

NANOSTRUKTUROVANÁ INDIVIDUÁLNÍ UHLÍKOVÁ VLÁKNA JAKO ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY

Lukáš Zámečník

Sekce – MECHATRONIKA

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, 2. ročník

Magisterský studijní program – NANOTECHNOLOGIE

Abstrakt: Tento článek se zabývá vývojem a charakterizací udržitelných elektrochemických senzorů založených na uhlíkových mikrovláknech derivovaných z ligninu. Cílem bylo demonstrovat využití vedlejšího produktu papírenského průmyslu jako nízkonákladového prekursoru pro výrobu funkčních elektrod.

V experimentální části byla využita metoda tažení individuálních vláken, umožňující přesnou manipulaci a cílenou depozici vláken s předdefinovanou délkou. Jako výchozí surovina byla použita vysokomolekulární frakce Kraft ligninu ze švédského smrku rozpuštěná v DMF. Připravená vlákna byla tepelně stabilizována a karbonizována za vzniku elektricky vodivých uhlíkových struktur.

Strukturální a chemické vlastnosti byly analyzovány Ramanovou a FTIR spektroskopií a SEM. Elektrochemická funkčnost byla ověřena detekcí iontů mědi a kyseliny močové jako modelového analytu. Měření cyklickou voltametrií potvrdila jasnou elektrochemickou odezvu s redoxními píky i bez další funkcionalizace. Článek potvrzuje potenciál ligninu a metody tažení pro tvorbu udržitelných analytických elektrochemických senzorů.

Klíčová slova: Lignin, tažení, uhlíkové mikrovlákno, elektroda, elektrochemie, kyselina močová

1 Úvod

Elektrochemické senzory jsou nepostradatelnými analytickými nástroji v moderní diagnostice a monitorování životního prostředí; jejich širokému využití však často brání vysoké náklady na materiály a složité požadavky na výrobu. Vzhledem k tomu, že se obor materiálového inženýrství přesouvá směrem k obnovitelným zdrojům, roste nutnost využívat recyklovatelné materiály a průmyslové vedlejší produkty k vytváření udržitelných senzorových platform. Mezi nimi představuje významnou příležitost lignin, druhý nejběžnější biopolymer po celulóze a první obsahující aromatické kruhy. Jako vedlejší produkt papírenského průmyslu vyráběný ve velkém množství byl Kraft lignin v historii nedoceněn jako palivo v tepelných elektrárnách. Jeho fenolická struktura bohatá na uhlík z něj však činí ideální prekursor pro valorizaci do vysoce výkonných uhlíkových materiálů [1, 2].

Zatímco zdrojový materiál je kritický, pro výkon senzoru jsou stejně důležité i tvar a struktura elektrody. Existuje rozsáhlý výzkum týkající se tištěných uhlíkových elektrod [3, 4] nebo vrstev z nanovláken vyrobených pomocí elektrospinningu [1, 5, 6]. Zatímco elektrospinning je účinný pro generování velkých objemů náhodných nanovláken, postrádá prostorovou přesnost požadovanou pro specifické architektury senzorů. Inovace této práce spočívá v použití dosud málo prozkoumané a precizní laboratorní metody: tažení jednotlivých vláken.

Tato technika, prozkoumaná v omezeném počtu případů [7, 8, 9] a použitá v této studii, nabízí jedinečnou výhodu: přesnou manipulaci a cílené nanášení vláken přímo na povrch senzoru. Navíc významně těží ze schopnosti kontrolovat délku vlákna, na které může významně záviset průměr vlákna v závislosti na stavu roztoku.

V této práci demonstrují účinnost těchto individuálních uhlíkových vláken připravených z ligninu jako nízkonákladové a udržitelné platformy pro pracovní elektrody. Konkrétně jsou nemodifikovaná uhlíková vlákna použita bez další funkcionalizace k detekci malých, planárních aromatických molekul, přičemž se využívá interakcí π -stackování s grafitickou strukturou [10]. Pro ověření této aplikace je senzor testován pro detekci kyseliny močové na bázi purinu s výrazným redoxním píkem, což dokazuje, že udržitelná výroba může přinést vysoce přesné analytické nástroje.

2 Materiály a metodika

2.1 Příprava roztoku

Roztok pro tažení byl připraven z vysokomolekulárního Kraft ligninu ze švédského smrku (Bäckhammer SKL2016I-R2). Byl rozpuštěn v dimethylformamidu o koncentraci 55 % a míchal se 2 dny na 60 RPM a 60 °C.

2.2 Výroba vláken

Před tažením se roztok ohřál pro snížení viskozity a nalil se do injekční stříkačky nahrazující filamentový extruder 3D tiskárny. Zařízením pro tažení byla 3D tiskárna Ender 3 V2 (obr. 1), u níž byl plastový extruder nahrazen injekční stříkačkou mechanicky poháněnou externím hydraulickým systémem. Celá tiskárna i hydraulický systém byly řízeny programem v jazyce Python s předprogramovaným grafickým uživatelským rozhraním (obr. 2) pro případné budoucí uživatele. Pomocí jednotlivých pohybů byla jehla naváděna na skleněný nebo keramický povrch. V pokročilých nastaveních bylo množství vytlačovaného materiálu určeno velikostí injekční stříkačky a viskozitou roztoku v daném okamžiku. Délka vlákna byla nastavena na 0,8 cm, s minimální potřebnou délkou pro přemostění mezery 0,5 cm.

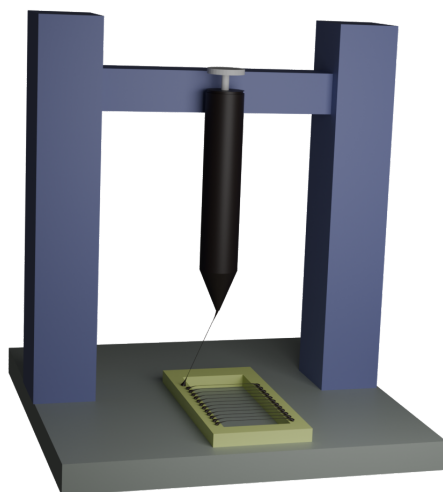


Figure 1: Model modifikované 3D tiskárny uzpůsobené pro tažení individuálních vláken z polymerního roztoku

Současná verze programu táhne vlákna podél předem definované geometrické dráhy (obr. 3). Mezi možné tvary tažení patří jednoduchá čára, při které se vlákno táhne přes již dříve

natažená vlákna, dokud není dosaženo požadovaného počtu vláken. Další jsou paralelní vlákna, představující vzorek skutečně jednotlivých vláken (obr. 4) tažených vedle sebe s přednastavenou vzdáleností mezi vlákny. Délka vlákna a šířka vrstvy jsou definovány "Width of X" a "Height of Y".

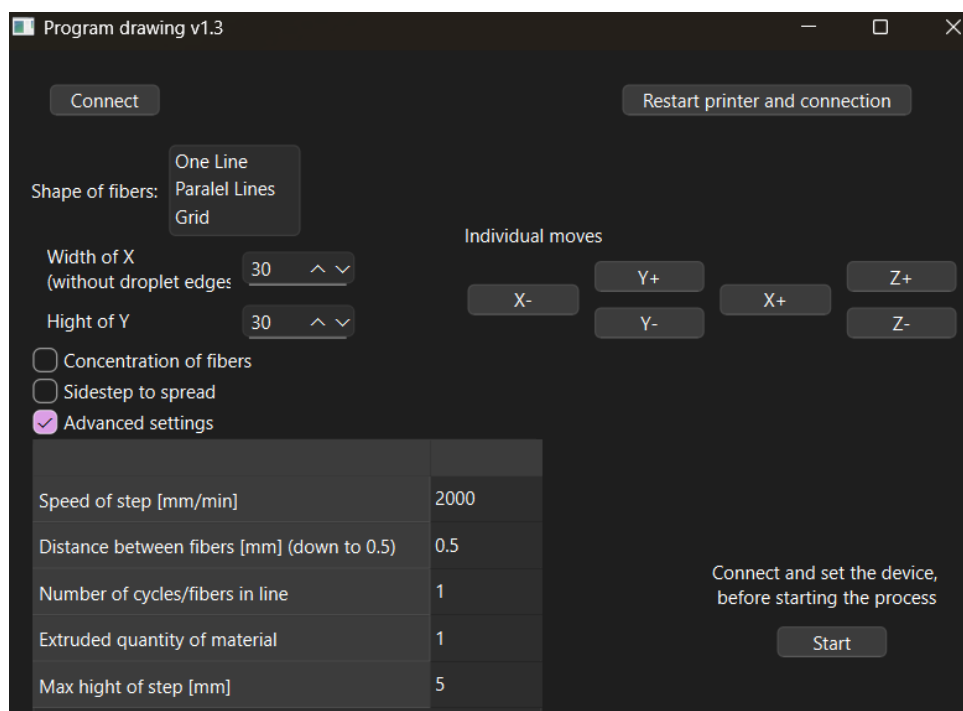


Figure 2: Grafické rozhraní aplikace pro ovládání zařízení tažení individuálních vláken

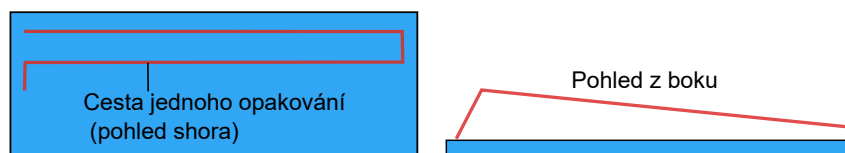


Figure 3: Grafické znázornění zvolené cesty pro jeden cyklus tažení

2.3 Teplotní úprava vláken

Vyrobená vlákna byla po tažení okamžitě umístěna do stabilizační pece s nastavenou teplotní rampou 10 °C/min a maximální teplotou 250 °C, která se udržovala po dobu 30 minut. V tomto okamžiku byla vlákna stabilizována proti samovolné degradaci a mohla být odložena stranou až do plánovaného procesu karbonizace.

Rampa karbonizace mohla být dostatečně vysoká díky vysoké molekulové hmotnosti ligninových molekul, což umožnilo rychlejší zpracování oproti jiným prekurzorům pro uhlíková vlákna (polyakrylonitril, celulóza), kde může trvat karbonizace i několik dnů místo 5 hodin. Během karbonizace byla vlákna transformována na vodivou, turbostratickou uhlíkovou strukturu připravenou na další experimenty.

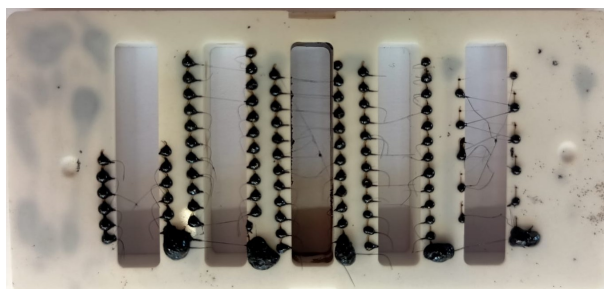


Figure 4: Paralelně natažená vlákna na korundové destičce po stabilizaci

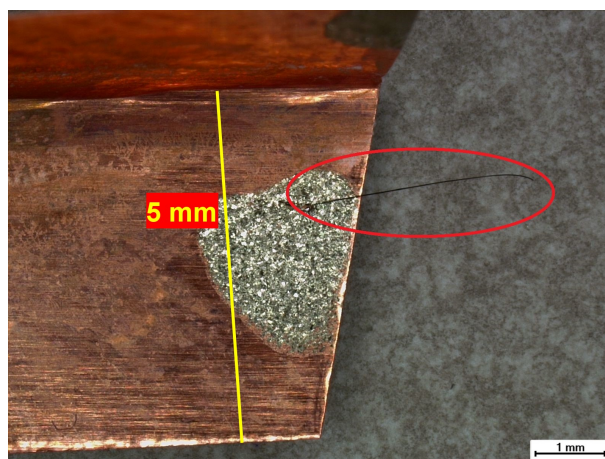


Figure 5: Makro elektrody: zakroužkované vlákno na měděném plíšku propojené stříbrnou pastou

2.4 Příprava elektrody

Hlavním úkolem pro elektrochemické měření je zajistit dostatečně pevný kontakt mezi materiálem elektrody a obvodem. Nevýhodou pro elektrochemická měření je oxidace kovů, které mohou tvořit kontakt pro křehké mikrovlákně neuchopitelné do běžných kabelů. Protože mikrovlákně jako elektroda musí být ponořené a zároveň vodivý kontakt připojený k vlákně nesmí být namočený, ponořilo se samotné vlákno do roztoku a kontakt se ponechal nad hladinou. Dostatečně flexibilní spoj mezi kabelem a vláknem vytvořil měděný plíšek, ke kterému bylo vlákno přilepené vodivou stříbrnou pastou (obr. 5).

2.5 Elektrochemická měření

Pro elektrochemickou analýzu byl použit potenciostat $\mu\text{Stat-i400}$ nebo Palmsens 4. Pro detekci základních analytů byla zvolena cyklická voltametrie (CV) z důvodu její jednoduchosti a dobře definovaného postupu. Rozsah potenciálu se pohybuje od $-0,6$ do $0,7$ V pro měření mědi a 0 až $0,7$ V pro kyselinu močovou. Síran měďnatý, obsahující oxidovatelné ionty mědi na kovovou měď, byl zvolen jako analyt pro potvrzení elektrochemické aktivity i díky vizuálnímu důkazu pokovení černých uhlíkových vláken.

Chronoamperometrie pro pokovení vláken pomocí mědi byla prováděna při $-0,2$ V po dobu 5 minut. Rychlost skenování pro měření mědi byla 20 mV/s, aby se potlačil kapacitní proud, a pro kyselinu močovou to bylo 50 mV/s. Koncentrace vodných roztoků byly 2 mM CuSO_4 v $0,1$ M Na_2SO_4 a 500 μM UA v PBS pufru obsahujícím $8,1$ mM Na_2HPO_4 , $1,5$ mM KH_2PO_4 , 137 mM NaCl a $2,7$ mM KCl pro udržení pH $7,4$.

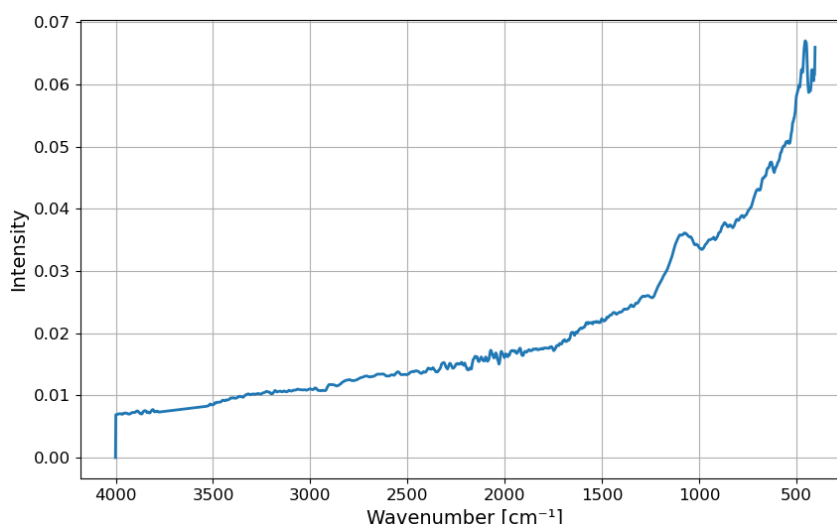


Figure 6: FTIR analýza uhlíkových mikrovláken na keramické desce. Nevykazuje žádné organické vazby ani chemické funkční skupiny. Kovalentní uhlíkové vazby nejsou pod infračerveným světlem viditelné, malý pík nad 1000 cm^{-1} je optickým artefaktem u uhlíkových materiálů. Malé píky uprostřed spektrogramu jsou způsobeny pozadím vzduchu.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Spektroskopická analýza karbonizovaných vláken

Chemická analýza pomocí Fourierovy transformované infračervené spektroskopie (FTIR, obr. 6) a Ramanovy spektroskopie (obr. 7) prokázala téměř čistý obsah uhlíku ve vláknech.

FTIR graf (obr. 6) znázorňuje, že mikrovlákna neobsahují žádné organické skupiny, s výjimkou kovalentních vazeb C-C, které nereagují na infračervené záření, a proto nejsou v grafu viditelné. Malý „hrb“ v oblasti nad 1000 cm^{-1} představuje uhlíkový artefakt, vzniklý v důsledku optických vlastností uhlíku. Malé píky, které by mohly být zavádějící při interpretaci jako výskyt organických skupin, jsou způsobeny šumem atmosférického pozadí.

Ramanovo spektrum (obr. 7) naznačuje strukturu čistého uhlíku díky „velbloudím“ vrcholům v pásech D a G, které jsou charakteristické pro uhlík. Struktura spektra byla analyzována pomocí Tuinstra-Koenigova vztahu prostřednictvím online aplikace [11]. Podobné výšky obou vrcholů odpovídají nanokrystalickému grafitu, což by podporovalo vznik turbostratické struktury po karbonizaci. Vlnová délka laseru byla 512 nm , což při dosazení do vztahu Tuinstra-Koenig a výpočtu poměru píků D a G dává velikost grafitového krystalu $17,24\text{ nm}$. Vrchol ve vlnové délce mezi $2500\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ je artefaktem uhlíku, který se nachází ve dvojnásobné vlnové délce pásu D.

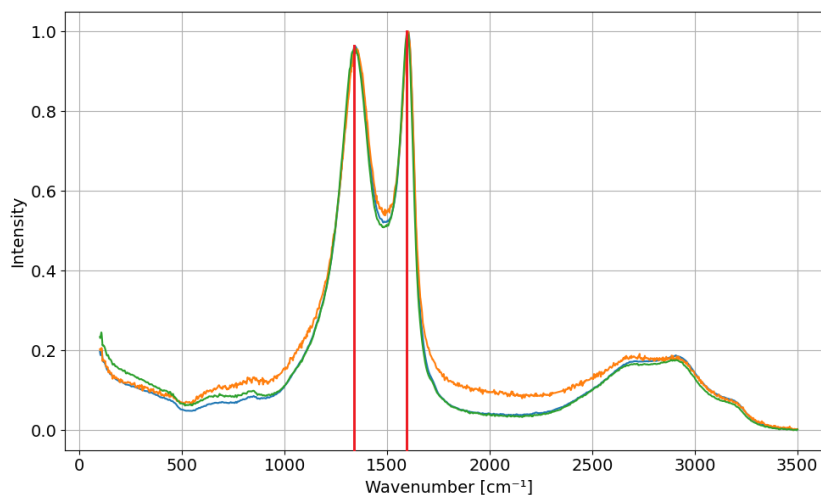


Figure 7: Ramanovo spektrum uhlíkových mikrovláken naměřené na 3 různých místech (3 různé barvy) jedné keramické desky z jedné šarže vláken, které potvrzuje srovnatelnou krystalinitu v celé struktuře po celé délce podložky. Dva výrazné píky (vlevo při 1345 cm^{-1} D pás znázorňující krystalické defekty a amorfni složku, vpravo při 1583 cm^{-1} G pás odpovídající grafické struktuře sp^2 hybridizovaných uhlíků) jsou charakteristické pro uhlíkové struktury.

3.2 Důkaz elektrochemické dostupnosti uhlíkových mikrovláken pomocí CuSO_4

První elektrochemické měření se týkalo mikrovláken ponořených do roztoku CuSO_4 , kde v redukčním směru dochází k redukci iontů mědi Cu^{2+} na jejich neutrální formu Cu^0 . Bylo prokázáno, že uhlíková mikrovlákná jsou dostatečně vodivá pro čistou odezvu při přenosu elektronů na povrchu elektrody, jak je patrné z voltamogramu s výrazným píkem v oxidačním směru (obr. 8). Píkový proud v oxidačním směru je hluboko pod formálním potenciálem CuSO_4 . Již na povrchu usazená měď se rozpouští zpět do elektrolytu jako objemový materiál, místo aby překonávala bariéru nukleace, čímž se snižuje požadovaný potenciál.

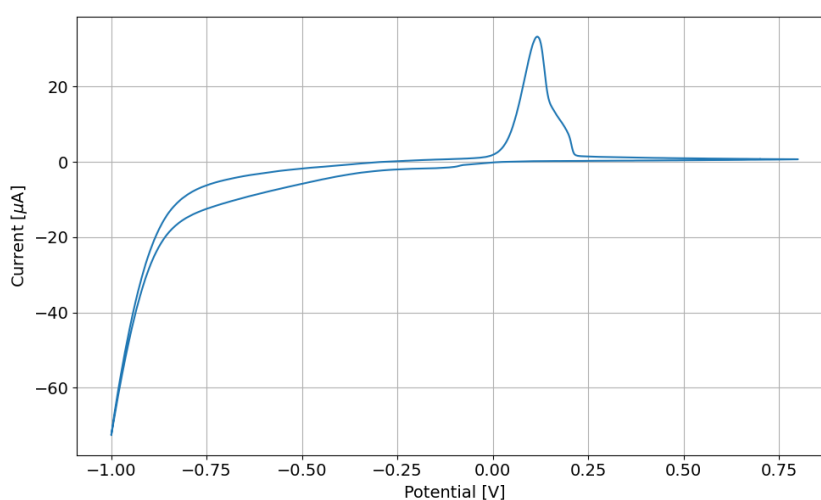


Figure 8: Třetí cyklus voltamogramu mikrovláken v roztoku CuSO_4 , kde anodický pík mědi leží kolem $0,1\text{ V}$ pro Cu^{2+} a menší pík vedle něj pochází z jiné formy mědi, pravděpodobně Cu^+ .

Jako viditelný důkaz jasně prokázalo chronoamperometrické nanášení (obr. 9) redukované kovové mědi na povrch (na obr. 10 viditelné jako tenká měděná vrstva na černém mikrovlákně) vhodnost uhlíkových mikrovláken pro elektrochemické senzory.

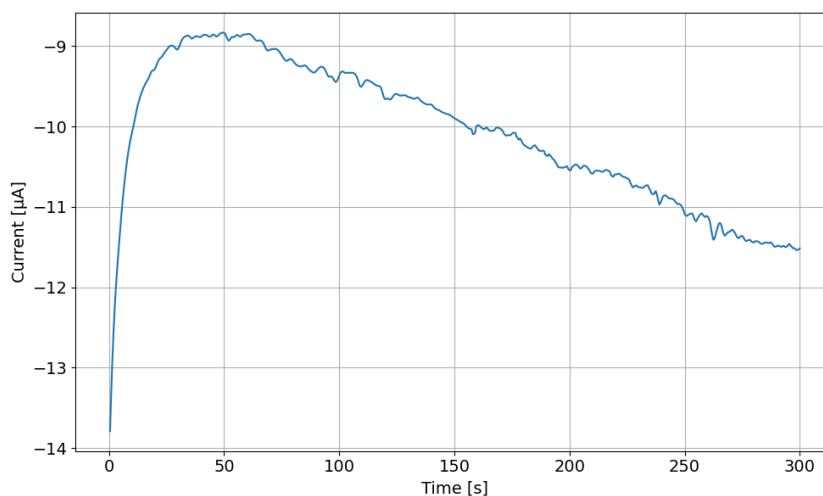


Figure 9: Chronoamperometrické nanášení mědi na mikrovlákno při $-0,2$ V po dobu 5 minut. Prudký pokles záporného proudu na začátku odpovídá nanesení první atomové vrstvy mědi na holá vlákna. Postupné zvyšování záporného proudu souvisí s rostoucím průměrem v důsledku přidávání dalších vrstev

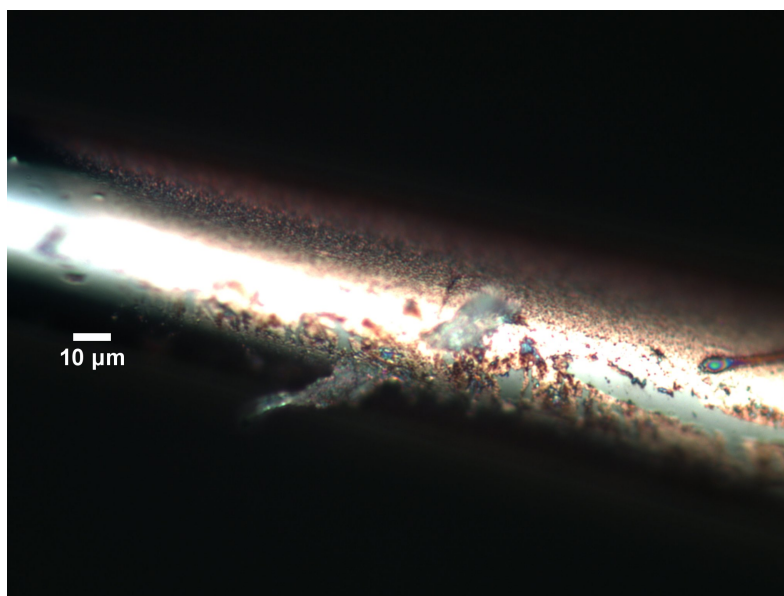


Figure 10: Mikrovlákno po chronoampérickém nanášení mědi na povrch. Tenká vrstva mědi byla nanesená při potenciálu $-0,2$ V po dobu 5 minut z roztoku CuSO_4 redukcí iontů Cu^{2+}

3.3 Detekce kyseliny močové

Obrázky 12 znázorňují voltamogramy čtyř různých vláken jako příklady nejlepších výsledků detekce kyseliny močové. První dva grafy (A a B) představují běžné chování elektrod s povrchovou plochou nad 1 mm^2 a tvaru voltamogramu podobnému "kachně". Grafy C a D reprezentují mikroelektrodové chování, sigmoidálního tvaru a omezené spíše limitujícími proudy než píkovými. Povrch těchto elektrod by měl být v oblasti μm^2 .

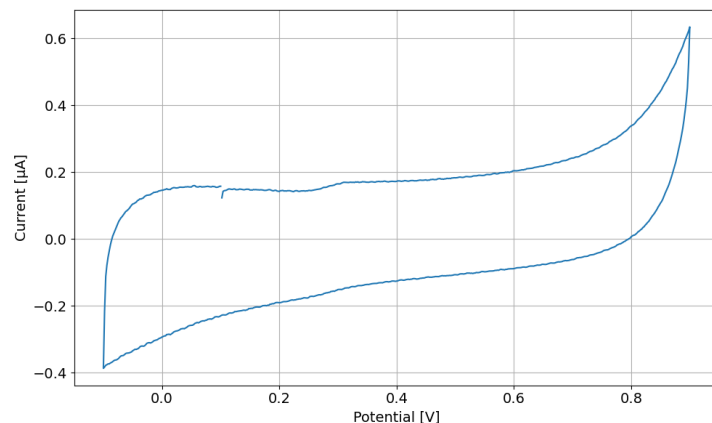


Figure 11: Voltamogram $20 \mu\text{M}$ kyseliny močové v PBS pufru, test spodní hranice detekčního limitu se stále rozpoznatelným píkem v potenciálu kolem 0.35 V

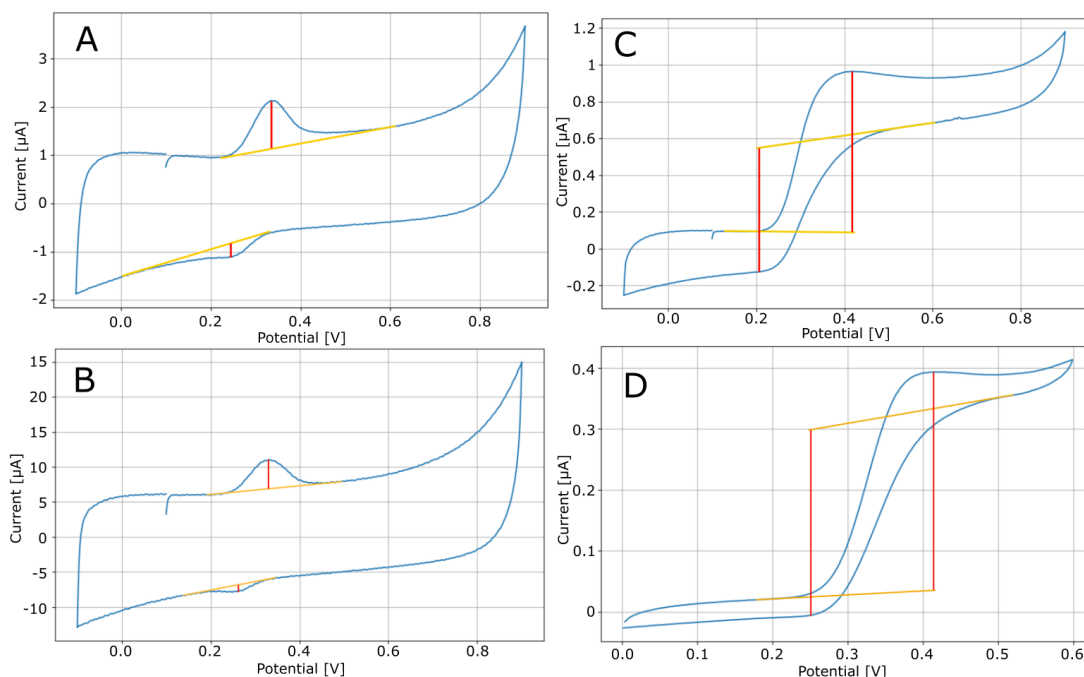


Figure 12: Voltamogramy karbonizovaných mikrovláken v PBS pufru s $500 \mu\text{M}$ kyselinou močovou jako analytem. Baseline jsou vyznačeny oranžově a faradaický proud červeně. Elektrody A a B se chovají jako makroelektrody, C a D jako mikroelektrody

4 Závěr

Tato práce dokazuje, že lignin je velmi slibným výchozím materiálem pro karbonizovaná mikrovlákná. Frakcionace ligninu stále vykazuje značné nehomogenity ve vzniklém roztoku, což vyžaduje další výzkum za účelem zlepšení reprodukovatelnosti vlastností roztoku.

Metoda tažení je rovněž vhodná pro jednotlivé mikrosenzory, avšak přesnost nanášení a propojitelnost vláken je třeba dále vylepšit, aby bylo možné dosáhnout opakovatelnosti a stabilních průměrů vláken. Možné budoucí úpravy tažného zařízení by mohly zahrnovat vestavěný laser, který vlákna krátce po tažení tepelně stabilizuje, čímž zabrání smršťování a zvýší pravděpodobnost propojení vláken na obou koncích. Další možností, která pravděpodobně poskytne přesnější celkový tvar vláken a nanesení na přesné místo, by mohl být vestavěný bubon, který by vytáhl dlouhé vlákno z jehly, a to by se ukotvilo na válci. Přesto musí být válec členěn žlaby, přes které by se dlouhé vlákno namotávalo, aby se rozčlenilo na kratší, stabilnější a lépe definovaná vlákna. Druhá úprava týkající se navíjecího bubnu je mnohem sofistikovanější.

V neposlední řadě byl elektrochemický efekt karbonizovaných mikrovláken potvrzen v několika případech. Depozice mědi byla úspěšná, stejně jako měření kyseliny močové. Překvapivě, hloubka ponoření vlákna, která souvisí s aktivní plochou vystavenou roztoku, může vytvořit voltamogram odpovídající jak mikroelektrodám, tak makroelektrodám. Vložení vlákna těsně na hladinu roztoku vytváří chování podobné mikroelektrodě, přičemž je vystaven průřez mikrovlákná a pouze část stěny. To by se dalo využít ke studiu molekul s nevratným chováním, aby se zabránilo zanechání nežádoucích meziproductů, které by narušovaly koncentraci analyzované látky v průběhu cyklů. Když je vlákno ponořeno mnohem hlouběji s aktivním povrchem převahujícím na stěnách vlákna, chová se jako běžná makroelektroda. To napomáhá čistšímu detekování redoxního formálního potenciálu analyzované látky, což umožňuje kvantitativní rozlišení neznámých molekul. Přesto může kapacitní proud potlačit faradayské proudové píky a nestabilní meziproducty mohou také vymazat část signálu. Mikrovláknenné elektrody by tak mohly být použity ve dvou různých analytických mechanismech.

Žádoucím budoucím směrem výzkumu bude analýza více analytů v různých potenciálových oknech, stanovení detekčních limitů vláknových elektrod a definování horní a dolní hranice potenciálového okna na základě difúzního proudu. To by odhalilo potenciální univerzálnost uhlíkových mikrovláken v senzorickém systému.

Literatura

1. PENG, Yutian; ZHANG, Xingyu; SUN, Ruiling; ZHANG, Xunlong; GE, Can; LIU, Yuqing. Review of electro-spun carbon nanofiber electrode materials for electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2024, vol. 12, no. 47, pp. 32566–32592 [visited on 2026-01-19]. ISSN 2050-7496. Available from DOI: 10.1039/D4TA06221C.
2. DUVAL, Antoine; LAWOKO, Martin. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2014, vol. 85, pp. 78–96 [visited on 2022-11-09]. ISSN 1381-5148. Available from DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017.
3. WANG, Joseph; TIAN, Baomin; NASCIMENTO, Valeberes B; ANGNES, Lucio. Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks. *Electrochimica Acta* [online]. 1998, vol. 43, no. 23, pp. 3459–3465 [visited on 2026-01-19]. ISSN 0013-4686. Available from DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00092-9.

4. WAHYUNI, Wulan Tri; PUTRA, Budi Riza; FAUZI, Achmad; RAMADHANTI, Desi; ROHAETI, Eti; HERYANTO, Rudi. A Brief Review on Fabrication of Screen-Printed Carbon Electrode: Materials and Techniques. 2021.
5. ZHAO, Chongjun; SUN, Nan; LI, Mingkun; CAI, Wenlei; JIANG, Wenbin; ZHAO, Chunhua. Sn-Improving Flexible Carbon Electrode from Electrospun Nanofibers for a High-Performance Supercapacitor. *Energy & Fuels* [online]. 2023, vol. 37, no. 17, pp. 13467–13475 [visited on 2026-01-19]. ISSN 0887-0624. Available from DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c01944.
6. THIELKE, Michael W.; LOPEZ GUZMAN, Stiven; VICTORIA TAFOYA, Jorge Pavel; GARCÍA TAMAYO, Esteban; CASTRO HERAZO, Cristina Isabel; HOSSEINAEI, Omid; SOBRIDO, Ana Jorge. Full Lignin-Derived Electrospun Carbon Materials as Electrodes for Supercapacitors. *Frontiers in Materials* [online]. 2022, vol. 9 [visited on 2026-01-19]. ISSN 2296-8016. Available from DOI: 10.3389/fmats.2022.859872.
7. CHALOUPEK, Jiří; LUKÁŠ, David; LACARIN, Maxime. „DRAWING“- THE PRODUCTION OF INDIVIDUAL NANOFIBERS BY EXPERIMENTAL METHOD. 2011.
8. ONDARÇUHU, T; JOACHIM, C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns. *Europhysics Letters (EPL)* [online]. 1998, vol. 42, no. 2, pp. 215–220 [visited on 2023-04-25]. ISSN 0295-5075, ISSN 1286-4854. Available from DOI: 10.1209/epl/i1998-00233-9.
9. XING, Xiaobo; WANG, Yuqing; LI, Baojun. Nanofiber drawing and nanodevice assembly in poly(trimethylene terephthalate). *Optics Express* [online]. 2008, vol. 16, no. 14, pp. 10815–10822 [visited on 2022-04-11]. ISSN 1094-4087. Available from DOI: 10.1364/OE.16.010815.
10. NOPPAWAN, Pakin; JAKMUNEE, Jaroon; HUNT, Andrew J.; SUPANCHAIYAMAT, Nontipa; SANGON, Suwivat; LERDSRI, Jamras; KRUATIAN, Thidarat; UPAN, Jantima. Sustainable uric acid sensor based on a lab-fabricated electrode modified with rice straw-derived carbon materials. *Scientific Reports* [online]. 2025, vol. 15, no. 1, p. 18380 [visited on 2026-01-24]. ISSN 2045-2322. Available from DOI: 10.1038/s41598-025-03405-w.
11. JAMAL, Mouhiaddine El. *Raman Spectroscopy Crystallite Size Calculator (Tuinstra Koenig Relation)* [InstaNANO] [online]. [visited on 2026-05-04]. Available from: <https://instanano.com/all/characterization/raman/crystallite-size-2/>.