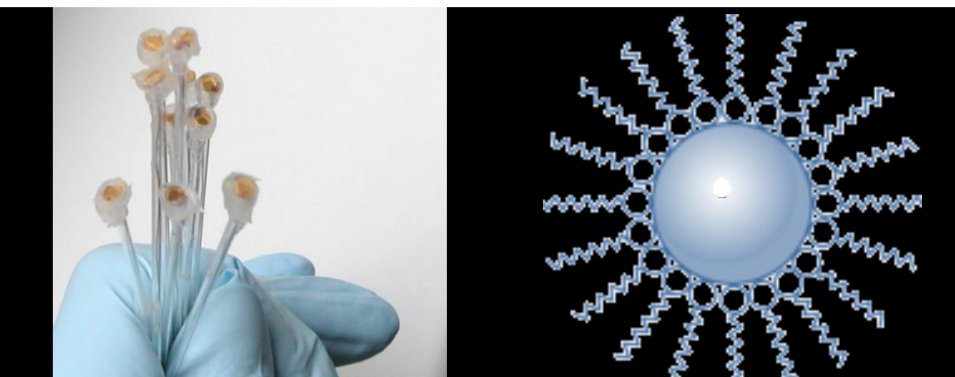


Elektrochemický senzor pripravený na báze superparamagnetickej nanočasticovej membrány je založený na anomálnej necottrellovej difúzii k mikroštrukturovanému povrchu a využíva viacbodovú analýzu vo voltcoulometrii. Detekujú sa ióny v roztoku, pričom možno dosiahnuť významné zlepšenie citlivosti detekcie. Odozva je závislá na externých vplyvoch, ktorým bol senzor vystavený pred meraním.

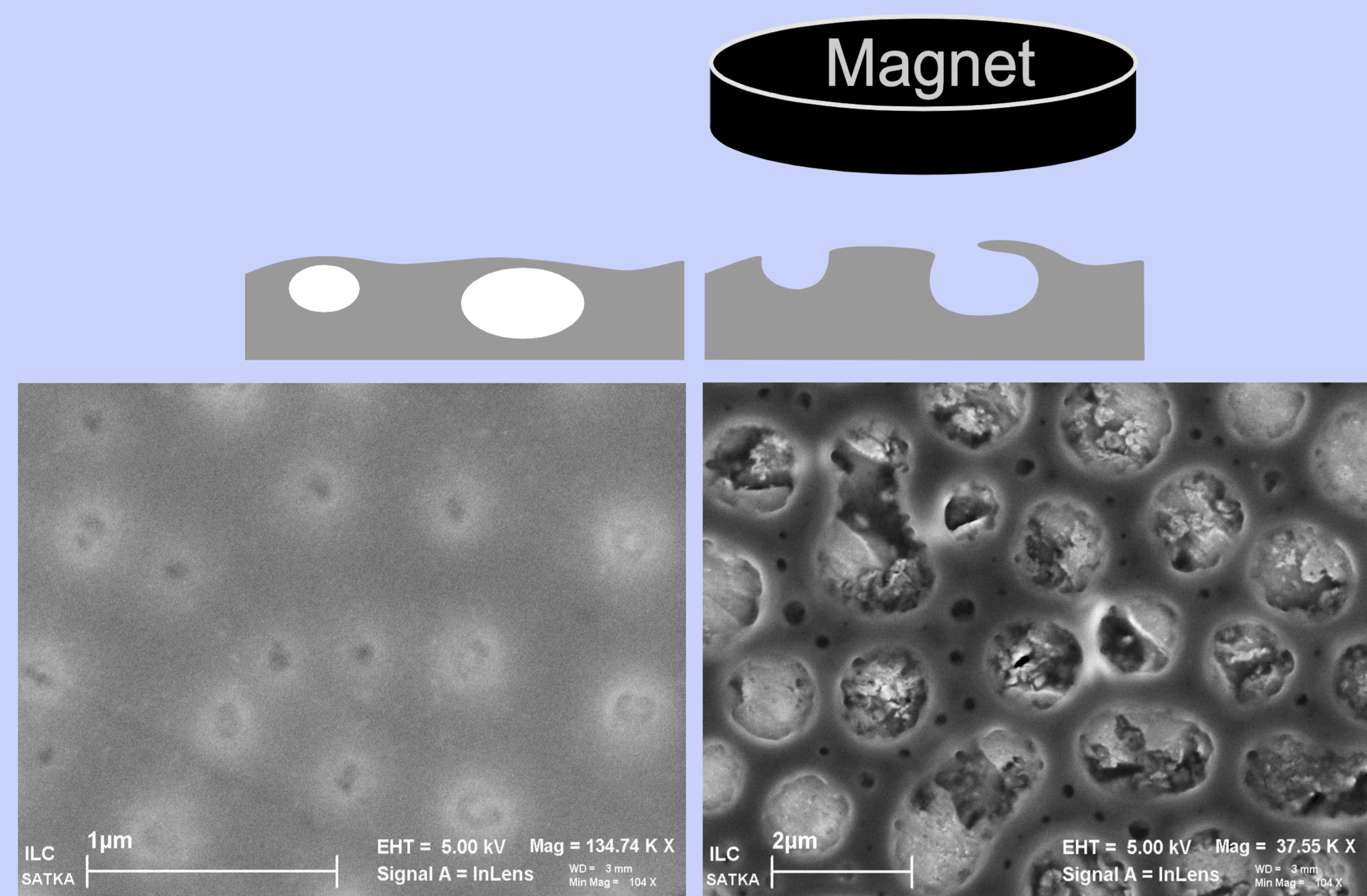


## Nanočastice

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanočastice boli syntetizované vysokoteplotnou reakciou z acetylacetonátu železa, surfaktant tvorí kyselina olejová a oleylamin. Ako rozpúšťadlo nanočastíc bol použitý chloroform.

## Nanočasticová membrána - SEM snímky pred a po vložení do magnetického poľa

Nanočasticové membrány boli pripravené na očistenom zlatom povrchu schnutím z kvapky emulzie nanočastíc. Použitie superparamagnetických nanočastíc umožňuje tvarovať membrány magnetickým poľom (intenzita použitého magnetického poľa bola  $\sim 1$  T).



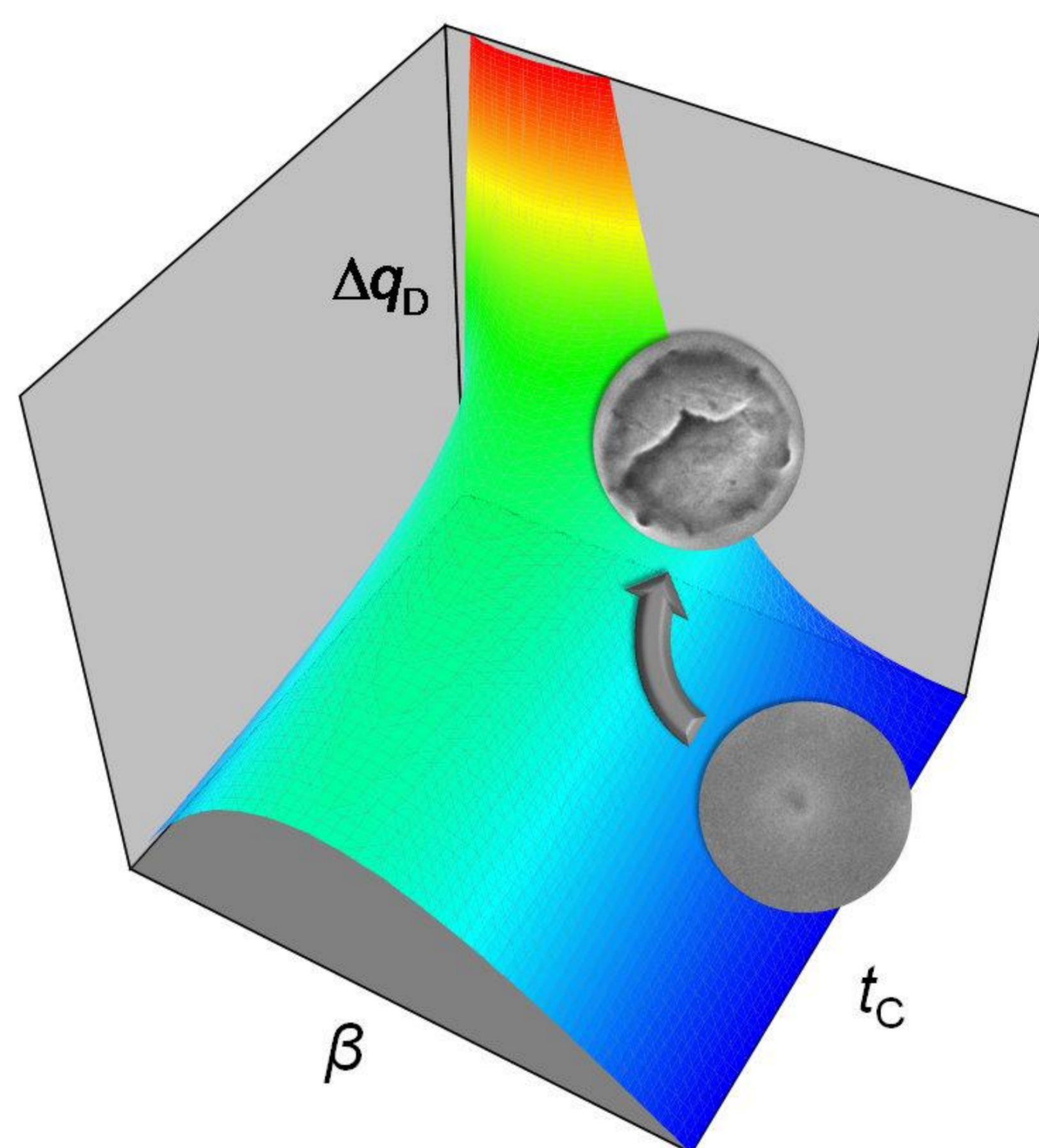
## Anomálna necottrellovská kinetika difúzie

Zaviedli sme dva kinetické parametre  $\beta$  a  $t_c$ , ktoré fenomenologicky popisujú odchýlky od Cottrellovej rovnice

$$q_D \propto \sqrt{t_c} \left( \frac{t}{t_c} \right)^\beta$$

Anomálna kinetika je často pozorovaná na mikroštrukturovaných a fraktálových povrchoch.

## Teoretická závislosť meranej voltcoulometrickej odozvy na kinetických parametroch $\beta$ a $t_c$

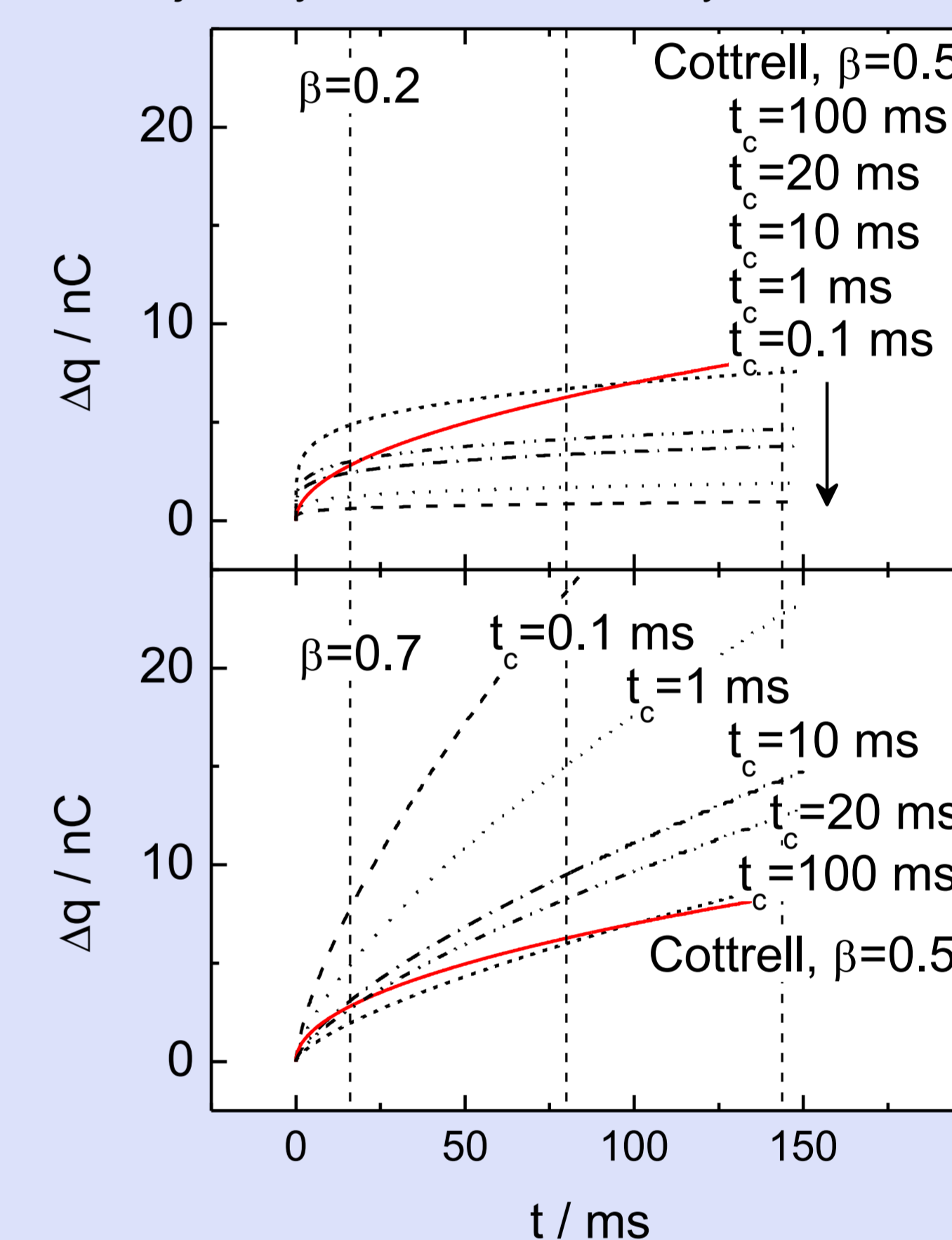


## Viacbodová analýza vo voltcoulometrii

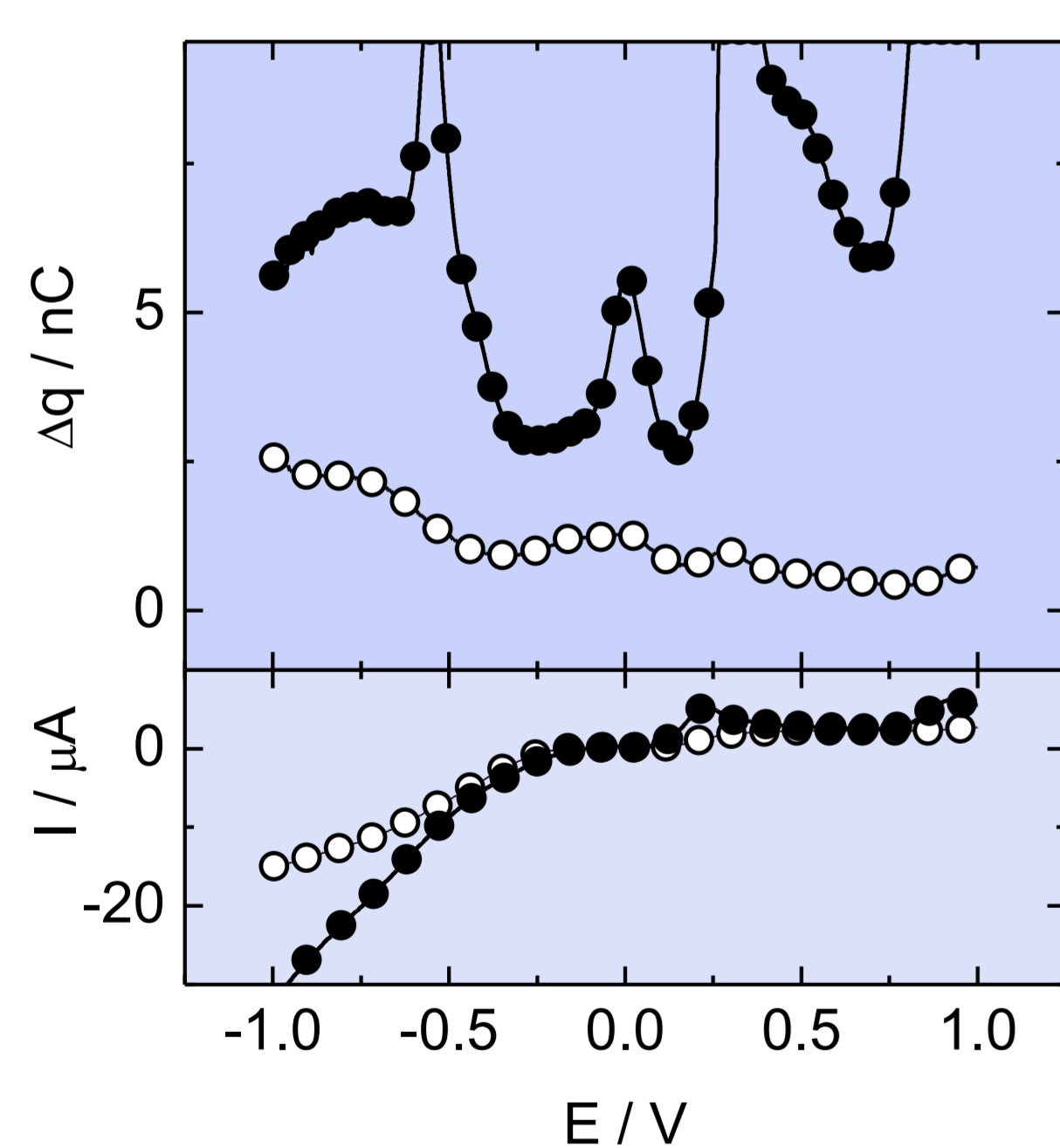
Využívame nami postavenú, na kinetiku reakcií citlivú elektrochemickú metódu, založenú na viacbodovej analýze odozvy meraného systému na potenciálový skok.

$$\Delta q_D \propto q_D(t_1) - 2q_D(5t_1) + q_D(9t_1)$$

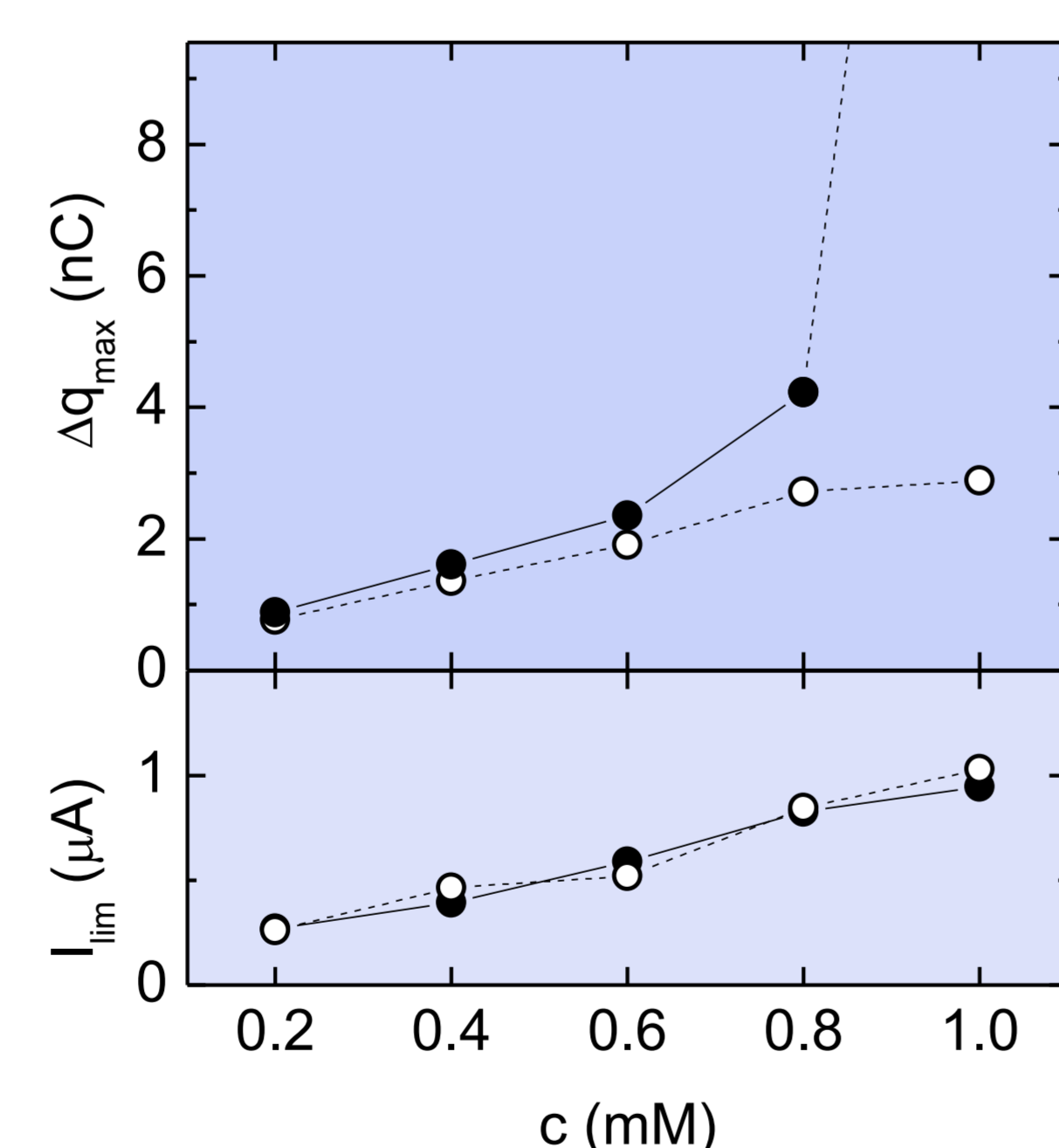
Trend necottrellovej nábojovej tranzientnej odozvy pre rozličné kinetické parametre, červená čiara zodpovedá Cottrellovej odozve ( $\beta=0.5$ ), zvislé čiarkované čiary označujú časy vzorkovania odozvy.



Voltcoulometrický ( $\Delta q$ ) a voltammetrický ( $I$ ) signál 1 mM ferokyanidu draselného vo vodnom roztoku 1 mM NaCl v závislosti na potenciáli ( $E$ , vs. Ag/AgCl) meraný na pracovnej elektróde pokrytej superparamagneticou nanočasticovou membránou pred (prázdne krúžky) a po (plné krúžky) jej expoziícii v magnetickom poli  $\sim 1$  T.



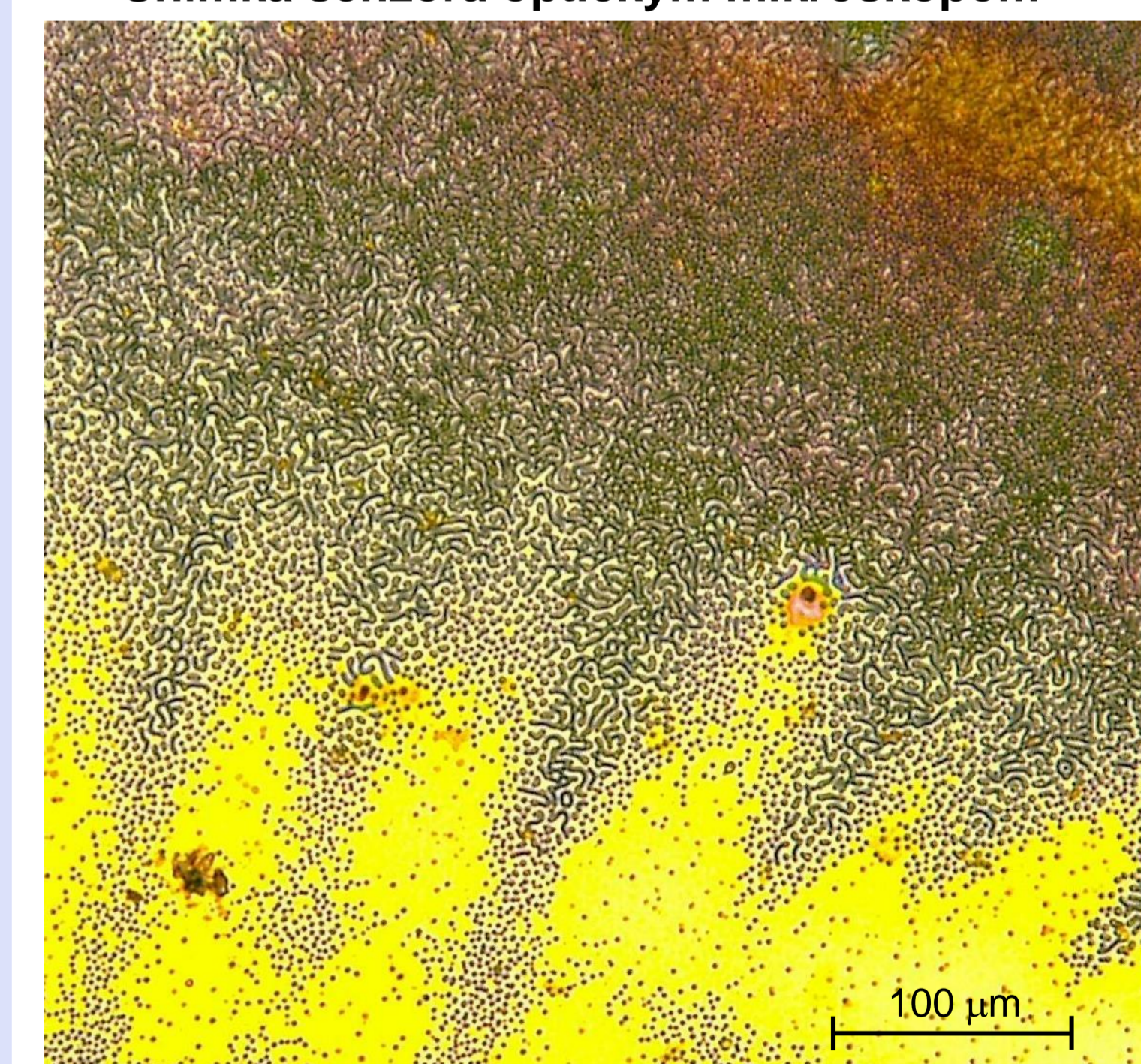
Kalibračné krivky pre voltcoulometrický ( $\Delta q$ ) a voltammetrický ( $I$ ) signál redukčno-oxidačného procesu pri potenciáli 0.28 V na pracovnej elektróde pokrytej superparamagneticou nanočasticovou membránou pred (prázdne krúžky) a po (plné krúžky) jej expoziícii v magnetickom poli  $\sim 1$  T.



## Princíp činnosti senzora

Systém samonosných membrán z magnetických nanočastíc vo funkcii pracovnej elektródy je vložený do elektrochemickej cely s možnosťou pripojenia vonkajšieho magnetického poľa vhodnej intenzity. Toto pole spôsobí tvarovú zmenu samonosných membrán. Pre zvolenú redox reakciu (napr. redox reakcia ferokyanidu draselného, alebo iného vhodného štandardu) zmeriame voltcoulometrickú odozvu systému. Ak po ľubovoľnej modifikácii samonosných membrán vonkajším pôsobením dôjde k zmene ich Youngovho modulu, tak po vložení takto modifikovanej pracovnej elektródy do cely s priloženým magnetickým poľom (identickým s tým, čo bolo aplikované pri meraní nemedifikovaných membrán) dôjde k odlišnej zmene geometrie povrchu elektródy, a tým k zmene kinetiky redox reakcie prebiehajúcej v cele. Následkom toho dôjde k zmene meraného voltcoulometrického signálu v porovnaní s nemedifikovanou membránou. Takto bol otestovaný vplyv ozónu na pripravený senzor.

## Snímka senzora optickým mikroskopom



## Záver

Magnetickým poľom boli indukované zmeny v kinetike redukčno-oxidačných reakcií prebiehajúcich na povrchu elektródy pokrytej systémom superparamagnetických nanočasticových membrán. Tieto zmeny vedú nielen k zosilneniu meranej voltcoulometrickej odozvy senzora, ale otvárajú aj cestu ku konštrukcii senzora založeného na detekcii vplyvu rôznych fyzikálnych, chemických či biologických externých vplyvov na pružnosť a krehkosť nanomembrány, a teda na jej tvarovú reakciu na aplikované magnetické pole. Predpokladáme, že takýto senzor môže byť ďalej funkcionalizovaný modifikáciou surfaktantu alebo pokrytím ďalšou tenkou vrstvou reagujúcou na zvolený podnet.

## Podakovanie

Výskum bol podporený Agentúrou MŠVVaŠ pre štrukturálne fondy EÚ v rámci Operačného programu Výskum a vývoj projektom s názvom Centrum aplikovaného výskumu nanočastíc, aktivita 4.2, ITMS kód 26240220011 a blokovým grantom na Podporu vedy a výskumu vo vybraných výskumných smeroch významných pre Slovenskú republiku a EÚ s názvom Súbory magnetických nanočastíc a nanočasticové membrány pre aplikácie v senzoch a číslom SAV-FM-EHP-2008-01-01.

Prof. Ing. A. Šatkovi, PhD. z Medzinárodného laserového centra ďakujeme za SEM analýzu, Prof. RNDr. I. Capekovi, DrSc. z Ústavu polymérov SAV za syntézu nanočastíc.