

# ELECTROCHEMICAL DETECTION OF PURINE BASES USING THICK FILM $\text{Cu}_2\text{O}$ ELECTRODES

**Petr Gabriel**

Bachelor Degree Programme (3), FEEC BUT

E-mail: xgabri11@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jana Chomoucká

E-mail: chomoucka@feec.vutbr.cz

**Abstract:** Cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) is a p-type metal oxide semiconductor with a direct band gap of 2.0–2.2 eV. It has attracted increasing interest due to its promising application in magnetic devices, solar energy conversion and catalysts [1]. New types of solid electrodes are necessary for small device technologies contrary to standard electrochemical analysis, where mercury drop electrodes are commonly used. The performance of solid electrode is determined by its surface modifications to make it sensitive and selective towards a certain analyte, to obtain either chemically or biochemically modified electrodes [2]. Solid electrodes can be fabricated by thick-film technology (TFT) process. The advantage of TFT is its flexibility, low production costs, good reproducibility and good electrical and mechanical properties of electrodes.

**Keywords:** thick-film technology,  $\text{Cu}_2\text{O}$  electrode, cyclic voltametry, adenine

## 1. ÚVOD

Pomocí elektrochemických tlustovrstvých senzorů můžeme detekovat velké množství látek od  $1 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Tyto senzory lze použít při detekci těžkých kovů, měření znečištění ovzduší, podzemní vody a zeminy. Jejich využití je také ve zdravotnictví.

Cílem této práce bylo elektrochemicky detekovat adenin v 0,2 mol/l acetátovém pufru. Detekce byla provedena pomocí elektrod vyrobených z nanočástic oxidu měďného ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) při skenovací rychlosti 100 mV/s.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. VÝROBA ELEKTROD

Planární tlustovrstvé (TLV) elektrody byly vyrobeny standardní TLV technologií na síťotiskovém poloautomatu AUREL C880 s následným výpalem v průběžné peci BTU TFF51 při 850 °C.

Aktivní vrstva elektrody byla nanášena dvěma způsoby. U první metody byly  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanočástice ve formě TLV polymerní pasty nanášeny síťotiskem na připravený substrát a následně zasušeny. V případě druhé metody byly  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanočástice částice rozdispergovány v N-Methyl-Pyrrolidonu a poté nanášeny pomocí stříkací pistole na substrát vyhřátý na 220°C. K zasušení částic docházelo rovnou při kontaktu mikrokapiček se substrátem.

### 2.2. CYKLIČKÁ VOLTAMETRIE

Voltametrie je nejčastěji používaná elektrochemická metoda, kdy se na pracovní elektrodu (rtuť, platina, zlato atd.) vkládá potenciál, který se v čase lineárně mění libovolnou zvolenou rychlostí, a sleduje se proudová odezva [3].

Se vzrůstající koncentrací měřeného roztoku dochází ke změně proudové odezvy a na křivce vznikají vlny. S rostoucím přenášeným elektrickým nábojem dochází ke zvyšování hodnoty proudu

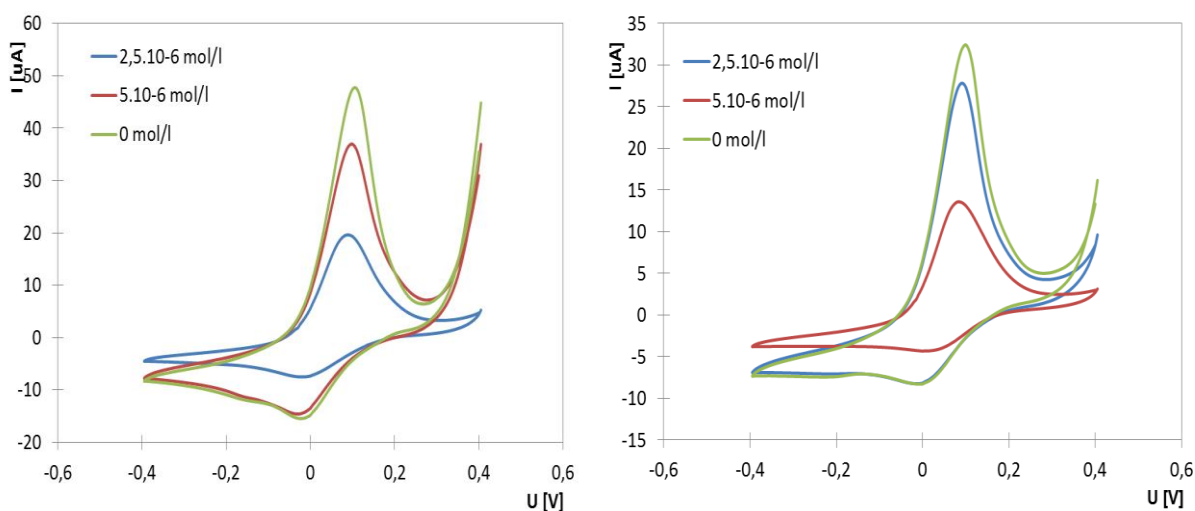
(křivka má vyšší maximální hodnoty), která je přímo úměrná koncentraci detekované látky, napětí, při kterém k tomuto nárůstu došlo, je pak pro danou látku a systém typické.

V této práci byla použita cyklická voltametrie (CV) pro elektrochemickou analýzu adeninu. Elektrody procházely polarizací v rozmezí potenciálu 0,4 až -0,4V. Pracovní napětí bylo měněno od kladného potenciálu (redukce) k potenciálu zápornému a poté od záporného ke kladnému (oxidace). Při této změně byla měřena proudová odezva. Měření bylo provedeno ve tříelektrodovém systému měření (pracovní  $\text{Cu}_2\text{O}$  elektroda, referenční elektroda ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ ) a Pt pomocná elektroda).

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem práce bylo vytvořit elektrody a ověřit jejich funkčnost při detekci adeninu v acetátovém pufru. Substráty s přívody pro elektrody byly vyrobeny na síťotiskovém poloautomatu z  $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{Pt}$  pasty (ESL 9562), přičemž polovina z nich byla navíc překryta uhlíkem, aby bylo možné odfiltrout případný nežádoucí vliv stříbrného kontaktu na odezvu. V dalším kroku byly na elektrody nanese-ny částice  $\text{Cu}_2\text{O}$  pomocí síťotisku nebo stříkáním.

Ověřování funkčnosti elektrod probíhalo pomocí cyklické voltametrie. V prvním kroku docházelo ke snižování napětí, probíhala redukce  $\text{Cu}^+$  iontů na  $\text{Cu}^0$ . Při opačném kroku v druhé polovině cyklu docházelo k oxidaci a z mědi se opět stával  $\text{Cu}_2\text{O}$ . První měření bylo vždy pro čistý pufr a postupně bylo zvyšováno množství adeninu ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l) na 50  $\mu\text{l}$  a 100  $\mu\text{l}$ , což odpovídá koncentraci  $2,5 \cdot 10^{-6}$  a  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l. V těchto koncentracích už byla jasně zřetelná změna odezvy oproti čistému pufru.



Obrázek 1: Průběh detekce adeninu CV na tisknuté elektrodě s uhlíkem (vlevo) a bez uhlíku (vpravo)

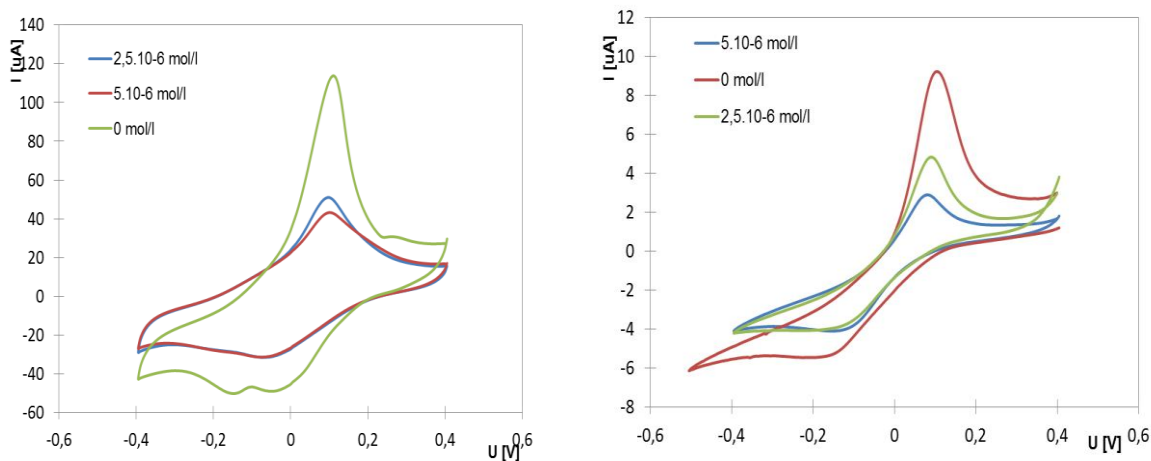
Adenin se podařilo detekovat, ale pouze nepřímou metodou, kdy byl místo adeninového píku detekován pík mědi při potenciálu 100 mV. Tento pík se v závislosti na koncentraci měnil. Nejvyšší hodnoty dosahoval v momentech, kdy byl proměřován pouze čistý pufr. S narůstající koncentrací adeninu se zmenšoval.

Tento jev nastal u všech proměřovaných elektrod. U obou stříkaných elektrod a u tisknuté elektrody s uhlíkem také docházelo k prudkému poklesu píku i při nízké koncentraci adeninu a posléze byl již pokles pomalejší (Obrázek 1). U tisknuté elektrody bez uhlíku byl pokles mezi čistým pufrům a pufrům s adeninem pozvolnější.

Stříkané elektrody byly navíc citlivější na vzrůstající koncentraci adeninu než tiskuté elektrody, což se projevilo mnohem větší proudovou odezvou (Obrázek 2). Obzvláště dobře je to zřejmé u stříkaných elektrod s uhlíkem. Na těchto elektrodách dosahoval pík přes 150 mA. U tisknutých elektrod

s uhlíkem byla odezva oproti očekávání velmi malá, což je pravděpodobně způsobeno obalením aktivních částic elektrody pojivem.

Ke snižování proudové odezvy s rostoucí koncentrací adeninu docházelo z toho důvodu, že se adenin navázal na  $\text{Cu}_2\text{O}$ , čímž došlo ke snížení aktivního povrchu elektrody. Při určité koncentraci adeninu došlo k zaplnění všech volných vazeb na  $\text{Cu}_2\text{O}$  a tím došlo k zamezení další změny proudové odezvy.



Obrázek 2: Průběh detekce adeninu CV na stříkané elektrodě s uhlíkem (vlevo) a bez uhlíku (vpravo)

#### 4. ZÁVĚR

V této práci bylo vyrobeno 56 různých elektrod pro detekci adeninu s  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanočásticemi, které byly podrobeny elektrochemické analýze adeninu a na základě výsledků porovnány.

Na většině elektrod se podařilo reprodukovatelně detekovat změnu koncentrace adeninu v acetátovém pufru. Tato změna byla nepřímá, protože se vzrůstající koncentrací docházelo k poklesu proudové odezvy. Nejlepší odezvy bylo dosaženo na elektrodě stříkané elektrodě s uhlíkem, naopak na tisknuté elektrodě s uhlíkem byla odezva nejmenší.

#### PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory grantu GAČR 102/08/1546.

#### REFERENCE

- [1] Zahmakiran, M., Ozkar, S., *et al.*: A novel, simple, organic free preparation and characterization of water dispersible photoluminescent  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanocubes, *Mater. Lett.*, 2009, 63, 400-402.
- [2] Pravda, M., O'Meara, C., *et al.*: Polishing of screen-printed electrodes improves IgG adsorption, *Talanta*, 2001, 54, 887-892.
- [3] *Pedagogická fakulta Univerzity Karlovy* [online]. 2010 [cit. 2011-11-23]. Katedra chemie a didaktiky chemie. Dostupné z WWW: <http://userweb.pdf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/Voltametrie.pdf>