

Elektroda kompozytowa do zastosowania w czujniku elektrochemicznym oraz sposób wytwarzania elektrody kompozytowej do zastosowania w czujniku elektrochemicznym.

Przedmiotem wynalazku jest Elektroda kompozytowa do zastosowania w czujniku elektrochemicznym.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania elektrody kompozytowej do zastosowania w czujniku elektrochemicznym.

Elektrody węglowe są szeroko stosowane w badaniach elektroanalitycznych ze względu na ich chemiczną obojętność, stosunkowo szerokie okno potencjału i przydatność do różnych rodzajów analiz. Materiały węglowe używane w przygotowaniu elektrod stałych obejmują węgiel szklisty, włókna węglowe, sadzę, kilka form grafitu od proszku grafitowego do wysoko zorientowanego grafitu pirolitycznego i nanorurki węglowe. W oparciu o te odmiany węgla dostępne są różne typy elektrod węglowych, które są odpowiednie do zastosowań elektrochemicznych. Wśród nich najbardziej popularne są elektrody z węgla szklistego (glassy carbon electrode, GCE) i z pastą węglową (carbon paste electrode, CPE).

Znane są z amerykańskiego opisu patentowego US3648126A elektrody z pastą stanowiącą mieszaninę węgla oraz elektrolitu.

Elektrody z pastą węglową odgrywają istotną rolę w chemii elektroanalitycznej i bioelektrochemii ze względu na ich szczególne właściwości. Elektrody te wykazują niski prąd tła i są łatwe do przygotowania. W rzeczywistości prądy resztkowe napotykane przy tych elektrodach są znacznie niższe niż te na elektrodach z metali szlachetnych.

Konwencjonalne elektrody do pasty węglowej używają mieszaniny proszku grafitowego i organicznej cieczy wiążącej, która nie miesza się z

roztworem wodnym. Pasta taka służy nie tylko do utrzymania stabilnego kształtu elektrody i wypełnienia szczelin między cząstkami grafitu, ale może również oddzielić grafit od roztworu próbki. Elektrody z pastą węglową zwykle wykorzystują oleje parafinowe jako nieelektrolityczne środki wiążące.

Znany jest z chińskiego opisu patentowego CN1138138C sposób wytwarzania elektrod z pastą węglową zawierających opcjonalnie olej parafinowy. Wariant sposobu obejmuje, między innymi połączenie 60 mg pyłu węglowego z 40 mg oleju parafinowego a następnie umieszczenie w mieszaninie pręta elektrycznego i uformowanie elektrody.

Elektrody tego rodzaju cechuje często brak stabilności i niski stosunek sygnału do szumu oraz wysoki poziom tła eksperymentalnego. Nie nadają się one do stosowania w rozpuszczalnikach organicznych z powodu rozpadu pasty.

Elektrody kompozytowe definiuje się jako powierzchnię składającą się z uporządkowanego lub losowego układu (zespołu) obszarów przewodnika, zwykle o wymiarach mikrometrów, oddzielonych od siebie izolatorem. Elektrody kompozytowe mogą być używane w szerokim zakresie pH oraz w różnorodnych rozpuszczalnikach, wykazują dobre przewodnictwo elektryczne, stabilność, duży zakres użytecznych potencjałów i niski koszt w porównaniu do innych elektrod, takich jak metaliczne lub diamentowe. Kompozyty grafitowe mają wysoką wartość wewnętrznej oporności i bardzo niski czas relaksacji, jeśli porównać je ze skalą czasową procesów elektrochemicznych.

Znane są z brytyjskiego opisu patentowego GB2135334A elektrody z kompozytu węglowego oraz sposoby ich wytwarzania. Sposoby te obejmują m.in. wytwarzanie zewnętrznej i wewnętrznej części elektrody, korzystnie jednocześnie, a także korzystnie z wykorzystaniem związku prekursorowego przed karbonizacją.

Znane są z artykułu naukowego "Paraffin-Graphite Based Composite Electrodes as Substrate for the Electrodeposition of Conductive Films with Analytical Purposes" autorstwa Fonseca, C. A.; dos Santos, T. A. D.; Resende, A. C.; Semaan, F. S. zamieszczonego w *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), ss. 538-547, elektrody kompozytowe wykorzystujące grafit w roli materiału przewodzącego oraz parafinę jako warstwę izolacyjną.

Parafina, stosowana jako faza izolacyjna w elektrodach, ma ogromny potencjał do wykorzystania, ze względu na dużą dostępność, łatwość formowania, w razie potrzeby łatwej regeneracji powierzchni, a także ze względu na niski koszt. Jednocześnie łatwość formowania materiału skutkuje nietrwałością powierzchni co przekłada się na trudności z rejestracją powtarzalnych sygnałów w szerokim zakresie liniowości.

Istotą elektrody kompozytowej do zastosowania w czujniku elektrochemicznym jest to że faza izolacyjna w kompozycie elektrody wykonana jest z piceiny. Korzystnie piceina stanowi od 30% do 60% masy kompozytu elektrody. Korzystnie węglowym materiałem przewodzącym prąd stanowiącym warstwę przewodzącą jest sproszkowany grafit. Korzystnie, sproszkowany grafit stanowi nie więcej niż 40 % do 70 % masy kompozytu. Korzystnie, kompozyt elektrody zawiera cząsteczki grafitu o wielkości od 5 do 100 mikrometrów. Korzystnie kompozyt umieszczony jest wewnątrz obudowy elektrody z umieszczonym wewnątrz tejże prętem przewodzącym prąd elektryczny zakończonym kontaktem elektrycznym. Korzystnie obudowa elektrody wykonana jest z teflonu. Korzystnie średnica powierzchni pracującej elektrody wynosi od 1 do 3 mm. Korzystnie obudowa połączona jest z obejmującym ją pierścieniem, który umożliwia umocowanie elektrody na statywie.

Istotą sposobu wytwarzania elektrody kompozytowej do zastosowania w czujniku elektrochemicznym jest to, że najpierw odmierza się odpowiednie ilości składników obejmujących węglowy materiał

przewodzący prąd w postaci stałej oraz piceinę w postaci stałej, tak by masa piceiny stanowiła od 30 do 60% sumy mas wszystkich użytych składników. Następnie miesza się odmierzone ilości składników, a potem otrzymaną w ten sposób mieszaninę podgrzewa się w tyglu kwarcowym w temperaturze 95-100 stopni Celsjusza, doprowadzając do jej homogenizacji. Otrzymany przy pomocy tych czynności kompozyt prasuje się i umieszcza wewnątrz obudowy elektrody, ukształtowanej tak by zapewniała powierzchnię czynną elektrody o średnicy 1-3 mm, po czym w obrębie obudowy umieszcza się pręt przewodzący i łączy się go trwale z materiałem kompozytowym tworząc w miejscu połączenia kontakt elektryczny. Następnie tak otrzymaną elektrodę pozostawia się w temperaturze pokojowej przez okres 24 godzin. Korzystnie węglowym materiałem przewodzącym prąd jest sproszkowany grafit o wymiarach cząsteczek od 5 do 100 mikrometrów. Korzystnie po wytworzeniu elektrody i w trakcie pozostawienia jej w temperaturze pokojowej na 24 godziny, dokonuje się jej mechanicznego przygotowania jej powierzchni poprzez polerowanie.

Piceina to niereaktywna termoplastyczna substancja, stanowiąca mieszaninę węglowodorów pochodzących z szelaku, bitumenu i kauczuku. Cechuje ją niska prężność pary ( $8 \times 10^{-4}$  torr w 25 stopni Celsjusza), znakomita adhezja do szkła i metalu, temperatura mięknięcia rzędu ok. 80-90 stopni Celsjusza, i maksymalna bezpieczna temperatura pracy rzędu 50-60 stopni Celsjusza. Piceina rozpuszcza się w benzynie, benzenie, chloroformie, eterze, ksylenie oraz terpentynie.

Zastosowanie piceiny w konstrukcji i jako elementu konstrukcyjnego elektrod daje możliwość wielokrotnego polerowania powierzchni, która posiada cechy elektrody z węgla szklistego. Procedurę wytworzenia nowego czujnika można wykonać w typowym laboratorium a jej koszt jest bardzo niski. Ponieważ mieszaninę piceiny z grafitem można łatwo kształtować, wykonanie różnych kształtów i rozmiarów elektrod jest

wykonalne. Dodatkowo istnieje w przyszłości możliwość praktycznie nieograniczonych możliwości modyfikowania składu mieszaniny oraz nakładania warstw na powierzchnię elektrody. Wytworzoną w wyniku zastosowania sposobu wytwarzania elektrody według wynalazku elektrodę cechuje, w porównaniu z elektrodami pastowymi, duża trwałość i stabilność powierzchni elektrody (możliwość wykorzystania w pomiarach przepływowych, brak zniekształceń w temperaturze pokojowej także po polerowaniu), powtarzalność sygnału, niski stosunek sygnału do szumu, niski poziom tła rejestrowanego w roztworze elektrolitu i możliwość uniknięcia procedury koniecznej do stabilizacji linii bazowej, a także szeroki zakres liniowości w przypadku oznaczania typowych analitów, jak również niska rezystancja, wysoka zwilżalność, korzystna morfologia powierzchni elektrody. Możliwe jest stosowanie elektrody w środowisku z rozpuszczalnikiem organicznym. W przypadku nowego rozwiązania nie ma konieczności częstej wymiany pasty, która stanowi powierzchnię czynną. Wyeliminowany został także problem utraty pewnych części substancji aktywnej sensora w czasie jego mechanicznego przygotowania do pracy. Nie występuje także efekt braku powtarzalności sygnału. Jedną z bardzo ważnych zalet proponowanej elektrody jest jej zdolność do obniżania nadpotencjału związków elektroaktywnych, w szczególności biomolekuł, oraz do zwiększania szybkości procesów wymiany elektronów, które uważa się za spowodowane modyfikacją mikrostruktury elektrody przy użyciu piceiny jako środka wiążącego.

Przedmiot wynalazku uwidoczniono na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia konstrukcję elektrody kompozytowej do zastosowania w czujniku elektrochemicznym, a Fig. 2 przekrój poprzeczny tej elektrody.

Elektroda kompozytowa do zastosowania w czujniku elektrochemicznym składa się z kompozytu 1 elektrody umieszczonego wewnątrz wykonanej z teflonu obudowy elektrody 2 z umieszczonym wewnątrz prętem przewodzącym prąd elektryczny 3 zakończonym

kontaktem elektrycznym 4. Średnica powierzchni czynnej elektrody wynosi 2 mm. Obudowa 2 połączona jest z obejmującym ją pierścieniem 5, który umożliwia umocowanie elektrody na statywie. Kompozyt 1 składa się z cząsteczek sproszkowanego grafitu o wielkości 50 mikrometrów rozproszonych w piceinie, przy czym piceina stanowi 40 % masy kompozytu natomiast grafit stanowi 60% jego masy.

Sposób wytwarzania elektrody kompozytowej do zastosowania w czujniku elektrochemicznym polega na tym że najpierw odmierza się odpowiednie ilości grafitu w postaci sproszkowanej i piceiny, w postaci stałej tak by masa piceiny stanowiła 40% masy składników, zaś masa grafitu stanowiła 60 % masy składników. Następnie miesza się odmierzone ilości piceiny i grafitu, a potem otrzymaną w ten sposób mieszaninę podgrzewa się w tyglu kwarcowym w temperaturze 100 stopni Celsjusza, doprowadzając do jej homogenizacji, po czym otrzymany przy pomocy tych czynności kompozyt 1 prasuje się i umieszcza wewnątrz, wykonanej z teflonu obudowy elektrody 2 ukształtowanej tak by zapewniała powierzchnię czynną elektrody o średnicy 2 mm, po czym w obrębie obudowy 2 umieszcza się pręt przewodzący, wykonany ze stali 3 i łączy się go trwale z materiałem kompozytowym tworząc w miejscu połączenia kontakt elektryczny 4, a następnie tak otrzymaną elektrodę pozostawia się w temperaturze pokojowej przez okres 24 godzin. Po wytworzeniu elektrody i w trakcie pozostawienia jej w temperaturze pokojowej na 24 godziny, dokonuje się jej mechanicznego przygotowania jej powierzchni poprzez polerowanie jej z wykorzystaniem proszku polerskiego.

Akademia Górniczo-Hutnicza

im. Stanisława Staszica w Krakowie

PEŁNOMOCNIK

  
dr Maciej Magoński  
Rzecznik Patentowy  
3395