

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Adéla Ondrová

Vliv připojení borem dopované diamantové elektrody na elektrochemické chování dopaminu a kyseliny askorbové

Influence of connection of boron doped diamond electrode on electrochemical behaviour of dopamine and ascorbic acid

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Anton Lytvynenko, CSc.

Konzultant: doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph. D.

Praha 2024

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze, 24. 8. 2024

## **Poděkování**

Chtěla bych především poděkovat vedoucímu práce Antonu Lytvynenkovi, CSc. za odborné rady, věnovaný čas, ochotu a trpělivost hlavně během experimentální části práce. Další poděkování patří konzultantce práce doc. RNDr. Karolině Schwarzové, PhD. za vstřícný přístup, pozitivní energii a pomoc. V neposlední řadě děkuji své rodině, příteli a blízkým přátelům za veškerou podporu po celou dobu studia.

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem připojení borem dopované diamantové elektrody (BDD) na elektrochemické chování dvou bioaktivních organických látek: dopaminu (DA) a kyseliny askorbové (AA). Pro studium byly využity metody cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie. Byly analyzovány tři typy BDD elektrod s různou úrovní dopování bórem (0 ppm, 500 ppm, 1000 ppm), deponované na skleněném nebo křemíkovém substrátu. Cílem práce bylo zjistit, jak různé způsoby připojení a rozdílné substráty ovlivňují elektrochemické chování a určit charakterizaci povrchu elektrod. Výsledky ukazují vliv struktury a dopace na reakci elektrody s analyty a ověřují doposud získané poznatky pro aplikace BDD elektrod v elektrochemii.

### **Klíčová slova**

Borem dopovaný diamant, dopamin, askorbová kyselina, cyklická voltametrie

## **Abstract**

This bachelor thesis focuses on the effect of the connection of a boron-doped diamond electrode (BDD) on the electrochemical behaviour of two bioactive organic substances: dopamine (DA) and ascorbic acid (AA). Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy methods were used for the study. The analysis examined three BDD electrodes that were deposited on glass or silicon substrates with different levels of boron doping (0 ppm, 500 ppm, 1000 ppm). The aim of this work was to investigate how different connection methods and different substrates affect the electrochemical behavior and to determine the surface characterization of the electrodes. The results show the influence of structure and doping on the reaction of the electrode with the analytes and validate the findings obtained so far for applications of BDD electrodes in electrochemistry.

Key words

Boron doped diamond, dopamine, ascorbic acid, cyclic voltammetry

## Obsah

1	TEORETICKÁ ČÁST .....	8
1.1	Cíl práce .....	8
1.2	Elektrody na bázi borem dopovaného diamantu .....	8
1.3	Terminace povrchu BDD elektrod .....	10
1.4	Využití BDD elektrod k detekci organických látek .....	12
1.4.1	Dopamin .....	13
1.4.2	Kyselina askorbová .....	14
1.5	Použité metody .....	15
1.5.1	Cyklická voltametrie .....	15
1.5.2	Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	16
1.6	Zapojení BDD elektrod v elektrochemickém systému .....	17
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	18
2.1	Použité chemikálie .....	18
2.2	Vybavení a přístroje .....	18
2.3	Příprava roztoků .....	19
2.4	Pracovní postupy .....	20
2.4.1	Anodická aktivace .....	20
2.4.2	Katodická aktivace .....	20
2.4.3	Cyklická voltametrie .....	20
2.4.4	Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	21
2.4.5	Zpracování dat a vyhodnocování výsledků .....	22
3	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	22
3.1	Určení vlastností borem dopované diamantové elektrody .....	23
3.2	Cyklická voltametrie dopaminu .....	26
3.3	Cyklická voltametrie kyseliny askorbové .....	28
3.3	Impedanční spektroskopie redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .....	30
4	ZÁVĚR .....	32
5	POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE .....	33

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AA	kyselina askorbová ( <i>ascorbic acid</i> )
B/C	poměr bóru a uhlíku ( <i>boron-to-carbon ratio</i> )
BDD	borem dopovaný diamant
BDD/G	BDD vrstva nanesená na skle
BDD/Si	BDD vrstva nanesená na křemíku
$c$	molární koncentrace
$C_{dl}$	kapacita elektrické dvojvrstvy
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par
DA	dopamin
$E_A$	potenciál aktivace elektrody
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
H-BDD	katodicky aktivovaný povrch borem dopovaného diamantu
HET	heterogenní přenos elektronů
HFCVD	chemická depozice par pomocí žhaveného vlákna
MWCVD	chemické depozice par s mikrovlnným plazmatem
O-BDD	anodicky oxidovaný povrch borem dopovaného diamantu
OCP	potenciál nezátíženého obvodu
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů
PIH	prolaktin inhibující hormon
ppm	parts per milion
$R_{ct}$	odpor proti přenosu náboje
$R_u$	odporu roztoku
$t$	čas
$Z_w$	Warburgova impedance
$\Delta E_p$	rozdíl potenciálů píku

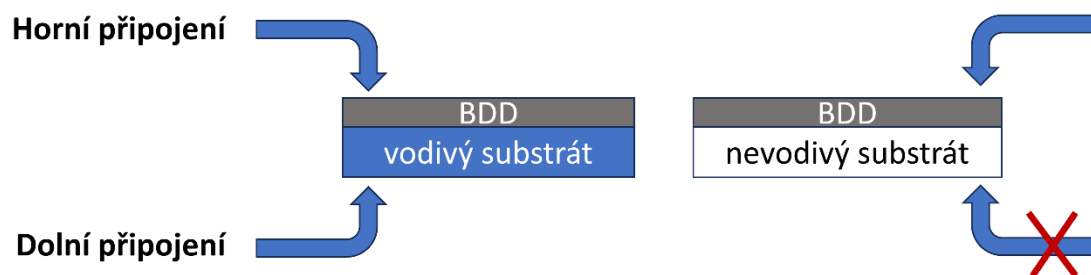
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Cíl práce

Cílem bakalářské práce bylo objasnit, jak způsob připojení borem dopovaných diamantových (BDD) elektrod a různá úroveň dopace ovlivňuje jejich elektrochemické chování. Byly proto použity redoxní markery  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ , které sloužily k charakterizaci povrchu BDD elektrod a zároveň bylo zjišťováno, jak tyto elektrody reagují na přítomnost bioaktivních organických analytů dopaminu (DA) a kyseliny askorbové (AA), kdy k měření bylo využito metod cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie.

Měření byla prováděna na třech typech bórem dopovaných elektrod připravených při poměru B/C v plynné fázi 0 ppm, 500 ppm a 1000 ppm. Elektrody byly dále odlišeny dle typu substrátu, kdy prvním typem byly elektrody deponované na skleněném substrátu (BDD/G), který je nevodivý a druhý typ představovaly elektrody na křemenném substrátu (BDD/Si) vykazující degenerativní polovodivost.

V rámci práce bylo zjišťováno, zda různé způsoby připojení mohou ovlivnit elektrochemickou odezvu, a to tak, že k BDD podkladu byly připevněny proužky hliníkové fólie z horní strany v případě BDD na skelném substrátu a horní i spodní strany v případě BDD na křemíkovém substrátu, jak znázorňuje (**Obr. 1**).



**Obr. 1** Způsob připojení k BDD elektrodám deponovaným na vodivém a nevodivém substrátu

## 1.2 Elektrody na bázi bórem dopovaného diamantu

Elektrody na bázi bórem dopovaného diamantu zaznamenávají za poslední desetiletí čím dál tím větší pozornost a s tím spojený pokrok pro analytické využití.



Pro elektroanalýzu jsou nejdůležitějšími vlastnostmi široké potenciálové okno ve vodných a směsných roztocích, stabilní a nízké pozadí proudu a snížená náchylnost k zanášení povrchu ve srovnání s jinými pevnými elektrodovými materiály.

Záleží na předúpravě povrchu, čištění povrchu BDD, na úrovni dopování bórem, adsorpci analytů a jejich derivátů, případně na jejich interakcích s povrchově aktivními látkami, aby měření proběhlo v souladu s předpoklady.

Diamant sám o sobě je izolantem, avšak dopování bórem výrazně zvyšuje jeho vodivost a stává se polovodičem p-typu v závislosti na úrovni dopování bórem.

Většina elektrochemických aplikací používá diamant degenerativně dopovaný tak, aby vykazoval podobnou vodivost jako kovy. Diamant získává elektrickou vodivost díky vhodně zvoleným substrátům, přičemž závisí na dopantu a úrovni dopování. Při nízkých úrovních dopování se chováním blíží k polovodiči typu p nebo n, jak z hlediska elektrických, tak elektrochemických vlastností. Při vysokých úrovních dopace se materiál chová jako polokov s vysokou elektrickou vodivostí. Růstovým substrátem může být buď diamant (přírodní nebo syntetický) nebo nediamantový substrát (křemík, sklo), kdy podle volby substrátu dochází k monokrystalickému nebo polykrystalickému růstu diamantových vrstev [1].

Pro diamant se užívají dopanty fosfor [2], síra, arsen [3], bór a dusík [4], kdy nejrozšířenější jsou bór a dusík, které nacházejí uplatnění při výrobě vodivých materiálů. Bór kvůli malému atomovému poloměru lze přidávat v dostatečně vysokých koncentracích, aby se dosáhlo vodivosti podobné kovu. Protože je bór ve srovnání s uhlíkem elektronově deficitní, může se úroveň dopování takového p-dopantu pohybovat v rozmezí  $10^{18}$  až  $10^{21}$  atomů  $\text{cm}^{-3}$ . Když úroveň dopování dosáhne hodnot vyšších než  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ , vodivostní mechanismus těchto silně dopovaných filmů se změní a aktivační energie se přiblíží nule [5]. Obecně lze konstatovat, že musí být přibližně 1 z 1000 atomů C nahrazen B, aby se prokázalo degenerované dopování a polokovové vlastnosti BDD. Při hustotách dopantu nižších než tato hodnota bude materiál vykazovat přeskokové transportní vlastnosti [6]. Proto jsou tyto BDD filmy nejvhodnější jako elektrody pro elektrochemické aplikace.

Pro vyjádření koncentrace boru se používají tři způsoby označení (i) ppm, kdy se koncentrace boru v plynné fázi vztahuje k množství uhlíku v substrátu; (ii) procentuální označení vyjadřující poměr B/C a (iii) počet atomů boru na  $\text{cm}^3$  v pevné fázi. Jednotky

zavádíme pro kvalitativní popis o tom, zda diamant obsahuje dostatek boru, aby mohl být považován za kovový. Pokud bychom chtěli znát kvantitativní hodnoty použijeme techniku hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (případně analýzu jaderné reakce boru) a získáme poměr atomů boru vztažených na plochu v  $\text{cm}^3$  [6].

Budoucí aplikace BDD elektrod by mohly zahrnovat detekci velmi malých magnetických polí, přičemž by se využívaly jejich supravodivé vlastnosti. Aktuálně jsou však tyto aplikace stále předmětem výzkumu, zejména v oblasti kvantové interference. BDD nachází využití v senzorických zařízeních [7], při detekci analytů v komplexních prostředích [8], pro degradaci životního prostředí.

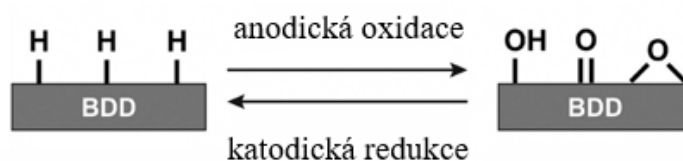
### 1.3 Terminace povrchu BDD elektrod

Nejčastěji jsou diamantové elektrody používány ve formě tenkých, polykrystalických vrstev deponovaných na vhodném substrátu. Diamantové filmy se připravují převážně v růstové komoře chemickou depozicí par (CVD) [9]. Příprava probíhá za přítomnosti plynné fáze sestávající ze zdroje uhlíku např. methan nebo aceton, z vodíku a zdroje dopantů např. pro bor trimetoxyboran [10]. Následně v reaktoru probíhá deponace aktivovaných par na vhodný substrát (například křemík). V rozmezí 500 až 1200 °C probíhá samotný růst diamantu různými technikami CVD za využití mikrovlnného plazma (MWCVD), s žhavenými vlákny (HFCVD) nebo s radiofrekvenčním plazmatem [1, 3].

Plynová růstová atmosféra bohatá na vodík zakončuje vyčnívající vazby na povrchu diamantu vodíkem, a tak každý diamantový substrát je terminován po konci procesu CVD vodíkem. V důsledku tohoto vodíkového zakončení vykazuje nedopovaný diamant vypěstovaný CVD indukovanou povrchovou vodivost typu p, jakmile je ponořen do roztoků elektrolytu.

Borem dopovaný diamantový povrch je obvykle zakončen vodíkem (H-BDD) nebo kyslíkovými skupinami (O-BDD). Elektrody BDD s těmito zakončeními (**Obr. 2**) vykazují odlišné elektrochemické vlastnosti. Například při detekci dopaminu a kyseliny askorbové sledujeme, že na H-BDD povrchu probíhá oxidace při téměř stejném potenciálu, zatímco na O-BDD povrchu se oxidační potenciál kyseliny askorbové výrazně posouvá, což umožňuje oddělenou detekci. Předúprava a aktivace elektrodového povrchu vede ke stabilnímu elektrochemickému chování elektrody a lze tak zabránit pasivaci povrchu elektrody [12]. Kromě běžně používaného zakončení vodíkem nebo

kyslíkem je možná také modifikace povrchu funkčními skupinami jako jsou aminoskupiny či halogeny fluor [13], chlor, jež se vyznačují hydrofobním charakterem [14].



**Obr. 2** Zleva H-terminovaný povrch, vpravo O-terminovaný povrch borem dopovaného diamantu, upraveno a převzato z [14].

Povrch diamantu zakončen vodíky označujeme jako hydrogenovaný, neboť jeho povrchové atomy jsou plně vázány s vodíkem. Vyznačuje se hydrofobními vlastnostmi a zvyšuje energetické hladiny valenčního i vodivostního pásu diamantu na povrchu. H-terminovaný povrch je stabilní jen do určité míry, kdy zpravidla v měřených roztocích nebo při expozici okolního kyslíku dochází k jeho pomalé oxidaci. Mezi další faktory působící na H-BDD povrch elektrody patří pH pracovního roztoku a obsah boru v diamantové elektrodě.

Oxidaci povrchu lze provést kromě výše zmíněné expozice kyslíkem také chemickou úpravou, například vložením kladného potenciálu nebo vystavením povrchu elektrody kyslíkové plazmě na konci procesu CVD. Terminace kyslíkem má ve srovnání s vodíkově terminovaným povrchem opačnou polaritu vazby, která obvykle vede ke kladné elektronové afinitě. Hydroxylovaný povrch obsahuje směs funkčních skupin kyslíku ( $-OH$ ,  $-C-O-C-$  a  $>C=O$ ), což může mít vliv na vodivost diamantu (například vazby C-O snižují povrchovou vodivost).

Pro povrchovou terminaci jsou využívány především mechanická a elektrochemická předúprava. Mechanická je prováděna leštěním povrchu BDD a elektrochemická předúprava může být buď anodická nebo katodická. Povrch elektrody zakončený vodíkem (H-BDD) lze v kyselém prostředí, například  $H_2SO_4$ , upravit na povrch zakončený kyslíkem (O-BDD) pomocí anodické oxidace při vysokém kladném potenciálu nebo při vysoké proudové hustotě (desítky  $mA \cdot cm^{-2}$ ). Tímto procesem se odstraní nečistoty z povrchu elektrody, což zlepšuje reprodukovatelnost odezvy BDD elektrody. Současně dochází k anodickému rozkladu vody, jak je popsáno rovnicí (1):



Také vkládáním vysoce negativních potenciálů ( $\leq -2$  V) či proudových hustot na zoxidovanou elektrodu lze docílit opětovného vzniku hydrogenovaného povrchu. Katodická aktivace je označována za účinný způsob úpravy povrchu elektrod vedoucí k rychlé kinetice přenosu náboje a také vede k opakovatelným redoxním signálům organických sloučenin s různými redoxně aktivními částmi [7]. Povrch diamantového filmu terminovaného vodíkem (H-BDD) je strukturně podobný alkanům a tedy velmi málo absorbuje polární sloučeniny z roztoku [15].

Povrchová úprava BDD se považuje za rozhodující faktor ovlivňující procesy heterogenního přenosu elektronů i adsorbovatelnost organických sloučenin, a tím je v podstatě určena i výkonnost BDD elektrod při elektroanalytických měřeních [11]. Co se týče potenciálového okna je libovolně určeno na základě použité anodické a katodické proudové hustoty [5].

Pro mnoho aplikací je vyžadován vysoce vodivý diamant, zatímco pro jiné může být vhodný defektnější materiál. Je tedy třeba znát a vhodně posoudit požadavky na materiál. S rozvojem aplikací budou zřejmě vyžadovány složitější konstrukce vodivého diamantu, což zahrnuje úpravu techniky pro růst a zpracování, např. ultratenké vodivé vrstvy a flexibilní struktury [5]. Další konstrukční možnosti, jako je výroba mikroelektrod a jejich polí, přidávají na funkci holých materiálů BDD a očekává se, že v budoucnu bude docíleno snímání bez nutnosti úpravy povrchu BDD [7].

#### 1.4 Využití BDD elektrod k detekci organických látek

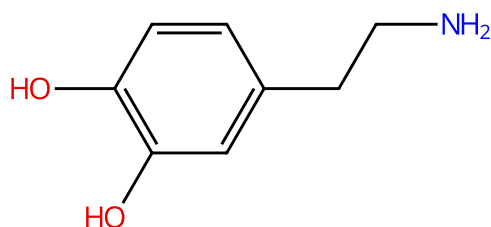
Elektrochemická detekce využívá jednak miniaturizace BDD elektrod a jednak možnosti sledování procesů spojených s uvolňováním a zpětným vstřebáváním redoxně aktivních organických látek v reálném čase *in vivo* a *in vitro*. S využitím pracovních elektrod BDD lze dopamin i kyselinu askorbovou elektrochemicky detekovat v různých médiích, kdy jsou připravovány roztoky odpovídající biologickým podmínkám při relevantních hodnotách pH (např. fyziologický roztok fosfátového pufru). Kyselina askorbová je běžnou interferující látkou v biologických vzorcích, protože je často přítomna ve vysokých koncentracích. S ohledem na BDD elektrody může být použita jako modelová látka pro testování výkonu elektrody před použitím v komplexnějších systémech obsahujících více látek. Při vyhodnocování cyklických voltamogramů se

využívají její elektrochemické vlastnosti (např. oxidační potenciál, reakční kinetika), které mohou být důležité pro pochopení, jak se elektroda chová při interakci s organickými i anorganickými látkami.

### 1.4.1 Dopamin

Dopamin (DA, z angl. 3,4-dihydroxyphenethylamine) je důležitý neurotransmitter, který hraje významnou roli ve funkci centrálního nervového, renálního a hormonálního systému. Je vytvářen v hypotalamu, kde ho lze označit jako prolaktin inhibující hormon (PIH) a v malém množství je produkován dřením nadledvin [8]. Jeho schopností je zvyšovat vylučování sodíku a moči nebo snižovat produkci inzulínu a v jistých částech mozku umožňuje přenos impulzů. Nejznámější funkcí, kterou dopamin plní v mezolimbické dopaminové dráze ze středního mozku do čelní kůry je vznik motivace, emocí, příjemných pocitů a celý systém nazýváme centrem odměny.

Při poškození dopaminových drah dochází ke vzniku Parkinsonovy choroby. Onemocnění je charakterizováno degenerací a ztrátou neuronů středního mozku (z lat. *substantia nigra*), které produkují neurotransmitter DA, což má za následek třes v klidu, neschopnost zahájit nebo dokončit pohyb, svalovou rigiditu, posturální nestabilitu a nedostatečnou expresi obličeje [16]. V souvislosti s dopaminovým systémem zde spadá i vznik schizofrenie a bipolární afektivní poruchy. DA řadíme do skupiny katecholaminů, kdy plní významnou funkci i mimo nervovou soustavu.

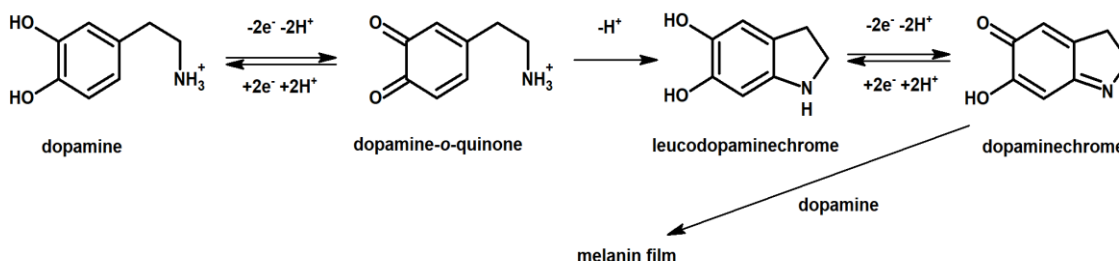


**Obr. 3** Strukturální vzorec dopaminu, převzato z [17].

Bylo vypořádáno, že zejména dopamin silně zanáší povrch elektrody v důsledku tvorby nerozpustných povlaků oxidačních produktů, to vyžaduje použít vhodná opatření k řešení zanášení elektrody. Jednou z efektivních metod je elektrochemická anodická aktivace radikály HO•, které vznikají při vysokých kladných potenciálech na BDD elektrodě v důsledku rozkladu vody, což vede ke vzniku povrchu zakončeného kyslíkem.

Vzhledem k významu dopaminu jako neurotransmiteru je prioritou vyvinout efektivní voltametrický senzor pro jeho přesné měření v nitrobuňčných tekutinách centrálního nervového systému.

Také díky své elektrochemické aktivitě vzbuzuje detekce dopaminu v elektroanalýze stále rostoucí zájem, přičemž cyklická voltametrie ve spojení s dopaminem se ukazuje jako vhodná metoda pro hodnocení stability, citlivosti a reprodukovatelnosti diamantových elektrod.



**Obr. 4** Schéma mechanismu elektrochemické oxidace dopaminu v prostředí neutrálního pH vedoucí k zanášení BDD elektrod. Nejprve proběhne oxidace protonované formy dopaminu na dopaminchinon a následně podléhá cyklizační reakci. V dalším kroku se výsledný produkt cyklizace oxiduje na dopaminchrom. Převzato z [18].

#### 1.4.2 Kyselina askorbová

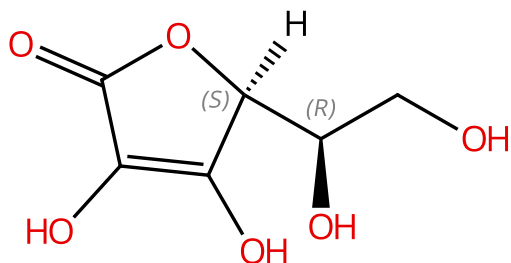
V organismech se vyskytuje kyselina askorbová (AA) a sdílí podobný oxidační potenciál při elektrochemické detekci jako výše zmiňovaný dopamin.

Vitamin C je dobře ve vodě rozpustný vitamin s  $\gamma$ -laktónovou strukturou a představuje L-enantiomer kyseliny askorbové, biochemicky a fyziologicky aktivní formu. Kyselina askorbová obsahuje dva disociovatelné protony ( $pK_A$  4,04 a 11,34), a proto se za fyziologických podmínek vyskytuje jako askorbátový aniont. Díky svým redukčním vlastnostem se snadno oxiduje na kyselinu hydroaskorbovou. Kyselina askorbová může vychytávat singletový kyslík nebo působit jako chelatační činidlo.

Kromě toho, že hraje klíčovou roli proti nemocem vyvolaných volnými radikály, je také účinným antivirotikem. Vitamin C se podílí na vstřebávání železa a aktivaci imunitní odpovědi. Účastní se hojení ran a osteogeneze, podporuje syntézu kolagenu pro zdraví kůže, kostí, chrupavek a zubů. Kyselina askorbová se nachází v mnoha biologických systémech a potravinách, zejména v čerstvé zelenině a ovoci [8, 9].

Je to nejběžnější elektroaktivní biologická sloučenina. Po podání kyseliny askorbové dochází ke ztrátám při vyloučení močí, proto jsou k udržení optimálních koncentrací kolem  $60 \mu\text{mol dm}^{-3}$  v plazmě zapotřebí denní dávky 200 mg.

Víme, že kyselina askorbová podléhá nevratnému oxidačnímu ději, kdy vzniká produkt snadno absorbovatelný na povrchu elektrody, což může vést k jejímu zanášení [19].



**Obr. 5** Strukturální vzorec askorbové kyseliny, převzato z [21]

## 1.5 Použité metody

### 1.5.1 Cyklická voltametrie

Různé stavy povrchu BDD elektrod mají určitý vliv na adsorpční vlastnosti a kinetiku při heterogenním přenosu elektronů. Pomocí cyklických voltametrických měření povrchově citlivých markerů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ , ji lze analyzovat. Cyklická voltametrie patří mezi elektrochemické techniky, které se běžně používají ke zkoumání redukčních a oxidačních procesů molekulárních látek a také při studiu chemických reakcí iniciovaných přenosem elektronů, které jsou základem technologií obnovitelných zdrojů energie.

Díky tomu, že difuze je relativně pomalý proces, tak při dostatečné rychlosti polarizace elektrody nestačí produkty elektrodové reakce zcela oddifundovat od jejího povrchu a za vhodných podmínek je lze při opačném směru potenciálové změny detegovat. Na základě oxidačně-redukčních změn je sledována proudová odezva vkládaného potenciálu, který se cyklicky pohybuje mezi dvěma krajními hodnotami. Trvání cyklu lze volit od méně než 1 ms až po 100 s a více, přičemž celý pokus lze

libovolně opakovat. Na voltamogramu můžeme sledovat závislost proudu na potenciálu. Elektrolyza probíhá jen v úzké vrstvě kolem pracovní elektrody a z jednoho roztoku je tak prakticky možné získat neomezený počet voltametričeských záznamů [22].

Cyklická voltametrie se využívá ke kvantitativnímu měření látek rozpustných ve vodě a organických rozpouštědlech. Metoda je využívána díky tomu, že je levná, rychlá, velmi citlivá a jednoduchá. Na druhou stranu má i své nevýhody, a sice není příliš specifická ani vhodná pro kvalitativní analýzu, kdy pro různé látky nacházíme shodu v odezvách [23].

Různá zakončení povrchu mají zásadní vliv na adsorpční vlastnosti a kinetiku heterogenního přenosu elektronů (HET). Právě proto se využívá cyklické voltametrie k proměření základního redoxního markeru ferrokyanidu, kde probíhá jednoelektronový přenos. Čím víc je povrch oxidován, tím se snižuje povrchová vodivost a kinetika přenosu elektronů se zpomaluje. A naopak čím méně je povrch oxidován, tím rychleji redoxní reakce probíhá a je pozorován nižší potenciálový rozdíl  $\Delta E_p$  anodického a katodického píku, který se blíží k teoretickým hodnotám pro reverzibilní přenos jednoho elektronu 0,059 V [18].

### 1.5.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je metoda pro měření impedance systému v závislosti na frekvenci střídavého potenciálu. Frekvence se při měření mění s časem. Na pracovní elektrodu se vkládá konstantní potenciál zároveň se superponovaným střídavým napětím (obvykle o malé amplitudě) a měří se střídavá složka proudové odezvy. Potenciál lze buď zvolit, nebo měřit při potenciálu nezátíženého obvodu (OCP), kdy se jedná o potenciál proudově nezátížené elektrody a je tedy tento potenciál přibližně roven standardnímu potenciálu redoxní reakce. EIS převádí výstupní signál (střídavý proud nebo střídavé napětí) na vstupní signál v širokém rozsahu frekvencí.

Impedance popisuje zdánlivý odpor elektrických prvků. Na elektrodu je vkládáno napětí a následně je měřena proudová odezva, což podle Ohmova zákona znamená, že se měří odpor systému, avšak je použito střídavé napětí a odpor je frekvenčně závislý a označujeme ho jako impedanci.

EIS představuje vysoce citlivou a přesnou metodu stanovení kinetických parametrů systému. Periodicky budící signál společně s malou amplitudou zajišťuje minimální změny koncentrace u povrchu elektrody spojené s vlastním měřením. Používá se širokého



rozsahu frekvencí budícího signálu, aby mohlo být účinně separováno a následně charakterizováno více systémů s odlišnou kinetikou.

Heterogenní přenos náboje elektrochemických dějů je uskutečňován na fázovém rozhraní elektroda-elektrolyt a dochází k omezení daného vlastní kinetikou nebo právě zmíněným fázovým rozhraním. Je snaha dosáhnout lineární závislosti proudu systému na potenciálu a v důsledku toho musí být amplituda budícího signálu dostatečně malá (doporučuje se nepřekračovat amplitudu 10 mV). Tříelektrodového zapojení se využívá zejména pro eliminaci vlivu protielektrody, která by potenciálně mohla reagovat na odezvu systému [24].

Tato metoda poskytuje kinetické a mechanické údaje o různých elektrochemických systémech a je široce využívána při studiu koroze, technologiích přeměny a skladování energie, chemickém snímání a biosnímání, ke zjištění elektrických vlastností pevných a kapalných materiálů s vhodným elektrodovým podkladem, slouží také ke kvalitativnímu popisu elektrochemického chování systému [25].

## 1.6 Zapojení BDD elektrod v elektrochemickém systému

U kovů obvykle není třeba zkoumat připojení elektrody k obvodu, ale v případě BDD elektrod, kdy tenká vrstva může dosahovat relativně nízké vodivosti, je zajímavé tento proces sledovat a porovnávat způsoby připojení mezi sebou zda ovlivňují elektrochemickou odezvu.

Je důležité zvážit faktory ovlivňující funkci BDD elektrod, jako je volba substrátu, kdy vodivý substrát může usnadňovat připojení a stabilitu elektrody a nevodivý substrát může sloužit jako tepelný izolant při vysokých experimentálních teplotách nebo minimalizovat riziko interference. Dalším faktorem může být hrubost diamantové vrstvy, která do určité míry přispívá ke změně elektrochemického chování DA.

Charakter připravených elektrod lze posoudit vyhodnocením rozdílu hodnot potenciálů anodického a katodického píku, protože indikují jak reverzibilitu, tak rychlost přenosu elektronů redoxního procesu probíhajícího na povrchu elektrody. Proto při charakterizaci BDD elektrod se využívá u metody cyklické voltametrie redoxních párů, které se obecně dělí na dvě kategorie, redoxní páry vnější a vnitřní sféry (outer- and inner-sphere). U redoxních markerů vnější sféry  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  často pozorujeme rychlý přeskokový přenos elektronů v blízkosti elektrody a označujeme je jako povrchově necitlivé, protože neinteragují s povrchem přímo. Naproti tomu redoxní markery vnitřní

sféry  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  se považují za citlivé k povrchu, dochází k silné interakci reaktantu s povrchem a k specifické adsorpci [6].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Použité chemikálie

Dopamin hydrochlorid (Sigma-Aldrich, USA)

Kyselina askorbová (Sigma-Aldrich, USA)

Hexaammin ruthenium chlorid (Sigma-Aldrich, USA)

Trihydrát hexakynoželeznanu draselného (Lachema, ČR)

Hexakynoželezitan draselný (Lachema ČR)

Dodekahydrát hydrogenfosforečnanu disodného (Sigma-Aldrich, USA)

Monohydrát dihydrogenfosforečnanu sodného (Sigma-Aldrich, USA)

Chlorid draselný (Lach-Ner, ČR)

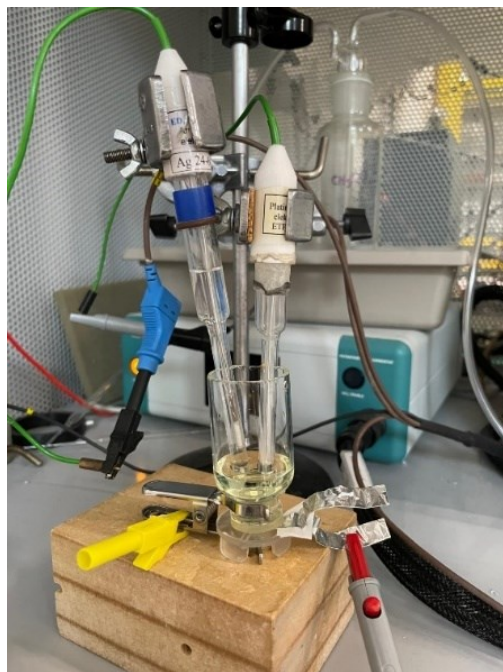
Kyselina sírová (96%, Lach-Ner, ČR)

Deionizovaná voda 18,2 M $\Omega$  (Millipore Milli plus Q Systém, USA)

### 2.2 Vybavení a přístroje

Elektrochemická měření byla prováděna při pokojové teplotě (25 °C) pomocí potenciostatu Autolab (Metrohm, Švýcarsko) a konvenčního tříelektrodevého uspořádání. Potenciostat byl ovládán softwarem Nova 2.1 (Metrohm, Švýcarsko). Pracovní elektrodou byla bórem dopovaná diamantová (BDD) elektroda při poměru B/C v plynné fázi 0 ppm, 500 ppm, 1000 ppm. Všechny bórem dopované diamantové elektrody byly poskytnuty Skupinou materiálů pro Nanosystémy a Biorozhraní „MNB“ z Fyzikálního ústavu Akademie věd České republiky. Jako referentní elektroda byla zvolena argentchloridová s roztokem KCl o koncentraci 3 mol dm<sup>-3</sup>. Třetí elektrodu představovala pomocná platinová elektroda. Celý proces měření byl prováděn ve skleněné měřicí cele, kdy bórem dopovaná diamantová elektroda byla připevněna ze spodu cely k otvoru o ploše 3 mm<sup>2</sup> gumovým těsněním (**Obr. 6**). Byly použity hliníkové proužky, které sloužily jako vodič proudu a byly připevněny ze shora (v případě skla) a ze shora i zespodu (v případě křemíku) k BDD. Měření probíhalo postupně na pěti BDD elektrodách, kdy byl proměřován každý typ elektrody zvlášť, tj. na BDD/Si elektrodách

o koncentraci B/C v plynné fázi 0 ppm, 500 ppm a 1000 ppm a na BDD/G elektrodách o koncentraci B/C v plynné fázi 500 ppm a 1000 ppm.



**Obr. 6** Aparatura používaná při měření sestávající z referentní argentchloridové elektrody v  $3 \text{ mol dm}^{-3}$  roztoku KCl, z pomocné platinové elektrody, pracovní BDD elektrody připevněné zesponu skleněné cely a z proužků hliníkové fólie pro zapojení do obvodu.

### 2.3 Příprava roztoků

Pro roztok dopaminu bylo nejprve naváženo na analytických vahách (Sartorius, Sartalex, Ústí nad Labem, ČR) předem vypočtené množství dopaminu hydrochloridu odpovídající  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztoku a rozpuštěno v deionizované vodě do 25 ml odměrné baňky. Poté byl míchán ve vypočteném poměru s fosfátovým pufrem, který sloužil, jako fyziologický prostředí. Kvůli rychlé degradaci DA byl jeho roztok připravován pro každé měření nový.

Pro přípravu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztoku fosfátového pufru bylo nejprve naváženo vypočtené množství  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ , následně bylo kvantitativně převedeno do 250ml odměrné baňky, rozpuštěno a doplněno po rysku deionizovanou vodou. Poté byla provedena kalibrace pH na pH-metru a postupným přidáváním roztoku  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  bylo pH upraveno na 7,0.

Kyselina askorbová byla připravována jako  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztok a následně byla smíchána ve vypočteném poměru s roztokem  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

K přípravě redoxních markerů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  byl použit  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztok KCl.

Povrch elektrody byl upraven s využitím katodické a anodické aktivace  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztokem kyseliny sírové, který byl připraven smícháním příslušného objemu 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a deionizované vody.

## 2.4 Pracovní postupy

### 2.4.1 Anodická aktivace

Před každou sérií měření bylo provedeno chemické čištění BDD elektrody  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselinou sírovou při kladném konstantním potenciálu aktivace  $E_A = +2,4 \text{ V}$  po dobu  $t = 5 \text{ min}$ . Tím bylo dosaženo anodické aktivace a povrch tak byl zoxidován.

### 2.4.2 Katodická aktivace

Při katodické aktivaci povrchu byl na elektrodu ponořenou v roztoku  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  kyseliny sírové vkládán záporný konstantní potenciál aktivace  $E_A = -2,4 \text{ V}$  po  $t = 5 \text{ min}$  a provedena tak rehydrogenace povrchu borem dopovaného diamantu.

### 2.4.3 Cyklická voltametrie

Metodou cyklické voltametrie byl nejprve vyhodnocován rozdíl potenciálů anodického a katodického píku pro zjištění základních parametrů měření. Byl použit redoxní marker  $1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  v roztoku  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl. Rychlost skenu byla nastavena jako klesající od hodnoty  $500 \text{ mV s}^{-1}$  po  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Cyklické voltamogramy byly vždy měřeny od záporných ke kladnějším hodnotám potenciálu a zpět. Byly měřeny tři skeny a vyhodnocován byl vždy sken druhý.

Pro ověření stavu povrchu BDD elektrody byl na počátku každé série měření metodou cyklické voltametrie proměřen redoxní systém  $1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl a vyhodnocena hodnota  $\Delta E_p$ .

Nejprve byl proměřen roztok  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  fosfátového pufru,  $\text{pH} = 7,0$  jako základní linie a následně byl přidán  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztok dopaminu.

Cyklická voltametrie u kyseliny askorbové probíhala obdobně, kdy byl aktivován povrch BDD elektrody při kladných nebo záporných potenciálech, pomocí  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dále byl proměřen  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztok kyseliny sírové, která v tomto případě

sloužila jako základní linie pro následné přidání  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztoku kyseliny askorbové. Podle druhu substrátu bylo proměřeno horní a spodní připojení elektrody pro zjištění případných odlišností odezev.

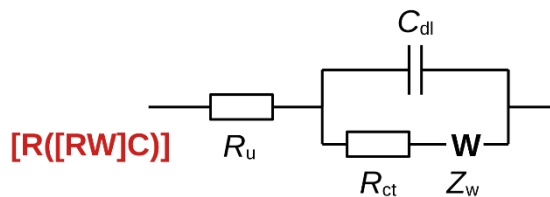
#### 2.4.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie

V práci byla použita také metoda elektrochemické impedanční spektroskopie k získání kinetických údajů elektrochemického systému a také k získání informací o elektrických a fyzikálních procesech v elektrochemickém systému probíhajících.

EIS zahrnuje různé časově variabilní procesy jako jsou měření odporu kapalného elektrolytu, nabíjení a vybíjení elektrické dvojvrstvy na rozhraní elektrolyt/elektroda nebo jevy přenosu hmoty. A proto byly vyhodnocovány údaje zobrazeny na schématu zapojení elektrického obvodu (**Obr. 7**), zahrnující odpor roztoku  $R_u$ , odpor proti přenosu náboje  $R_{ct}$ , který za předpokladu, že redoxní druhy se neabsorbují na povrch elektrody, přináší údaje spojené s kinetikou HET. Dále byla porovnávána Warburgova impedance  $Z_w$ , která vyjadřuje obtížnost transportu hmoty redoxních látek na povrch elektrody a kapacita elektrické dvojvrstvy  $C_{dl}$ , která podává informace o iontech u povrchu elektrody.

S ohledem na danou aplikaci se obvykle sinusový rušivý signál překrývá stejnosměrným signálem, kdy v mém případě byl vkládán potenciál otevřeného obvodu (OCP), při kterém proud tekoucí systémem byl nulový. Potenciostatem je aplikováno stejnosměrné napětí a zároveň je využíváno analyzátoru frekvenční odezvy (FRA), který zajišťuje aplikaci sinusového rušivého signálu na článek a analýzu odezvy na její reálnou a imaginární složku [26].

Proměřováno bylo 5 ml roztoku ekvimolární směsi  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  o koncentraci  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  při rozmezí frekvencí 100 000 až 0,1 Hz s amplitudou 10 mV<sub>RMS</sub>, kdy docházelo k postupnému snižování frekvence při měření proudové odezvy. Ze získaných dat byla vyhodnocena závislost  $-Z'$  jako imaginární složky na  $Z'$  představující reálnou složku. Naměřené hodnoty byly vyneseny do Nyquistova grafu, kde půlkruhová část znázorňuje kinetickou oblast a lineární část pod úhlem  $45^\circ$  popisuje oblast přenosu hmoty.



**Obr. 7** Schéma paralelně zapojeného Randlesova obvodu;  $R_u$  odpor roztoku,  $R_{ct}$  odpor proti přenosu náboje,  $Z_w$  Warburgova impedance,  $C_{dl}$  kapacita elektrické dvojvrstvy. Upraveno a převzato z [18].

#### 2.4.5 Zpracování dat a vyhodnocování výsledků

U cyklických voltamogramů byly vyhodnoceny údaje pro potenciály anodických ( $E_{p, A}$ ) a katodických ( $E_{p, K}$ ) píků a rozdíl potenciálů ( $\Delta E_p$ ) těchto píků. Dále byl zkoumán pokles proudu pro anodické ( $I_{p, A}$ ) a katodické píky ( $I_{p, K}$ ) a jejich poměr pro oba studované markery. Při měření EIS byl posuzována data již zmíněná v předchozí podkapitole a také vzestup nebo pokles odporu  $R_{ct}$  při přenosu náboje a data byla následně vztažena na plochu pracovní elektrody  $3 \text{ mm}^2$ . Dále také byla sledována data zmíněná v předchozí podkapitole 2.4.4.

Ke zpracování naměřených dat byl použit počítačový program OriginPro 2024 od firmy OriginLab Corporation (Northampton, MA, USA).

### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Měření byla provedena celkem na pěti bórem dopovanými diamantovými elektrodami odlišenými dle typu substrátu, křemíku a skla a také úrovní dopace, kdy byly použity BDD/Si elektrody o koncentracích B/C 0 ppm, 500 ppm a 1000 ppm a dále byly proměřovány BDD/G elektrody o koncentracích B/C v plynné fázi 500 ppm a 1000 ppm. V případě BDD/Si elektrod byl porovnáván i způsob horního a dolního připojení k elektrodám a u BDD/G elektrod bylo proměřováno pouze horní připojení. Povrch těchto elektrod byl buď anodicky při kladném potenciálu  $E_A = +2,4 \text{ V}$  nebo katodicky při záporném potenciálu  $E_A = -2,4 \text{ V}$  aktivován  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  na začátku každého měření po dobu 5 min.

Chování jednotlivých BDD elektrod bylo zkoumáno pomocí redoxního markeru citlivého k povrchu elektrod  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , u něhož dochází k silné interakci reaktantu s povrchem a specifické adsorpci, a redoxního markeru necitlivého k povrchu elektrod

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ , který díky rychlému přeskokovému přenosu elektronů neinteraguje s povrchem přímo. Dále byly proměřeny metodou cyklické voltametrie bioaktivní organické látky, dopamin a kyselina askorbová, které pomohly doplnit celkovou charakteristiku BDD elektrod. Oba redoxní markery i organické látky byly analyzovány metodou cyklické voltametrie. U redoxního markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  byla kromě cyklické voltametrie použita také elektrochemická impedanční spektroskopie.

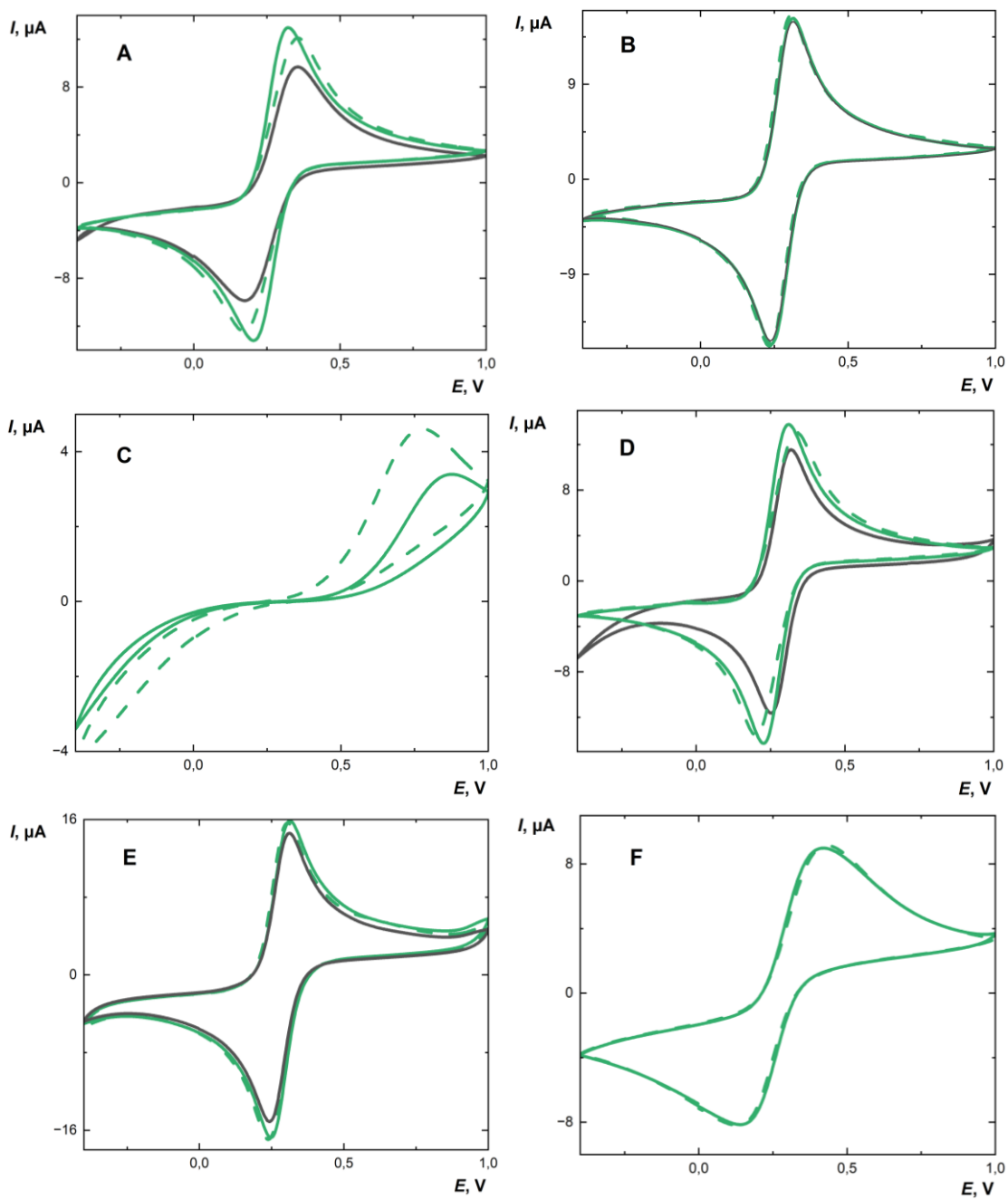
### 3.1 Určení vlastností borem dopované diamantové elektrody

Před začátkem všech experimentálních měření byly vyhodnocovány cyklické voltamogramy pro redoxní systém  $1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  na anodicky aktivované O-BDD elektrodě a katodicky aktivované H-BDD elektrodě, aby byla ověřena opakovatelnost měření a kvazireverzibilní chování tohoto redoxního systému.

Na grafu **C** a **F** jsou patrné kvazireverzibilní odezvy BDD/Si elektrody 0 ppm při obou typech připojení (ze shora i zespodu). Je zřejmé, že ačkoliv tato elektroda by neměla být dopovaná borem, tj. neměla by být vodivá, vykazuje určitou vodivost. To je zřejmě dáno tím, že reaktor používaný pro jejich přípravu obsahuje zbytky trimethylboru a dochází tedy k inkorporaci boru do elektrody.

Na grafu **A (Obr. 8)** můžeme pozorovat, že při měření cyklické voltametrie na povrchu BDD/Si elektrody s B/C 500 ppm jsou hodnoty proudu pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  u obou typů zapojení u dopředného skenu vyšší a u zpětného skenu nižší než při měření cyklické voltametrie na BDD/G při B/C 500 ppm, což může být způsobeno nedostatečnou anodickou aktivací nebo nedostatečnou vodivostí skla jako substrátu. V ostatních případech se cyklické voltamogramy elektrod na skelném substrátu shodují s elektrodami na křemíkovém substrátu a sledovaný děj je kvazireverzibilní.

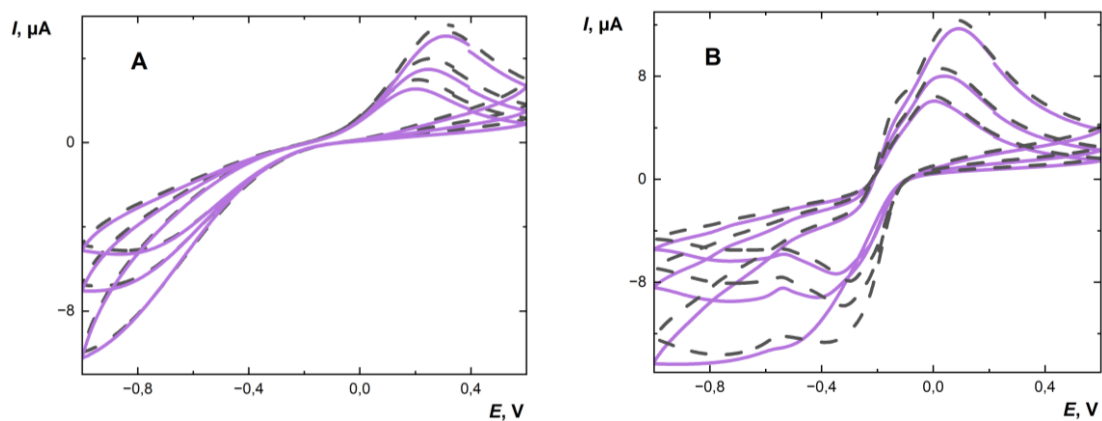
Vliv způsobu připojení se výrazně liší pouze na BDD/Si při B/C 0 ppm elektrodě (**Obr. 8, graf C**), zatímco u zbylých grafů můžeme konstatovat, že nedochází k odchýlkám měření v závislosti na způsobu připojení k elektrodě. Po katodické aktivaci povrchu elektrody pozorujeme na grafu **D**, že elektroda na skelném substrátu vykazuje téměř stejnou odezvu jako elektroda na křemíkovém substrátu.



**Obr. 8** Cyklické voltamogramy znázorňující 1 mmol dm<sup>-3</sup> roztok [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> v 1 mol dm<sup>-3</sup> roztoku KCl na oxidovaném (A-C) a redukovaném (D-E) povrchu BDD elektrod při B/C 500 (A, D), 1000 (B, E) a 0 ppm (C, F) na BDD/Si horním připojení (—), dolním připojení (---) a na BDD/G (—).



Dalším sledovaným markerem byl  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ , který je jak bylo zmíněno výše v podkapitole 1.6 necitlivý na stav povrchu elektrody a dochází k přímému přenosu elektronu mezi komplexem a povrchem elektrody a ve výsledku má tento přenos rychlou kinetiku. To se projevilo i na tvaru grafu (**Obr. 9**), kdy je sledována nepravidelnost tvaru křivky a nižší hodnoty proudu oproti markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Kinetika pro přenos elektronu u  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  je inhibována interakcí komplexu s povrchem elektrody, kdy velký vliv na zpomalení přenosu elektronu mají přítomné kyslíkové skupiny [5, 7].



**Obr. 9** Cyklické voltamogramy pro redoxní marker  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ . Měřeno na anodicky aktivovaném (A) a katodicky aktivovaném (B) povrchu na BDD/Si elektrodě při B/C 0 ppm na horním (—) a dolním připojení (— →).

### 3.2 Cyklická voltametrie dopaminu

Elektrochemické chování DA v 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztoku fosfátového pufru, pH = 7,0 bylo studováno pro další charakterizaci vlastností BDD elektrod s využitím metody CV, kdy tato fyziologicky významná sloučenina je pro tento účel často používána [8, 18]. Bylo nastaveno rozmezí potenciálů od -0,4 V do +1,0 V, aby bylo zabráněno dalším reakcím oxidačních produktů dopaminu, které vedou ke vzniku polymerních filmů a znečišťují tak povrch elektrod, jak bylo uvedeno v podkapitole 1.4.1.

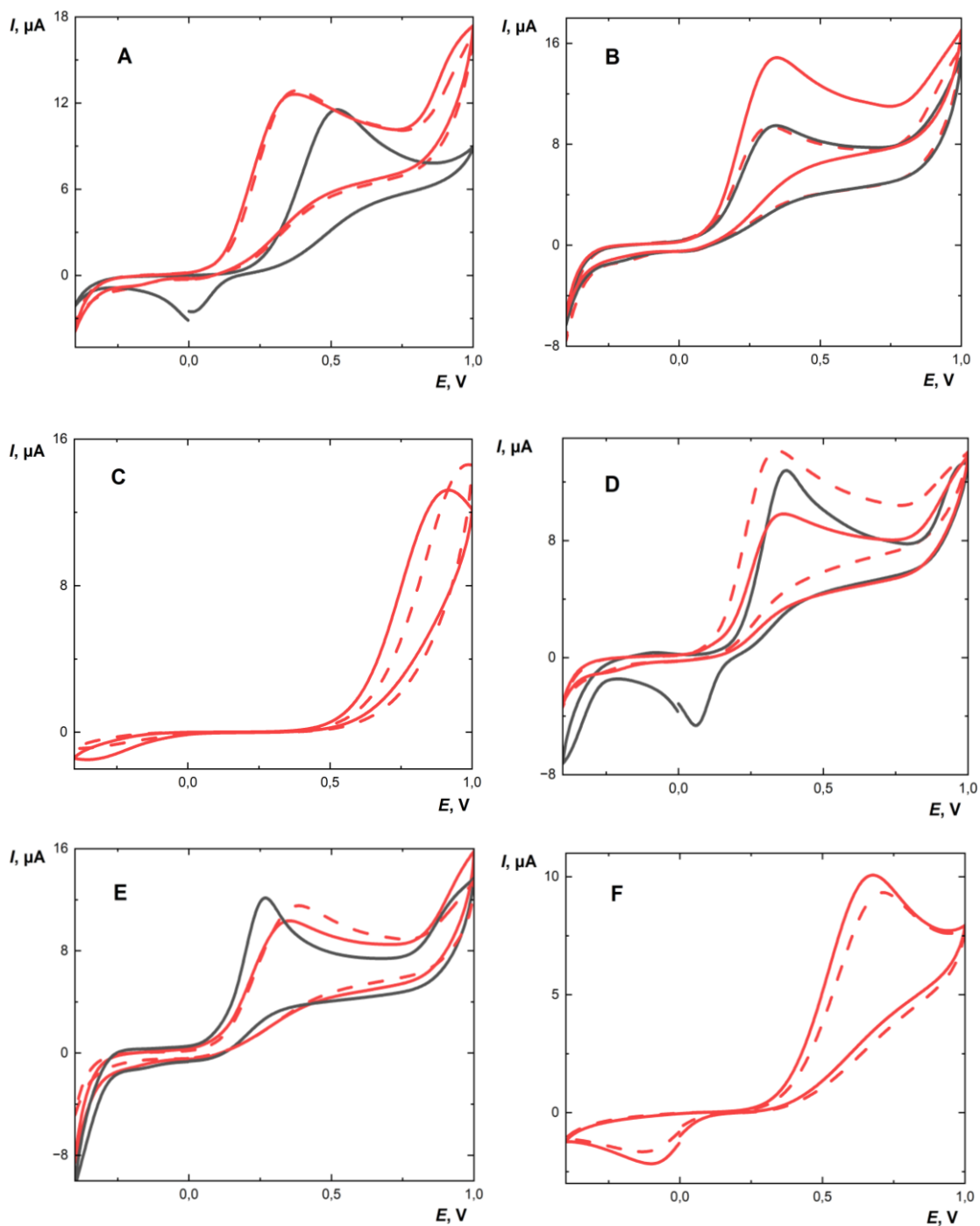
Cyklické voltamogramy dopaminu na anodicky aktivovaném povrchu (**Obr. 10, grafy A, B**) BDD/Si elektrody se výrazně liší od měření na BDD/G elektrodě, což může být způsobeno důsledkem chemických reakcí na povrchu elektrody, které vedou k zanášení povrchových vrstev a k méně přesné odezvě CV.

Na grafu **A** můžeme pozorovat u BDD/Si elektrody při B/C 500 ppm na horním připojení, že hodnota proudu ve vrcholu píku je o přibližně 2 μA vyšší a zároveň je pík posunut více vlevo na rozdíl od BDD/G elektrody, která se blíží hodnotě potenciálu 0,5 V. U grafu **B** vrchol píku BDD/G elektrody dosahuje o 5 μA pozitivnějších hodnot proudu než BDD/Si elektroda na horním připojení, zatímco hodnoty potenciálu obou vrcholů píků jsou stejné.

Graf **D** znázorňuje křivky katodicky aktivovaného povrchu elektrod deponovaných na křemíku při dolním připojení a na skle při B/C 500 ppm, kde píky těchto elektrod se přibližují shodným hodnotám proudu i potenciálu. Oproti tomu rozdíl proudu mezi horním a dolním připojením BDD/Si elektrody činí 4 μA. Na grafu **E** dosahuje vrchol píku BDD/G elektrody vyšších hodnot proudu než BDD/Si elektroda na horním připojení při B/C 1000 ppm.

Grafy **C** a **F** znázorňují BDD/Si elektrodu o koncentraci B/C 0 ppm, kdy můžeme vidět odezvu. Přestože je zde nulová dopace borem, elektroda bor obsahuje, protože při výrobě došlo k uvolnění zbytkového trimethylboru z reaktoru a na základě toho byla detekována odezva.

Při porovnání všech grafů **Obr. 10** rozdíl proudu a potenciálu mezi píky BDD/Si a BDD/G elektrody nepřesahuje hodnot 6 μA a 0,5 V.



**Obr. 10** Cyklické voltamogramy 2 mmol  $\text{dm}^{-3}$  roztoku dopaminu v prostředí 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  fosfátového pufru pH 7,0 na anodicky (A-C) a katodicky (D-F) aktivovaném povrchu na BDD elektrod při B/C 500 (A, D), 1000 (B, E), 0 ppm (C, F) u BDD/Si elektrod při horním (—) a dolním připojení (---) a BDD/G (—).

### 3.3 Cyklická voltametrie kyseliny askorbové

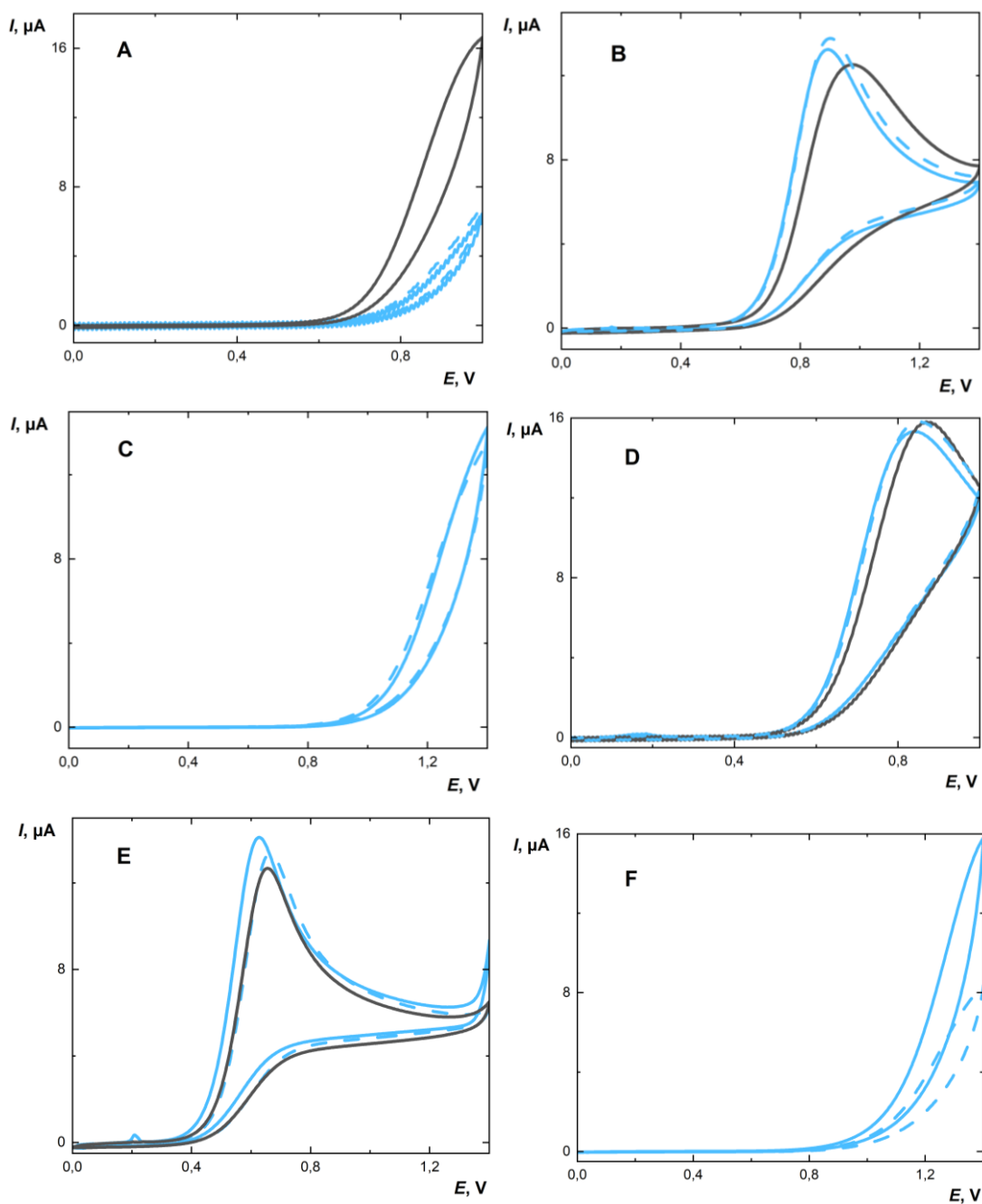
K získání cyklických voltamogramů pro charakterizaci elektrochemického chování BDD elektrod, byl proměřován roztok AA v 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> metodou cyklické voltametrie v rozsahu potenciálů od 0 V do +1,4 V.

Před každým měřením byl proměřován 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aby byla udána základní linie a poté byl přidán 2 mol dm<sup>-3</sup> roztok kyseliny askorbové.

U cyklických voltamogramů kyseliny askorbové na anodicky aktivovaném povrchu BDD elektrod (**Obr. 11, grafy B, C**) pozorujeme minimální rozdíly hodnot maxima píků, ať už s ohledem na způsob připojení nebo s ohledem na typ substrátu BDD elektrod.

Grafy **A, C a F** kromě absence píků voltamogramu vykazují výjimky v porovnání s ostatními grafy s výrazně odlišnými hodnotami potenciálu nejvyššího bodu. Dále na grafu **A** se hodnoty pro BDD/G elektrodu při B/C 500 ppm liší až o 9 μA oproti BDD/Si elektrodě při B/C 500 ppm, což může být způsobeno nedostatečnou anodickou aktivací povrchu BDD elektrody případně souviset s vlastnostmi skleněného substrátu. A při porovnání BDD/Si elektrody s koncentrací B/C 500 ppm a BDD/Si elektrody s koncentrací B/C 0 ppm (**grafy A a F**) je patrný rozdíl v hodnotách proudu, kdy elektroda na grafu **A** dosahuje hodnoty 7 μA, zatímco na grafu **F** proud stoupá až na hodnotu 16 μA.

Grafy **D a E** vyhodnocující vlastnosti BDD elektrod po katodické aktivaci povrchu nezaznamenávají výrazné rozdíly maxim píků mezi jednotlivými typy elektrod.



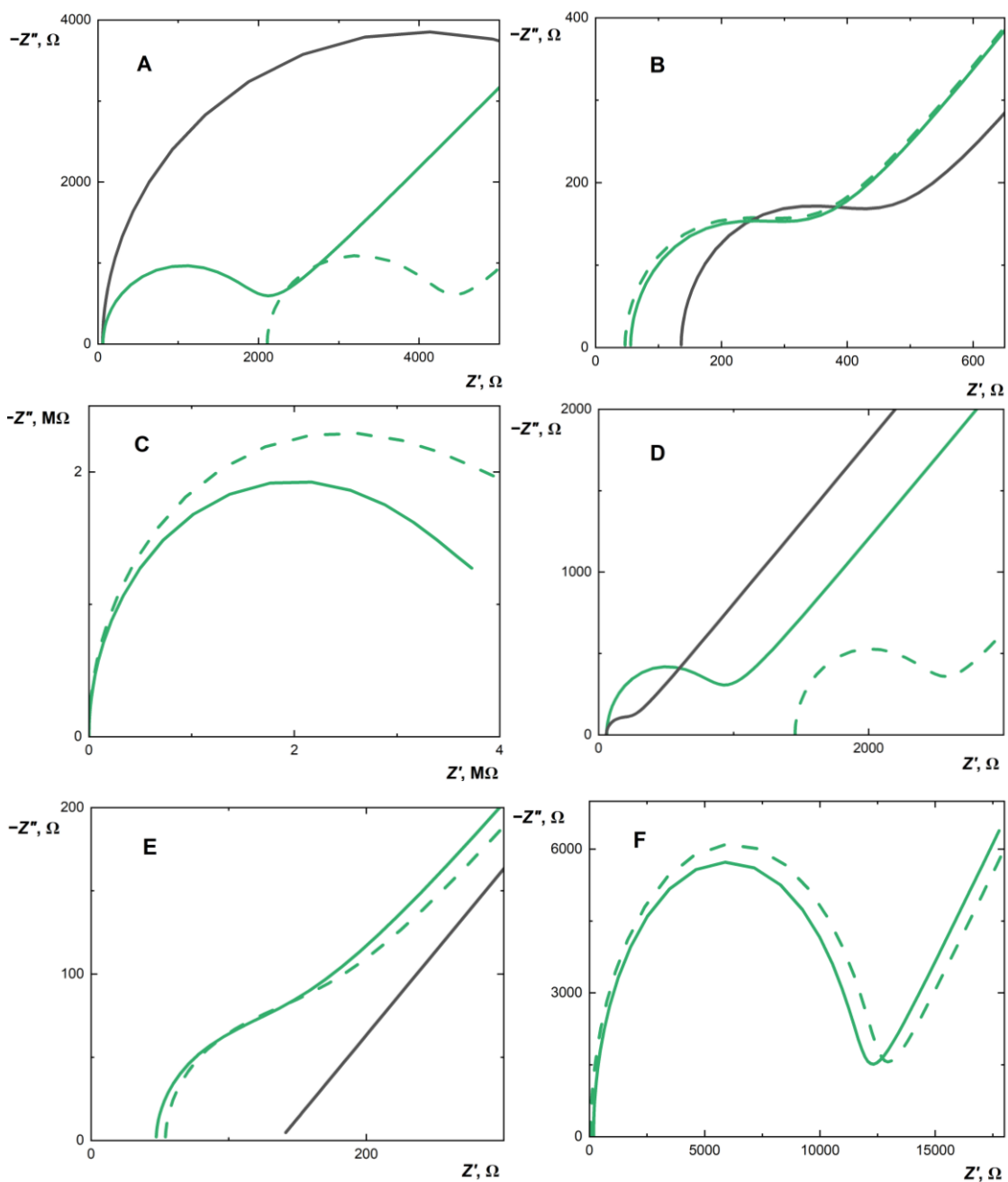
**Obr. 11** Cyklické voltamogramy 2 mmol dm<sup>-3</sup> roztoku kyseliny askorbové v prostředí 0,1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Měřeno na anodicky (A-C) a katodicky (D-F) aktivovaném povrchu BDD elektrod při B/C 500 (A, D), 1000 (B, E) a 0 ppm (C, F) na BDD/Si při horním (—) a dolním připojení (---) a na BDD/G elektrodě (—).

### 3.3 Impedanční spektroskopie redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$

K vyhodnocování získaných dat elektrochemickou impedanční spektroskopií byl zvolen Randlesův obvod (**Obr. 7**), který zahrnuje kombinaci dvou rezistorů a jednoho kondenzátoru. Rezistory představují odpor roztoku  $R_u$ , odpor proti přenosu náboje  $R_{ct}$ , kondenzátor odpovídá kapacitě elektrické dvojvrstvy na povrchu elektrody. Veškerá měření EIS byla prováděna v  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztoku redoxního indikátoru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztoku KCl jako základním elektrolytu. Následně byly vyhodnoceny grafy **A, B, C (Obr. 12)** po anodické aktivaci povrchu BDD elektrod a **D, E, F** po katodické aktivaci povrchu BDD elektrod.

Pro graf **A** je signifikantní posun o  $2 \text{ k}\Omega$  reálné složky impedance  $Z'$  mezi horním a dolním připojením BDD/Si elektrody při koncentraci B/C 500 ppm. Pro porovnání s křivkou pro BDD/G elektrodu z téhož grafu je patrné, že oblast zaznamenává čtyřikrát větší nárůst hodnot jak imaginární, tak reálné složky impedance. V grafu **B** nezačínají křivky v bodě odpovídající hodnotě  $0 \Omega$ , je zde zaznamenán určitý posun, navzdory tomu jsou křivky blízko sebe a vykazují rozdíl pouze o  $100 \Omega$  reálné části impedance. U grafu **C** můžeme pozorovat výjimku, kdy dochází na BDD/Si elektrodě při nízkých koncentracích 0 ppm k velkému nárůstu hodnot oproti ostatním grafům.

Na grafu **D** po katodické aktivaci povrchu BDD elektrod při koncentracích B/C 500 ppm si můžeme všimnout rozdílu  $1500 \Omega$  reálné složky impedance  $Z'$  mezi horním a dolním připojením BDD elektrody na křemenném substrátu, přičemž BDD/G elektroda vykazuje daleko menší hodnoty než tomu bylo po anodické aktivaci. Graf **E** zachycuje rozdíl  $100 \Omega$  mezi jednotlivými druhy elektrod. Tvar půlkruhové kinetické oblasti není dobře vyneseno, protože zde lineární část určitě nevykazuje  $45^\circ$  úhel. Pro graf **F** nebyly pozorovány žádné neobvyklé změny.



**Obr. 12** Impedanční spektra  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  roztoku  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  měřena na anodicky (A-C) a na katodicky (D-F) aktivovaném povrchu BDD elektrod při B/C 500 (A, D), 1000 (B, E) a 0 ppm (C, F) na BDD/Si elektrodě zapojené na horním (—) a dolním (---) připojení (—) a na BDD/G elektrodě (—).

## 4 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala analýzou celkem pěti typů BDD elektrod. Byly porovnávány elektrody s různými úrovněmi dopování bórem o koncentracích při B/C v plynné fázi 0 ppm, 500 ppm a 1000 ppm deponovaných na křemíkovém substrátu a elektrody s koncentracemi při B/C 500 ppm a 1000 ppm na skleněném substrátu. Experimentem bylo zdokumentováno, jak pomocí cyklické voltametrie lze charakterizovat děje probíhající na povrchu elektrody s měnícím se potenciálem. Z výsledků vyplývá, že způsob připojení k BDD elektrodě v rámci stejného substrátu rozdílnost měření ovlivňuje jen málo až vůbec. Pomocí připravených roztoků dvou biologicky aktivních látek, důležitých pro náš nervový a imunitní systém, dopaminu a kyseliny askorbové, byly určeny vlastnosti a změny chování BDD elektrod.

Výsledky ukázaly, že vyšší úroveň dopace vede k výraznější elektrochemické aktivitě a typ substrátu nemá vliv na stabilitu a opakovatelnost měření.

Terminace povrchu vede k výraznému zvýšení selektivity k některým analytům, mezi které patří dopamin i kyselina askorbová. Využitím modifikace povrchu anodickou aktivací, která vede k výraznému zvýšení selektivity u některých analytů, mohlo být pozorováno chování jak BDD elektrody samotné, tak chování analytů dopaminu a kyseliny askorbové [27].

Na závěr lze také podotknout, že elektrochemické aplikace pro vodivé diamantové elektrody, které jsou elektrochemicky aktivní v širokém rozsahu potenciálů, daleko převyšují aplikace pro polovodičové elektrody, které jsou aktivní pouze v omezeném potenciálovém okně.

Navazující práce by se mohla zaměřit i na možnou inovaci měření na BDD elektrodách. Mechanické přiložení hliníkové fólie, jako způsob připojení k elektrodě je poněkud nepraktický, a proto by bylo vhodné použít naprášení hliníku nebo zlata přímo na okraj BDD elektrody, popřípadě vymyslet systém na připevňování fólie k elektrodě, aby se snížil faktor případného spojení okrajů fólií nebo roztrhnutí a přerušení tak kontaktu s elektrodou.



## 5 POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE

- [1] Cai, Z.; Liu, B.; Zou, X.; Cheng, H.: Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures, *Chemical Review*, **2018**, 118, 6091–6133, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00536.
- [2] Haenen K.; Meykens, K.; Nesládek, M.; Knuyt, G.; Stals, L.; Teraji, T.; Koizumi, S.; Gheeraert, E.: Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond films, *Diamond and Related Materials*, **2001**, 10, 439–443, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00511-2.
- [3] Sque, S. J.; Jones, R.; Goss, J. P.; Briddon, P. R.: Shallow Donors in Diamond: Chalcogens, Pnictogens, and their Hydrogen Complexes, *Physical Review Letters*, **2004**, 92, 017402, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.017402.
- [4] Liu, Y.; Zhang, Y.; Cheng, K.; Quan, X.; Fan, X.; Su, Y.; Chen, S.; Zhao, H.; Zhang, Y.; Yu, H.; Hoffmann, M. R.: Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethanol on a Boron- and Nitrogen-Co-doped Nanodiamond, *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, 56, 15607–15611, doi: 10.1002/anie.201706311.
- [5] Yang, N.; Yu, S.; Macpherson, J. V.; Einaga, Y.; Zhao, H.; Zhao, G.; Swain, G. M.; Jiang, X.: Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications, *Chemical Society Reviews*, **2019**, 48, 157–204, doi: 10.1039/C7CS00757D.
- [6] Macpherson, J. V.: A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, 17, 2935–2949, doi: 10.1039/C4CP04022H.
- [7] Baluchová, S.; Daňhel, A.; Dejmková, H.; Ostatná, V.; Fojta, M.; Schwarzová-Pecková, K.: Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – a review, *Analytica Chimica Acta* **2019**, 1077, 30–66, doi: 10.1016/j.aca.2019.05.041.
- [8] Wang, Y.; Li, Y.; Tang, L.; Lu, J.; Li, J.: Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine, *Electrochemistry Communications*, **2009**, 11, 889–892, doi: 10.1016/j.elecom.2009.02.013.

- [9] Batzill M.: The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects, *Surface Science Reports*, **2012**, *67*, 83–115, doi: 10.1016/j.surfrep.2011.12.001.
- [10] Taylor, A.; Ashcheulov, P.; Hubík, P.; Weiss, Z.; Klimša, L.; Kopeček, J.; Hrabovsky, J.; Veis, M.; Lorinčík, J.; Elantsev, I.; Mortet, V.: Comparative determination of atomic boron and carrier concentration in highly boron doped nano-crystalline diamond, *Diamond and Related Materials*, **2023**, *135*, 109837, doi: 10.1016/j.diamond.2023.109837.
- [11] Sobaszek, M.; Brzhezinskaya, M.; Olejnik, A.; Mortet, V.; Alam, M.; Sawczak, M.; Ficek, M.; Gazda, M.; Weiss, Z.; Bogdanowicz, R.: Highly Occupied Surface States at Deuterium-Grown Boron-Doped Diamond Interfaces for Efficient Photoelectrochemistry, *Small*, **2023**, *19*, 2208265, doi: 10.1002/sml.202208265.
- [12] Futera, Z.; Watanabe, T.; Einaga, Y.; Tateyama, Y.: First Principles Calculation Study on Surfaces and Water Interfaces of Boron-Doped Diamond, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*, 22040–22052, doi: 10.1021/jp506046m.
- [13] Sharifahmadian, O.; Pakseresht, A.; Mirzaei, S.; Eliáš, M.; Galusek, D.: Mechanically robust hydrophobic fluorine-doped diamond-like carbon film on glass substrate, *Diamond and Related Materials*, **2023**, *138*, 110252, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110252.
- [14] Einaga, Y.: Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications, *Accounts of Chemical Research*, **2022**, *55*, 3605–3615, doi: 10.1021/acs.accounts.2c00597.
- [15] Barek, J.; Opekar, F.; Štulík, K.: *Elektroanalytická chemie*, 1. vyd. Praha: Karolinum, **2005**
- [16] Suzuki, A.; Ivandini, T., A.; Yoshimi, K.; Fujishima, A.; Oyama, G.: Fabrication, Characterization, and Application of Boron-Doped Diamond Microelectrodes for in Vivo Dopamine Detection, *Analytical Chemistry*, **2007**, *79*, 8608–8615, doi: 10.1021/ac071519h.
- [17] 51-61-6 Substance Detail | CAS SciFinder, Dostupné z: <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/66a7517711606f0888112fd7/substanceDetails>
- [18] Lytvynenko, A.; Baluchová, S.; Zima, J.; Krůšek, J.; Schwarzová-Pecková, K.: Biofouling and performance of boron-doped diamond electrodes for detection of

- dopamine and serotonin in neuron cultivation media, *Bioelectrochemistry*, **2024**, 158, 108713, doi: 10.1016/j.bioelechem.2024.108713.
- [19] Erdurak-Kiliç, C. S.; Uslu, B.; Dogan, B.; Ozgen, U.; Ozkan, S. A.; Coskun, M.: Anodic voltammetric behavior of ascorbic acid and its selective determination in pharmaceutical dosage forms and some Rosa species of Turkey, *Journal of Analytical Chemistry*, **2006**, 61, 1113–1120, doi: 10.1134/S106193480611013X.
- [20] Park, S.-G.; Park, J.-E.; Cho, E.-I.; Hwang, J.-H.; Ohsaka, T.: Electrochemical detection of ascorbic acid and serotonin at a boron-doped diamond electrode modified with poly(N,N-dimethylaniline), *Research on Chemical Intermediates*, **2006**, 32, 595–601, doi: 10.1163/156856706777973736.
- [21] 62624-30-0 Substance Detail | CAS SciFinder, Dostupné z: <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/66a76fe1065d4c6a1ea5af50/substanceDetails>
- [22] Němcová, I.; Rychlovský, P.; Čermáková, L.: *Spektrometrické analytické metody*, 1. vyd. Praha: Karolinum, **1997**
- [23] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.: *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning, **2013**
- [24] Bouzek, K: Stanovení kinetických parametrů pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie, dostupné z: [https://old.vscht.cz/kat/download/lab\\_eis.pdf](https://old.vscht.cz/kat/download/lab_eis.pdf)
- [25] Tatarovič, M.; Broncová, G.; Krond'ák, M.: Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze, *Chemické listy*, **2012**, 106
- [26] Lazanas, A., Ch.; Prodromidis, M., I.: Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au.*, **2023**, 3, 162–193 doi: 10.1021/acsmesuresciau.2c00070
- [27] Musilová, J.; Barek, J.; Pecková, K.: The Use of Boron-Doped Diamond Film Electrodes for Detection of Organic Compounds, *Chemické listy*, **2009**, 103