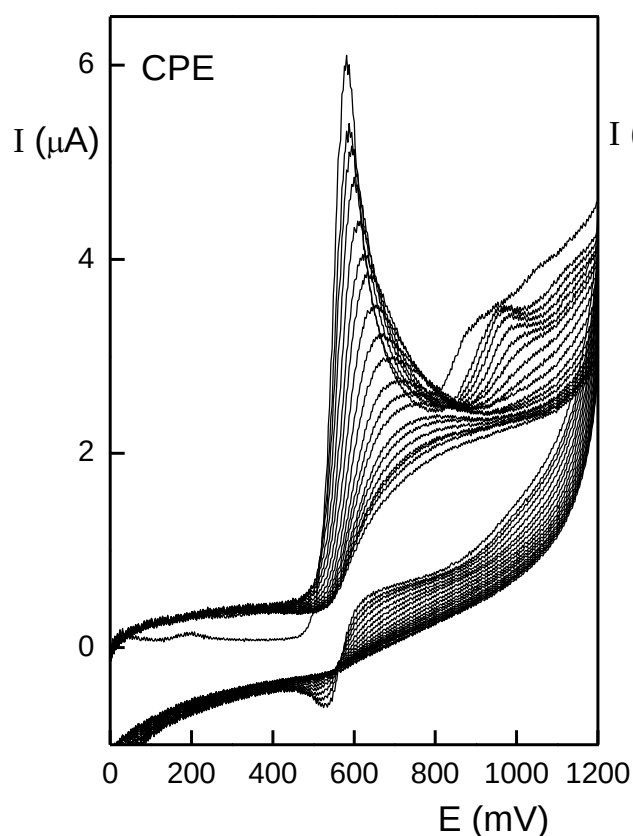
+

- Chemická a fyzikální odolnost
- Malý sklon k pasivaci
- Široké potenciálové okno, nízký proud pozadí
- Biokompatibilní, miniaturizovatelné

—

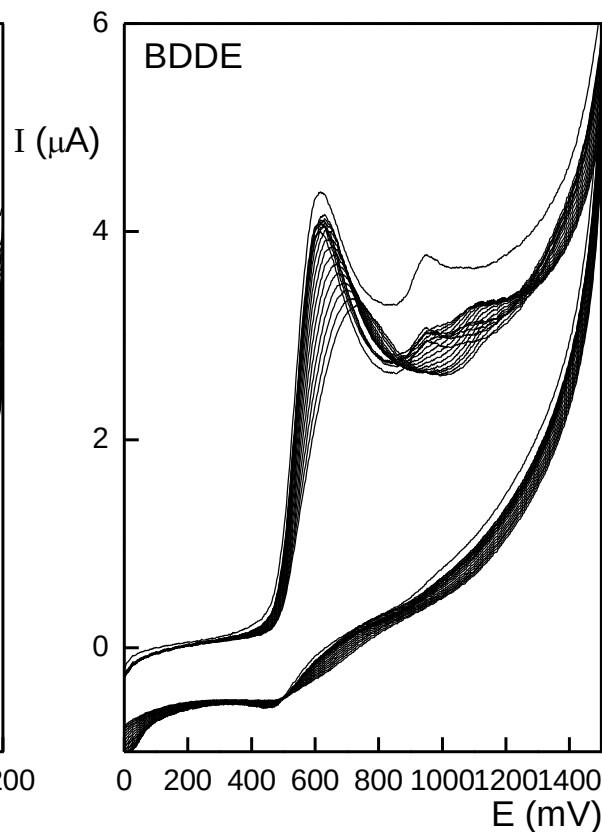
- Nižší reverzibilita
- Lze čistit v podstatě jen elektrochemicky
- Signál závisí na stavu povrchu elektrody

# Odolnost pasivaci



2A4NP ( $c = 10^{-4} \text{ M}$ ),  
opakované skeny na CPE

20. křivka – 60 % pokles



2A4NP ( $c = 10^{-4} \text{ M}$ ), opakované  
skeny na BDDE

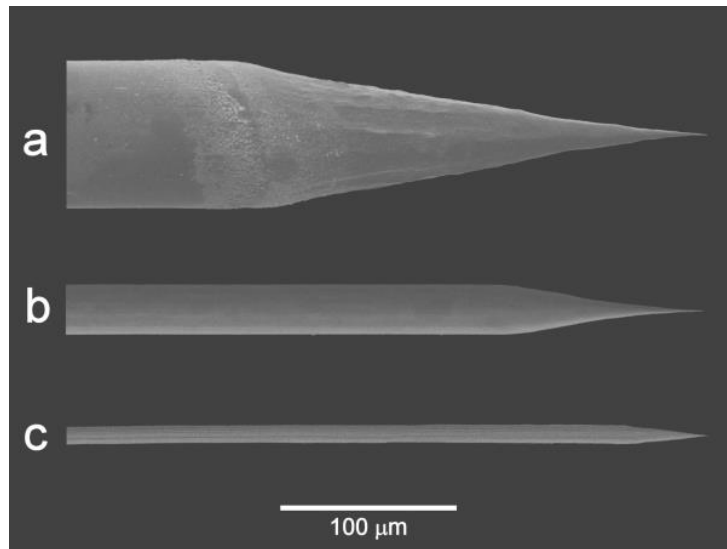
2. až 10. křivka stabilní

20. křivka – 20 % pokles

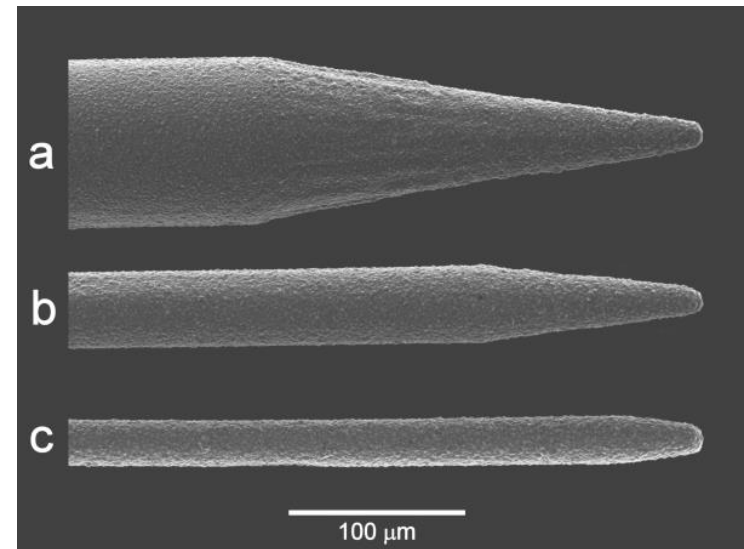
Pasivace slabší,  
ale nikoliv  
neexistující  
Elektrochemické  
čistění může být  
výhoda i  
nevýhoda

# Miniaturizace BDDE

Diamantový povlak je možné vyrobit v tloušťce řádově mikrometrické, miniaturizace pak závisí pouze na přípravě vhodného podkladu (zde elektrochemicky leptaná platina).



Platinové hroty



Miniaturizované BDDE

Dotazy?

