

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Lucie Fořtová

Charakterizace elektrochemického chování a adsorpce
methylviologenu na borem dopovaných diamantových
elektrodách v závislosti na úpravě jejich povrchu

Characterization of Electrochemical Behaviour and
Adsorption of Methyl Viologen on Boron Doped Diamond
Electrodes Depending on Their Surface Pre-treatment

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Fischer, Ph.D.

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

Praha 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto 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 dne 10. května 2022

Tato práce byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR 20-03187S).

Poděkování

Chtěla bych poděkovat RNDr. Janu Fischerovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce, ochotu, trpělivost a cenné rady, které mi pomohly při jejím vypracování. Další poděkování bych chtěla vyjádřit doc. RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D., jejíž nadhled v této problematice významně přispěl k uskutečnění a dokončení této práce.

Abstrakt

V této studii bylo zaměřeno na elektrochemické a adsorpční chování methylviologenu (MV) na elektrodě z borem dopovaného diamantu (BDD) s různými povrchy připravenými elektrochemickou či mechanickou úpravou. Jednalo se konkrétně o povrch anodicky aktivovaný získaný vložením +2,4 V v 0,5 mol l⁻¹ kyselině sírové. Katodická úprava ve stejném roztoku byla provedena aplikací -2,4 V k získání převážně H-terminovaného povrchu. Zatímco O-terminovaný povrch je relativně hydrofilní s nízkou povrchovou vodivostí, H-terminovaný povrch je hydrofobní s určitou povrchovou vodivostí, která typicky vede k rychlejší kinetice heterogenního elektronového transferu (HET). Rychlá kinetika HET byla také pozorována pro povrch elektrody leštěný suspenzí aluminu.

Za modelovou sloučeninu byl vybrán methylviologen (MV), běžně užívaný herbicid, který díky svým kvazi-reverzibilním redoxním přeměnám, které mění jeho náboj, poskytuje neutrální (MV⁰) nebo pozitivně nabitě formy (MV⁺, MV²⁺). Adsorpce byla pozorována pouze u formy MV⁰.

Experimenty byly provedeny ve vodném roztoku za užití metody cyklické voltametrie (CV). Výsledky naznačují, že dochází k adsorpci MV nejen na H-terminovaném povrchu, ale také na leštěném a O-terminovaném. U všech povrchů byla pozorována adsorpce MV⁰ na obou pících anodické oxidace, jejich nejvýraznější růst při zvyšování doby akumulace byl sledován na leštěném povrchu, nejmenší byl na povrchu oxidovaném a nejlepší akumulaci poskytovala akumulace za míchání. Adsorpce byla potvrzena za pomoci metody adsorpční přenosové rozpouštěcí voltametrie (AdTSV).

Klíčová slova

Borem dopovaný diamant, předúprava povrchu, cyklická voltametrie, adsorpční přenosová rozpouštěcí voltametrie, methylviologen

Abstract

In this study we focused on the electrochemical and adsorptive behaviour of methyl viologen on electrode of boron doped diamond (BDD) possessing different termination as result of electrochemical or mechanical pretreatment. Namely was performed anodic activation applying +2.4 V in 0.5 mol L⁻¹ sulphuric acid and cathodic pretreatment in the same solution at -2.4 V to obtain predominantly H-terminated surface. While the O-terminated surface is relatively hydrophilic with low surface conductivity, the H-terminated surface is hydrophobic with certain surface conductivity, which results typically in faster heterogenous electron transfer (HET) kinetics. Fast HET kinetics was observed on polished surfaces, that were obtained by polishing with alumina suspension.

Methyl viologen (MV), a widely used herbicide, was used as a model compound because its quasireversible redox transformations result in charge changes of the molecule which includes neutral (MV⁰) or positively charged (MV⁺, MV²⁺) forms. Adsorption was connected with MV⁰ form.

The pilot experiments were performed in aqueous media using cyclic voltammetry (CV). The results indicate that adsorption of MV occurs not only on H-terminated surface, but also on the polished and O-terminated surface. Adsorption of MV⁰ was observed on anodic peaks on all surfaces, by increasing the accumulation time, the highest increase of the anodic signals was on the polished surface, the lowest on the O-terminated surface, while the best accumulation results were obtained by the accumulation that was performed while stirring. The adsorption was confirmed using adsorptive transfer stripping voltammetry (AdTSV).

Key words

Boron doped diamond, Surface pre-treated, Cyclic voltammetry, Adsorptive transfer stripping voltammetry, Methyl viologen

Obsah práce

1	Teoretická část.....	- 10 -
1.1	Cíl diplomové práce.....	- 10 -
1.2	Diamant v elektrochemii.....	- 10 -
1.2.1	Borem dopovaný diamant.....	- 10 -
1.2.2	Příprava elektrod borem dopovaného diamantu.....	- 11 -
1.2.3	Nediamantový uhlík.....	- 11 -
1.2.4	Dopování borem.....	- 12 -
1.2.5	Terminace povrchu borem dopovaného diamantu.....	- 13 -
1.3	Cyklická voltametrie.....	- 14 -
1.4	Methylviologen z pohledu toxikologie.....	- 15 -
1.5	Metody stanovení methylviologenu.....	- 15 -
1.6	Redoxní chování a stabilita methylviologenu.....	- 16 -
2	Experimentální část.....	- 19 -
2.1	Používané přístroje a pomůcky.....	- 19 -
2.2	Užité chemikálie.....	- 19 -
2.3	Postup práce.....	- 19 -
2.3.1	Příprava roztoků.....	- 19 -
2.3.2	Spektrometrické a voltametrické ověření stability methylviologenu.....	- 20 -
2.3.3	Příprava povrchu elektrody.....	- 22 -
2.3.4	Měření cyklických voltamogramů a ověření stavu elektrody po úpravě povrchu.....	- 23 -
2.4	Vyhodnocení cyklických voltamogramů a statistika.....	- 23 -
3	Výsledky a diskuze.....	- 25 -
3.1	Anodicky aktivovaný povrch.....	- 25 -
3.1.1	Rychlost skenu.....	- 25 -
3.1.2	Akumulační potenciál.....	- 28 -
3.1.3	Doba akumulace.....	- 29 -
3.1.4	Formy methylviologenu a akumulace na oxidovaném povrchu.....	- 34 -
3.2	Leštěný povrch.....	- 35 -
3.2.1	Frekvence úpravy povrchu.....	- 35 -
3.2.2	Rychlost skenu.....	- 38 -
3.2.3	Podmínky akumulace methylviologenu na leštěném povrchu.....	- 41 -
3.2.4	Akumulační potenciál.....	- 43 -
3.2.5	Doba akumulace.....	- 44 -
3.3	Katodicky aktivovaný povrch.....	- 48 -
3.3.1	Frekvence úpravy povrchu.....	- 48 -
3.3.2	Rychlost skenu.....	- 52 -
3.3.3	Podmínky akumulace methylviologenu na katodicky upraveném povrchu.....	- Chyba!
	Záložka není definována.	
3.3.4	Akumulační potenciál.....	- 57 -
3.3.5	Doba akumulace.....	- 58 -

3.4	Adsorpční přenosová rozpouštěcí voltametrie	- 62 -
4	Závěr	- 67 -

Seznam uvedených zkratk a symbolů

A – absorbance

AdTSV (adsorptive transfer stripping voltammetry) – adsorpční přenosová rozpouštěcí voltametrie

BDD – borem dopovaný diamant

CV – cyklická voltametrie

CVD – chemická depozice z plynné fáze

E – potenciál [V]

H-BDD – katodicky upravený povrch borem dopovaného diamantu

HF-CVD – chemická depozice z plynné fáze aktivované žhaveným vláknem

I – proud [μA]

I_p – proud píku [μA]

λ – vlnová délka [nm]

MP-CVD – chemická depozice z plynné fáze aktivované mikrovlnným plazmatem

N – pořadí měření v sérii, počet měření

O-BDD – anodicky upravený povrch borem dopovaného diamantu

p-BDD – leštěný povrch

t_{acc} – doba akumulace [s]

v – rychlost skenu [$\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$]

1 Teoretická část

1.1 Cíl diplomové práce

Problematika adsorpce látek na povrchu borem dopované diamantové elektrody (BDD) byla dlouho přehlížena, i když k ní v řadě případů docházet mohlo. Z toho důvodu je v této práci studováno voltametrické a adsorpční chování methylviologenu na povrchu BDD, který byl upraven třemi různými způsoby, anodicky, katodicky aktivován a vyleštěn. Cílem je dokázat, že k adsorpci na povrchu BDD dochází, tyto děje popsat, a zároveň při studii charakterizovat elektrochemické chování methylviologenu na daných površích.

1.2 Diamant v elektrochemii

Za poslední desetiletí rozvoj metody chemické depozice z plynné fáze významně přispěl k přípravě syntetických diamantů a diamantových filmů. Ty mohou po specifických úpravách nahrazovat běžné, dobře vodivé elektrody. Vodivost diamantu se vylepšila zejména dopováním borem, ale i dusíkem¹ a fosforem (spíše polovodiče)^{2,3}. U borem-dopovaných elektrod hraje důležitou roli i terminace jejich povrchu^{4,5}. Pokrytí substrátu diamantovými filmy se dnes provádí v mikro- i v nanokrystalickém měřítku ve formě mono- i polykrystalů. Díky variabilitě struktur uhlíkatých materiálů je možné připravit elektrody „na míru“ a přizpůsobit jejich vlastnosti podle potřeby. Z elektrochemických aplikací diamantových materiálů stojí za zmínku jejich využití ve formě chemických a biochemických senzorů^{6,7}, jejich aplikace v metodách kontrolujících kvalitu životního prostředí⁸, dále mohou být také důležitou součástí procesů, jako jsou elektrosyntézy, elektrokatalýzy, a mohou být i dobrým pomocníkem v metodách, které mají za cíl uchovávat energii a dále ji převádět³.

1.2.1 Borem dopovaný diamant

Borem dopovaný diamant (BDD) v podobě tenkých filmů byl zaveden do běžné elektrochemické praxe roku 1992 (Cit. ⁹). V porovnání s ostatními uhlíkovými elektrodami vykazují BDD elektrody řadu jedinečných vlastností jako je chemická stabilita při vysokých potenciálech a elektrických hustotách a biokompatibilita. Jsou také relativně stabilní vůči biologickému znečištění a díky své tvrdosti jsou mechanicky

odolné, což se využívá například v přípravě mikro- a nanostruktur (nanotrubice)^{2,10,11}. Mohou nabývat polovodičových, ale i vodičových charakteristik. Jejich vodivost závisí na obsahu boru a sp^2 nediamantového uhlíku. Mezi jejich další významné vlastnosti bychom mohly zařadit široké potenciálové okno, stabilní a nízký nabíjecí proud, tepelnou vodivost, nižší náchylnost k pasivaci a možnost elektrochemické aktivace in-situ. Na analýzu s BDD elektrodami má také vliv typ elektrody (monokrystalické, polykrystalické), jejich morfologie (povrchové defekty), krystalografická orientace a předúprava povrchu (H- a O-terminace, leštění)^{2,9}.

1.2.2 Příprava elektrod borem dopovaného diamantu

Chemická depozice z plynné fáze (CVD) je asi nejběžnější metodou přípravy BDD elektrod a týká se hlavně přípravy tenkých polykrystalických filmů. Výhodou této metody je lepší kontrola inkorporace dopantu a možnost pokrytí i větších, strukturovaných substrátů¹².

Depozice se provádí pomocí plynu obsahujícího uhlík. Nejčastěji je to směs vodíku a methanu. Methan se aktivací stává methylovým radikálem, vodík atomárním vodíkem, a výsledný produkt jejich reakcí je uhlík, který se stabilizuje na povrchu požadovaného nosiče obsahujícího nukleární diamantová centra¹³. Do zmíněné směsi plynů se také přidává malé množství diboranu nebo trimethylboru, tedy látka, která obsahuje požadovaný dopant, bor. Aktivace plynné fáze se provádí například mikrovlnným plazmatem (MP-CVD) nebo žhaveným vláknem (HF-CVD)¹⁴. Metoda MP-CVD umožňuje aplikaci vyšších teplot oproti metodě HF-CVD, která je omezená teplotou tání vláken. S vyšší teplotou se lépe dosáhne vyšší koncentrace atomů vodíku a s tím souvisí urychlení procesu a dosažení lepší čistoty finálního povrchu. Mnozí ale upřednostňují metodu HF-CVD, při které je možné pokrýt větší povrchy. Parametry užití při přípravě mohou ovlivnit například poměr nediamantového uhlíku (NDC) vůči diamantovému (sp^2/sp^3)¹⁵, ale také tloušťku filmů¹⁶, jejich zrnitost a strukturu¹².

1.2.3 Nediamantový uhlík

Nediamantový uhlík (sp^2) se považuje za nečistotu BDD elektrod. Elektroda obsahující sp^2 uhlík vykazuje rychlejší elektronový transfer. Reakcí s kyslíkem a vodou

rychle vytváří kyslíkaté funkční skupiny (povrchové oxidy) a podléhá korozi. Poskytuje také adsorpční místa pro reaktanty a jejich meziprodukty¹⁷. Zastoupení NDC se může do určité míry řídit vhodnou úpravou podmínek při přípravě elektrod, nebo se metodou laserové ablace může určit místo, kam NDC umístit. Zjištění zastoupení NDC na povrchu elektrody lze provést proměřením chinonových skupin, které se vyskytují v sp^2 oblastech na elektrodě¹⁸. Vyšší zastoupení NDC se využívá v případě, kdy jsou vyžadovány katalyticky aktivnější povrchy elektrod například při degradaci některých polutantů. Elektroda však zároveň poskytuje i vyšší limit detekce a je náchylnější ke kontaminaci. Dříve elektrody obsahovaly značný podíl těchto nečistot, dnes se však spíše usiluje o jejich odstranění. To se provádí leštěním, povražením ve směsi obsahující koncentrovaných kyselin nebo elektrochemicky v kyselých roztocích za vysokého napětí^{2,19}.

1.2.4 Dopování borem

Jak již bylo zmíněno v předešlých odstavcích, dopování borem primárně zvýší vodivost původně nevodivého diamantového filmu. Může se samozřejmě dopovat i jinými prvky jako je dusík²⁰, fosfor²¹, síra²², arzen²³ apod., bor má však dostatečně malé atomy, které mohou obsadit povrch daleko lépe než ostatní dopující prvky². Obsah boru se vyjadřuje poměrem boru vůči uhlíku (B/C), který je dán metodou MP-CVD z poměru složek, které zastupují dané prvky v plynné fázi podléhající depozici. Touto metodou se získají elektrody o dostatečné vodivosti obsahující minimálně 10^{20} atomů boru na cm^{-3} . Běžně se dopuje borem v rozmezí hodnot B/C v plynné fázi 100 až 15 000 ppm. Vlastnost polovodiče elektrody nabudou již při koncentracích 1000 až 2000 ppm. S rostoucím množstvím boru obecně platí, že roste zmíněná vodivost, snižuje se limit detekce, zlepšuje se citlivost, ale zvyšuje se i podíl sp^2 nečistot a se strukturou elektrody se mění i její elektrochemické vlastnosti. Změnou elektrochemických vlastností se míní zmenšení potenciálového okna, snížení limitu detekce a zhoršení separace píků redoxního systému $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Protože se ale většinou dává přednost minimálnímu obsahu sp^2 nečistot a výraznou změnou elektrochemických vlastností se ztrácí výhody BDD elektrod, nepoužívají se běžně ani vysoce dopované elektrody, ale elektrody o středním obsahu boru (8000 ppm), které již vykazují charakteristiky kovových vodičů^{19,24}.

1.2.5 Terminace povrchu borem dopovaného diamantu

Za poslední desetiletí bylo prokázáno, že terminace BDD povrchů může ovlivnit vlastnosti elektrod, zejména elektronový transfer (ET) a adsorpci organických látek^{9,12}. Povrch elektrod po specifických terminacích obsahuje jiné chemické funkční skupiny, které se většinou zavádějí elektrochemickým způsobem. V některých případech se může složení povrchu měnit i leštěním, kdy je získán leštěný povrch borem dopovaného diamantu (p-BDD). Mezi elektrochemické předúpravy řadíme anodickou, při které je získána borem dopovaná diamantová elektroda se zavedenými kyslíkatými funkčními skupinami, nebo také tzv. borem dopovaný diamant s O-terminovaným povrchem (O-BDD) a úpravu katodickou, při které se připravuje borem dopovaná diamantová elektroda s povrchem, na který je zaveden vodík, tedy borem dopovaný diamant s H-terminovaným povrchem (H-BDD), anodická a katodická úprava se zpravidla provádí *in situ*^{9,25}.

Při O-BDD se na povrch elektrody zavádí kyslíkaté funkční skupiny, jako jsou etherové, alkoholové, ketonové, karboxylové skupiny apod. Nejprve se při vysokých proudových hustotách nebo za vysokých pozitivních potenciálů (+2 V a více) nechá anodicky rozložit voda, přičemž se reakcí na elektrodě získají radikály HO•, které mezi sebou nebo s reakčními meziprodukty (H₂O₂, O₂H•) velmi rychle reagují a díky těmto reakcím se zavádí kyslíkaté skupiny na povrch BDD. Taková úprava se proto někdy nazývá O-terminace⁹. Reakce poskytující radikály HO• je přiblížena v následné reakci:



O-terminované povrchy jsou charakterizovány hydrofilní povahou, nižší povrchovou vodivostí a zhoršeným nábojovým přenosem^{9,25,26}.

Při H-BDD úpravě někdy také nazývané H-terminace se vlivem negativních proudových hustot (–2,5 A cm⁻²) nebo velice negativních potenciálů (–2 V až –35 V) zavádí na BDD vodík. Existují i studie, které uvádějí, že množství vodíku zavedeného na BDD je srovnatelné s jeho množstvím ve vodíkové plazmě při CVD. H-terminovaný povrch se charakterizuje jako hydrofobní, s dobrou povrchovou vodivostí a pokud je vystaven vzduchu, může samovolně přecházet na O-terminovaný povrch^{9,14,25}. I přes tuto vlastnost se považuje za stabilní i při několikaměsíčním vystavení vzdušným

podmínkám. Z H-terminovaného povrchu můžeme připravit O-terminovaný anodickou oxidací v kyselých elektrolytech²⁵.

Leštěním povrchu elektrod se získávají povrchy o jiném složení, než mají O-terminované povrchy. Leštěné BDD také obsahují kyslíkaté funkční skupiny jako ethery, alkoholy a karbonyly, ale jejich zastoupení je mnohem nižší než u O-terminovaných povrchů a zároveň neobsahují karboxylové skupiny. Díky tomu umožňují rychlejší přenos náboje, tedy i rychlejší odezvu⁹.

1.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) je univerzální, jednoduchou metodou, a v mnoha případech první volbou studia elektrochemických procesů na elektrodových površích a redoxního chování vybraných látek²⁷⁻²⁹.

Provádí se v tříelektrodovém systému skládajícího se z elektrochemické cely s elektrolytem, dále z elektrody pracovní, pomocné a referenční, kdy elektrický proud prochází pracovní a pomocnou elektrodou, zatímco vkládaný potenciál je vztahován k potenciálu referenční elektrody³⁰.

Výstupem CV je cyklický voltamogram, kdy se sleduje změna proudu v závislosti na postupně se měnícím potenciálu, který má nastavené dvě fixní hodnoty²⁸. Prvním skenem je záznam od počátečního potenciálu ke konečnému, reverzní sken se poté vrací zpět k počátečnímu potenciálu, díky čemuž se voltamogramy označují za cyklické. Sken může být katodický, kdy potenciál směřuje k záporným hodnotám, a kdy dochází k redukci dané látky, a anodický, kdy probíhají opačné procesy, a látka se oxiduje²⁷.

Hlavním předmětem CV je studium reverzibility redoxních dějů, zda se jedná o difúzi řízené děje, děje ovlivněné adsorpcí, či o jejich kombinaci. Dále výška vzniklých píků souvisí s koncentrací zkoumané látky v roztoku, pro přesnější stanovení koncentrace se ale doporučuje užití některých pulzních metod (např. diferenční pulzní voltametrie)³¹.

1.4 Methylviologen z pohledu toxikologie

Látka methylviologen (MV) systematicky označena jako N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichlorid je stále často užívaným herbicidem viologenního základu někdy známá pod názvem Paraquat³². Toxicita MV tkví v jeho schopnosti tvořit při redoxních reakcích kation-radikál ($MV^{\cdot+}$), který může podpořit tvorbu plicních lézí³³, vývoj Parkinsonovy nemoci¹⁶, škodí játrům, srdci, ledvinám, po delší expozici může způsobit i rakovinu kůže a poruchy rozmnožování. Prostřednictvím svých radikálů funguje proto i herbicidně, kdy narušuje membrány rostlinných buněk, čímž narušuje průběh fotosyntézy¹⁷.

Nejčastější otravy byly zaznamenány při jeho požití, kdy dochází k jeho nízké, ale rychlé absorpci v tenkém střevě a částečně v žaludku. Absorpce trvá v rozmezí 1 až 6 hodin po požití a jeho transport do krve a orgánů může být do 4 hodin snížen podáním příslušných adsorbentů (např. aktivní uhlí s citrátem hořečnatým) nebo laxativ³⁶. Dále byly reportovány intoxikace přes pokožku při práci v zemědělství. Důležitou roli v intoxikaci také hraje dlouhodobá expozice, nedostatečná aplikace ochranných opatření³⁷ a poranění kůže, kterou MV prochází lépe. Otrava inhalací je nejrizikovější. Pro minimalizaci toxicity při vdechnutí se proto v praxi užívá Paraquat ve formě aerosolů s většími kapičkami, které přes plíce neprojdou³⁸. MV se dobře akumuluje v plicích a v ledvinách, kterými je vylučován³⁶. Mezi některé příznaky otravy MV patří pálení v ústech, trávicí obtíže, bolest hlavy, zhoršené dýchání, zvýšený tep srdce, podráždění očí, krvácení z nosu, tvorba puchýřů a popálenin na kůži, deformace nehtů^{38,39} apod.

Při laboratorních podmínkách je vhodné užívat zředěnějších roztoků MV a ochranných pracovních pomůcek (rouška, plášť, rukavice apod.).

1.5 Metody stanovení methylviologenu

Existuje široký výběr metod, kterými lze methylviologen (MV) stanovit.

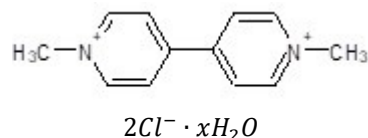
Pro vzorky plazmy, u které se sleduje hladina MV při intoxikacích, je vhodná například chromatografická metoda vysokoúčinná kapalinná chromatografie (HPLC) v kombinaci s UV detekcí⁴⁰ s detekčním limitem $0,1 \text{ g ml}^{-1}$ ($3,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol ml}^{-1}$), nebo metoda kapilární elektroforézy⁴¹ s detekčním limitem $0,5 \text{ mg ml}^{-1}$ ($1,94 \cdot 10^{-6}$

mol ml⁻¹), pro vzorky moči zase metoda HPLC s hmotnostní tandemovou detekcí⁴² nebo metoda enzymaticko-spektrometrického charakteru⁴³, která je založena na mechanismu toxického působení MV v pneumocytech poskytující detekční limit 0,05 mg ml⁻¹ ($1,94 \cdot 10^{-7}$ mol ml⁻¹). Za účelem potvrdit intoxikaci MV ve vzorcích moči nebo plazmy je také možný výběr metody plynové chromatografie s hmotnostní detekcí⁴⁴, která poskytuje detekční limit 0,05 mg ml⁻¹ ($1,94 \cdot 10^{-7}$ mol ml⁻¹).

Paraquat je sledován i v potravinových vzorcích. Byl stanoven například elektrochemicky square wave voltametrií v citrusových plodech na uhlíkové pastové elektrodě s deponovaným stříbrem⁴⁵, detekční limit $2,01 \cdot 10^{-8}$ mol ml⁻¹, nebo v environmentálních vodných vzorcích imunochromatografickou metodou⁴⁶.

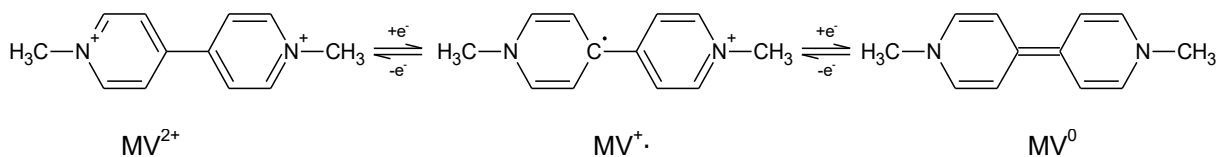
1.6 Redoxní chování a stabilita methylviologenu

Methylviologen (MV) má tři hlavní oxidační stavy, neutrální MV (někdy jako MV⁰), jednomocný kation MV⁺ (tzv. kation-radikál MV⁺ ^{47,48}) a dvojmocný kation MV²⁺. V zásobních roztocích této práce je uchováván ve svém nejvyšším oxidačním stavu MV²⁺, pro přípravu jeho roztoků byl využit jeho dichlorid hydrát na Obr. 1:



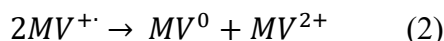
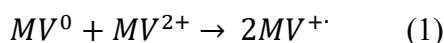
Obr. 1 Methylviologen dichlorid hydrát.

Jeho jednoelektronové redoxní reakce jsou reverzními procesy a mohou být sledovány na povrchu různých elektrod i BDD. Následující reakce v Obr. 2 byly již zmíněny v řadě článků^{47,48-51}:

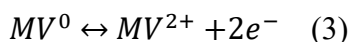


Obr. 2 Schéma základních redoxních reakcí methylviologenu a jeho tři formy – dvojmocný methylviologen MV^{2+} , jednomocný kation $MV^{\cdot+}$ a neutrální methylviologen MV^0 (Cit. ⁴⁹).

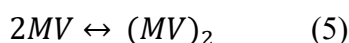
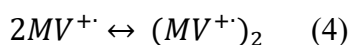
Mezi jeho další známější reakce se řadí tzv. reakce komproporcionační⁵² (1), kdy z jeho neutrální formy a dvojmocného iontu vzniká jednomocný produkt, a tzv. disproportionační (2) probíhající opačným směrem. K reakcím může docházet v roztoku, ale i na povrchu elektrody⁴⁷.



Místo komproporcionační reakce byl však navržen další možný mechanismus⁴⁹, kdy by na elektrodě vznikala stabilnější forma MV^0 , která by podstupovala dvouelektronovou oxidaci rovnou na MV^{2+} (3). Takový mechanismus by poskytoval tzv. stripping peak, který by popisoval opakovanou tvorbu MV^{2+} z vygenerovaného krystalického MV^0 .



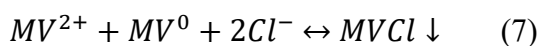
Dále bylo zaznamenáno, že MV může projít procesem dimerizace⁴⁷, který byl zkoumán např. na skleněné elektrodě^{50,52}, kdy vznikal dimer $MV^{\cdot+}$ (4), ale i dimer neutrálních molekul (5). Proces ještě ale není s jistotou prozkoumán. Ve starších článkách bylo prohlášeno, že přechod mezi dimerem a monomerem může způsobit různá teplota. Přítomnost dimerů $MV^{\cdot+}$ lze pozorovat ve VIS spektru. $MV^{\cdot+}$ mají modré nebo červeno-fialové zabarvení podle substituentů viologenu a mohou být ve vodném prostředí rozpustné, ale i nerozpustné (tvorba filmu na elektrodách), barvu mají všechny⁴⁷.



Adsorpce na povrchu elektrod se často pojí s H-terminovaným povrchem a s neutrální molekulou daného analytu, proto se u MV prováděly obdobné experimenty⁴⁸, ve kterých se tento předpoklad potvrdil. Na H-terminovaném BDD se ve zmiňované studii v cyklickém voltamogramu utvořil vysoký pík s jemně rozdvojeným vrcholem, který je připisován reakci (6), kde se méně vyvinutý vrchol při nižším potenciálu v porovnání s hlavním vrcholem připisoval zpětné konverzi drobného množství adsorbované MV^{+} formy methylviologenu zpět na MV_{ads}^0 .



Na O-terminovaném povrchu byla dále pozorována reakce (7), díky které je možné, aby vnikla sraženina molekul MV^0 , které se nesorbují, ale sráží s ionty chloridů a MV^{2+} , jejichž zastoupení je v roztoku hojné.



Bylo prokázáno, že se MV rozpadá v silně alkalickém prostředí ($pH > 8$), naopak v neutrálním a kyselém je degradace značně pomalejší. Závisí na množství kyslíku v roztoku, koncentraci OH^- iontů a methylviologenu⁴⁷. Například ve vodném roztoku s oxidem titaničitým v rozmezí pH hodnot 3 – 8 za teplot 20 – 40 °C zůstal MV stabilní po 23 dní. Může se také rozkládat světlem, ale jen za přítomnosti některých katalyzátorů⁵³.

2 Experimentální část

2.1 Používané přístroje a pomůcky

Cyklické voltamogramy byly získány pomocí přístroje Eco-Tribo Polarograf (EcoTrend Plus, ČR), který pracoval v softwaru MultiElChem 3.2 (Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR). Software pracoval v operačním systému Windows 7 (Microsoft Corporation, USA).

Měření bylo provedeno v tříelektrodovém zapojení, kde pomocnou elektrodou byla drátková platinová elektroda o povrchu $5,7 \text{ mm}^2$ (Elektrochemické detektory, ČR), referentní elektroda argentchloridová ($3 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$, Elektrochemické detektory, ČR) a pracovní byla borem dopovaná diamantová elektroda o 3mm průměru aktivní plochy a o geometrické ploše $7,1 \text{ mm}^2$ (výrobní číslo D-682-SA, BioLogic SAS, Francie).

Spektrometrická měření poskytl přístroj UV/VIS spektrometr SPECORD 210 (Analytik Jena, Německo).

2.2 Užití chemikálie

Všechny chemikálie byly kvality p.a.: kyselina sírová (Lach-Ner, ČR), trihydrát hexakynoželednatanu draselného (Lachema, ČR), chlorid draselný (Carl Roth GmbH, Německo), hydrát N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloridu, znám také jako methylviologen (98%, Sigma-Aldrich, USA), deionizovaná voda (Millipore Mili plus Q system, Billerica, USA) o měrném odporu $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, oxid hlinitý (Lach-Ner, ČR)

2.3 Postup práce

2.3.1 Příprava roztoků

Vypočítané množství $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bylo naváženo na analytických vahách tak, aby bylo možné získat jeho zásobní roztok o koncentraci 1 mmol l^{-1} . Navážené množství bylo rozpuštěno v zásobním roztoku chloridu draselného o koncentraci 1 mol l^{-1} . Pro měření se zásobní roztok hexokynoželednatanu ještě desetkrát zředil deionizovanou

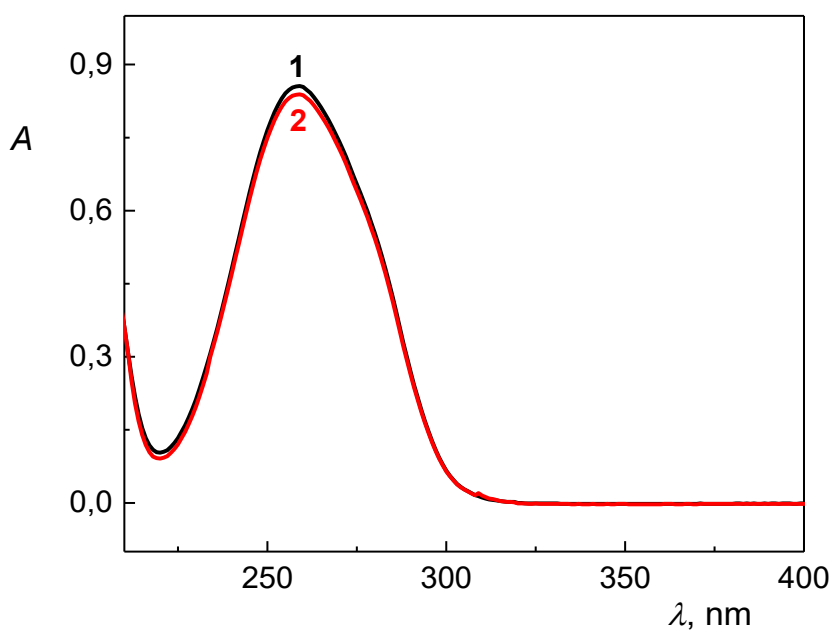
vodou a měření bylo provedeno vždy v objemu 10 ml. Měřen byl vždy roztok $0,1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu draselném.

Základním elektrolytem pro hexokynoželeznan a methylviologen (MV) byl zásobní roztok chloridu draselného o koncentraci 1 mol l^{-1} , který se připravoval desetinasobným ředěním zásobního roztoku.

Pro přípravu roztoku MV bylo naváženo jeho takové množství, aby byla finální koncentrace 1 mmol l^{-1} , vážilo se na analytických vahách, množství MV se kvantitativně přeneslo do odměrné baňky příslušné velikosti a MV byl rozpuštěn v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu draselném. Všechna měření s MV byla vždy prováděna v roztoku 1 mmol l^{-1} MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu draselném.

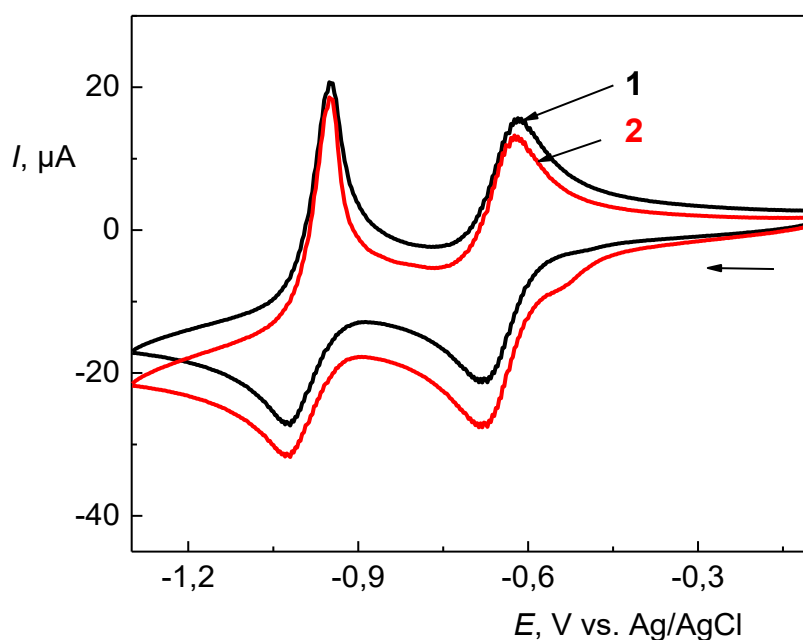
2.3.2 Spektrometrické a voltametrické ověření stability methylviologenu

V této práci byl zásobní roztok MV o koncentraci 1 mmol l^{-1} v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl před měřením absorpčního spektra dvakrát zředěn. Spektrofotometricky MV vykazoval absorpční maximum při vlnové délce 258 nm (viz Obr. 3). Jeho zředěný roztok byl měřen v křemenné kyvetě o měrném průměru 1 mm vůči jeho dvakrát zředěnému základnímu elektrolytu $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl. Byl skladován ve tmě za laboratorní teploty. Za dva měsíce se signál absorpčního maxima prakticky nezměnil, z čehož vyplývá, že je látka za daných podmínek stabilní i po uplynutí doby dvou měsíců (61 dní). Stabilizační studie MV v časovém rozmezí jednoho týdne byly již provedeny v jiné diplomové práci z roku 2021 (Cit.⁵⁴), které dobrou stabilitu MV potvrzují.



Obr. 3 Absorpční spektrum roztoku MV ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) v $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ KCl. Měřeno proti $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ KCl v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 mm, (1) čerstvý roztok, (2) 61 dní starý roztok.

K absorpčnímu spektru přikládám Obr. 4 s cyklickými voltamogramy čerstvého a dva měsíce starého roztoku MV. Poměry píků obou cyklických voltamogramů získaných na O-BDD jsou stejné, díky čemuž je možné konstatovat, že MV uchovávan v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl, je za laboratorní teploty a ve tmě stabilní látkou i po dobu dvou měsíců.



Obr. 4 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, bez akumulace, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět, (1) čerstvý roztok, (2) 61 dní starý roztok.

2.3.3 Příprava povrchu elektrody

Pro přípravu O-BDD povrchu bylo použito 10 ml roztoku kyseliny sírové o koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, jejíž roztok byl zředěn deionizovanou vodou. Povrch byl oxidován vždy na začátku dne po dobu 10 min při potenciálu $+2,4 \text{ V}$ v míchaném roztoku.

Povrch H-BDD byl získán obdobně jako O-terminovaný na začátku každého dne za pomoci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku kyseliny sírové, při potenciálu $-2,4 \text{ V}$, za stálého míchání a po dobu 1 hodiny. Pro udržení H-BDD povrchu se tato úprava následně musela provádět před každým měřením vždy po dobu 5 minut.

Povrch p-BDD byl připraven pětiminutovým leštěním krouživými a osmičkovými pohyby kolmo k lešticí podložce (Elektrochemické detektory, ČR), která byla napuštěna suspenzí aluminu o velikosti částic $1,1 \mu\text{m}$ s deionizovanou vodou. Po leštění BDD podstoupil jednodominutový ultrazvuk v methanolu a poté v roztoku základního elektrolytu $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ pro lepší přечиštění povrchu před měřením. Tento postup byl prováděn před každým měřením.

2.3.4 Měření cyklických voltamogramů a ověření stavu elektrody po úpravě povrchu

Následné podmínky měření cyklických voltamogramů platí pro celou práci, pokud není stanoveno jinak. Cyklické voltamogramy v této práci byly získány při rychlosti skenu 100 mV s^{-1} , každé měření se skládalo ze dvou cyklů, k vyhodnocení byl použit první sken ze dvou. Sken pro O-BDD byl vždy od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět, pro p-BDD a H-BDD od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,2 \text{ V}$ a zpět. Pokud docházelo k akumulaci, byla provedena po katodickém skenu při akumulčním potenciálu, který byl pro O-BDD $-1,3 \text{ V}$, pro p-BDD a H-BDD $-1,2 \text{ V}$. Měřený objem byl 10 ml , a před každým měřením s jakýmkoliv novým roztokem byl roztok 5 minut probubláván dusíkem.

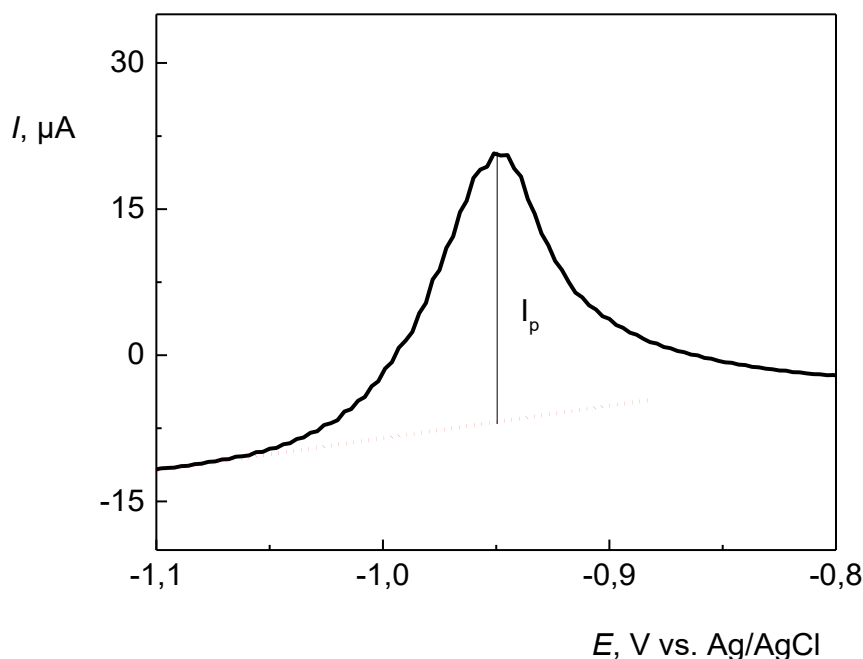
Pro ověření stavu povrchu elektrody bylo nejprve nutno desetkrát zředit zásobní roztok $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, měřen byl nakonec roztok $0,1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu draselném.

Finální úprava povrchu elektrody byla prověřena cyklickou voltametrií při skenu od $-0,4 \text{ V}$ k $+1,2 \text{ V}$ a zpět před a po ranní přípravě elektrody, nebo v průběhu dne při podezření ztráty daného povrchu. V případě neočekávaného průběhu cyklického voltamogramu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ byla kontrola provedena do konstantního potenciálového rozdílu jeho píků. Pokud došlo k oxidaci povrchu (anodická aktivace), píky cyklického voltamogramu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se oproti stavu před oxidací od sebe vzdálily a snížily ($\Delta E_p = 410 \pm 10 \text{ mV}$). Leštěný a redukovaný povrch (katodicky aktivovaný) poskytoval píky vyšší a blíže k sobě (pro oba $\Delta E_p = 75 \pm 3 \text{ mV}$). Oba povrchy bylo možné odlišit od povrchu oxidovaného, ale cyklické voltamogramy $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ redukovaného a leštěného povrchu si byly vzájemně velmi podobné a těžce rozlišitelné.

Pro lepší rozlišení redukovaného a leštěného povrchu byly vybrány podmínky akumulace methylviologenu (MV) inspirované článkem⁴⁸. Měřilo se do konstantního průběhu cyklického voltamogramu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$, kde bylo akumulováno 60 s při akumulčním potenciálu $-1,3 \text{ V}$, a zpět.

2.4 Vyhodnocení cyklických voltamogramů a statistika

Proudy píků cyklických voltamogramů byly vyhodnocovány prodloužením základní linie před daným píkem, tento postup je znázorněn na Obr. 5.



Obr. 5 Postup vyhodnocení proudu píku.

Všechny parametry popisující lineární závislosti v této práci byly vyhodnoceny programem OriginPro 2016 64Bit funkcí LinearFit. Jedná se o parametry, jako je úsek (Intercept), směrnice (Slope) a korelační koeficient (R-Square COD). Slope a Intercept jsou doplněny o směrodatnou chybu (Standard error). Závislosti byly vyneseny z hodnot, které poskytovaly závislost s korelačním koeficientem $\geq 0,99$.

Relativní směrodatná odchylka (s_r) k vyhodnocení proudu píků cyklických voltamogramů methylviologenu, byla vypočítána vzorcem níže.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} (\cdot 100, \%)$$

s – směrodatná odchylka, s_r – relativní směrodatná odchylka vyjádřená v procentech,
 \bar{x} – aritmetický průměr

Směrodatná odchylka (s) pro $N < 10$ byla vypočítána vzorcem:

$$s = k_n \cdot R$$

s – směrodatná odchylka pro $N < 10$ měření, R – rozpětí (rozdíl nejmenší a největší hodnoty), k_n – tabelovaný koeficient pro daný počet měření

3 Výsledky a diskuze

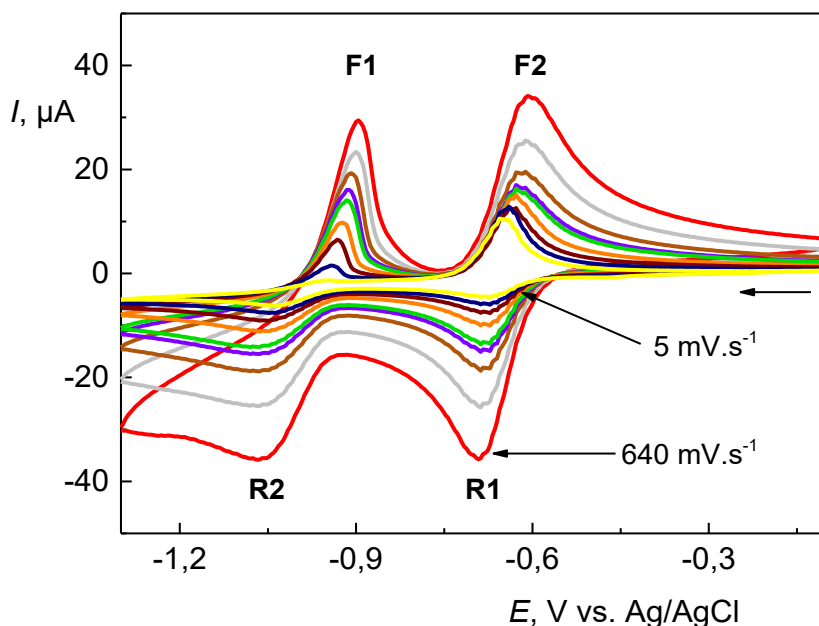
3.1 Anodicky aktivovaný povrch

3.1.1 Rychlost skenu

Nejprve byly změřeny cyklické voltamogramy methylviologenu (MV) při různých rychlostech skenu na O-BDD (Obr. 6) s cílem zjistit, zda dochází při elektrodovém ději k adsorpci analytu, zda je děj řízen prostou difúzí, zda dochází k ději smíšenému, či zda je reakce ovlivněna reakcemi předešlými.

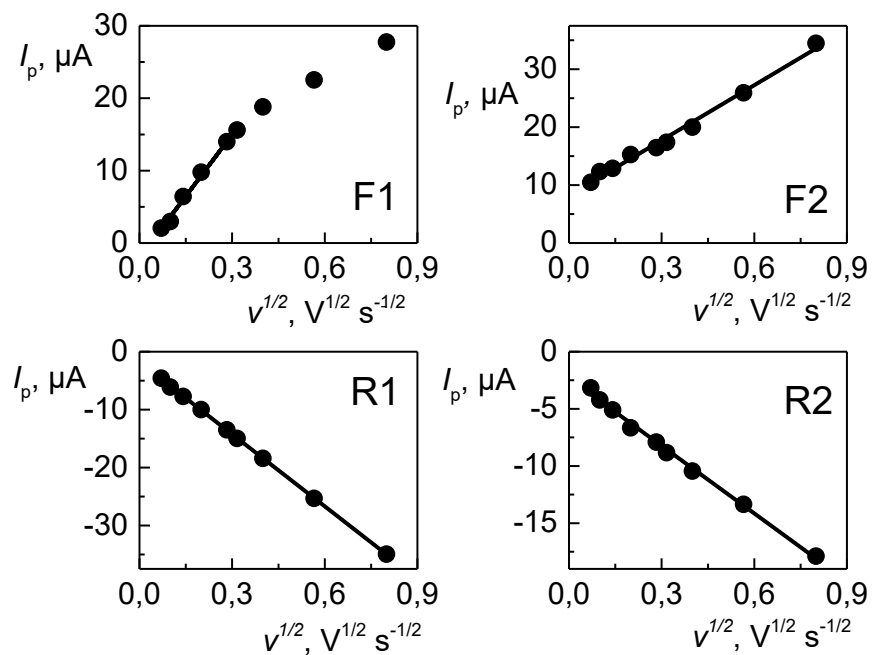
Každý pík cyklického voltamogramu popisuje průběh jednoelektronových redoxních reakcí MV, které byly uvedeny v Obr. 2. Redukci MV^{2+} na MV^{+} odpovídá pík R1 při potenciálu $-0,7$ V. Pík R2 odpovídá následné redukci MV^{+} na MV^0 při potenciálu $-1,1$ V. Zpětné oxidaci MV^0 na MV^{+} odpovídá pík F1 při potenciálu $-1,0$ V a oxidaci MV^{+} na MV^{2+} pík F2 při potenciálu $-0,6$ V. Označení píků zavedené v této práci jsou odvozeny od slova *forward* (F), když je měřeno směrem ke kladným potenciálům a *reverse* (R), když je měřeno směrem k záporným potenciálům. Výběr skenu od $-0,1$ V k $-1,3$ V a zpět byl inspirován článkem⁴⁸.

V záznamu na Obr. 6 lze pozorovat nárůst proudu všech píků s rostoucí rychlostí skenu, který byl změřen v rozsahu od 5 mV s^{-1} k 640 mV s^{-1} . Podle průběhu závislosti proudu jednotlivých píků na odmocnině rychlosti skenu (Obr. 7) byl dále získán odhad, kterým dějem jsou příslušné redoxní procesy řízeny, a podle směrnice logaritmické závislosti výšky píku na logaritmu rychlosti skenu v Obr. 8 byly odhady potvrzeny.



Obr. 6 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, měřeno při různých rychlostech skenu od nejvyšších píků k nejnižším v pořadí: 640, 320, 160, 100, 80, 40, 20, 10, 5 mV s^{-1} , sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ (píky R – reverse) a zpět k $-0,1 \text{ V}$ (píky F – forward).

Na Obr. 7 je vynesena závislost proudu jednotlivých píků na odmocnině rychlosti skenu za účelem odhadnout, který z dějů by mohl popisovat jednotlivé píky. Podle průběhu závislostí pro R1 a R2, které se jeví jako lineární v celém rozsahu, by se dalo usoudit, že by mohly být popsány dějem řízeným difúzí⁵⁵, podobně je tomu u píku F2, drobnější odchylky bodů od lineárního vynesení by ale mohly naznačovat i výskyt děje jiného. Pík F1 není lineární v celém rozsahu, takže není pravděpodobné, že by byl popsán dějem řízeným difúzí. Parametry k jednotlivým lineárním závislostem jsou shrnuty v Tab. 1.



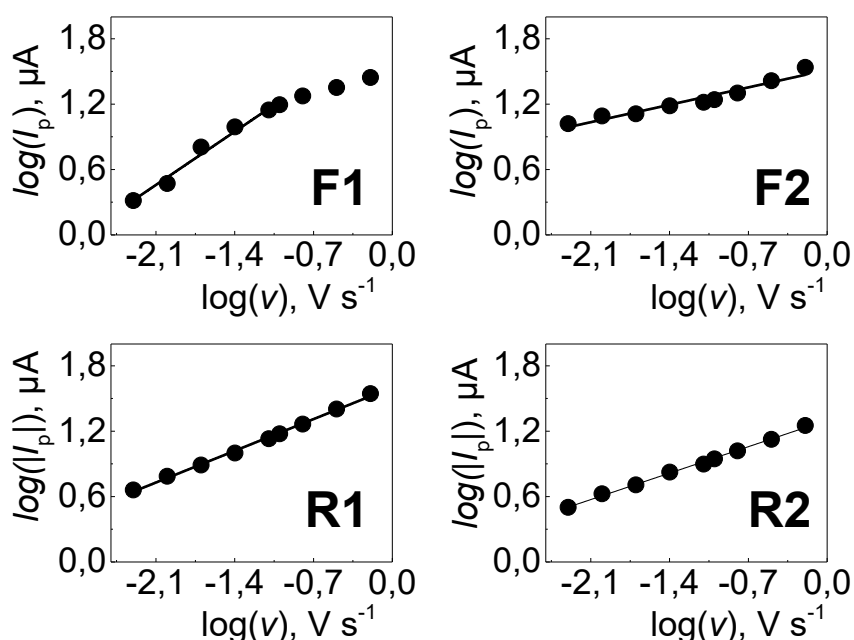
Obr. 7 Závislost proudu na druhé odmocnině rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, další podmínky v Obr. 6.

Tab. 1 Parametry závislosti proudu na druhé odmocnině rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, další podmínky v Obr. 6.

pík	úsek, μA	směrnice, $\mu\text{A s}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$	korelační koeficient	Rozsah vynesení $v^{1/2}, \text{V}^{1/2} \text{s}^{-1/2}$
F1	$-2,0 \pm 0,45$	$56,7 \pm 2,2$	0,9940	0,07 – 0,32
F2	$8,2 \pm 0,46$	$31,7 \pm 1,2$	0,9906	0,07 – 0,80
R1	$-1,8 \pm 0,058$	$-41,5 \pm 0,15$	0,9999	0,07 – 0,80
R2	$-2,3 \pm 0,18$	$-19,7 \pm 0,46$	0,9963	0,07 – 0,80

Vynesením logaritmu proudu píků na logaritmu rychlosti skenu (Obr. 8) byla získána závislost se směrnicí, která blíže definovala děje popisující jednotlivé píky. Směrnice 0,5 definuje děje řízené difúzí, směrnice rovná 1 děje adsorpční, hodnoty mezi 0,5 a 1 děje smíšené a směrnice menší než 0,5 jsou ovlivněny předešlými reakcemi.

Směrnice získaných závislostí jsou uvedené v popisku Obr. 8. Směrnice pro pík R1 je 0,4155, tj. blíží se k hodnotě 0,5 a jedná se tedy o difúzi řízený děj. Směrnice pro pík F1 je 0,6987, tj. jedná se o děj smíšený ovlivněný adsorpcí MV na povrch elektrody. Směrnice pro píky F2 (0,2280) a R2 (0,3465) jsou výrazně menší než 0,5, což je zřejmě způsobeno úbytkem kation-radikálu $MV^{+\cdot}$ (reaktant v obou redoxních reakcích příslušejících píkům F2 a R2) probíhající disproporcionační reakcí (viz rovnice 2)



Obr. 8 Závislost logaritmu proudu píku na logaritmu rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na $O\text{-BDD}$, směrnice píků: F1 (0,6987), F2 (0,2280), R1 (0,4155), R2 (0,3465), další podmínky v Obr. 6.

3.1.2 Akumulační potenciál

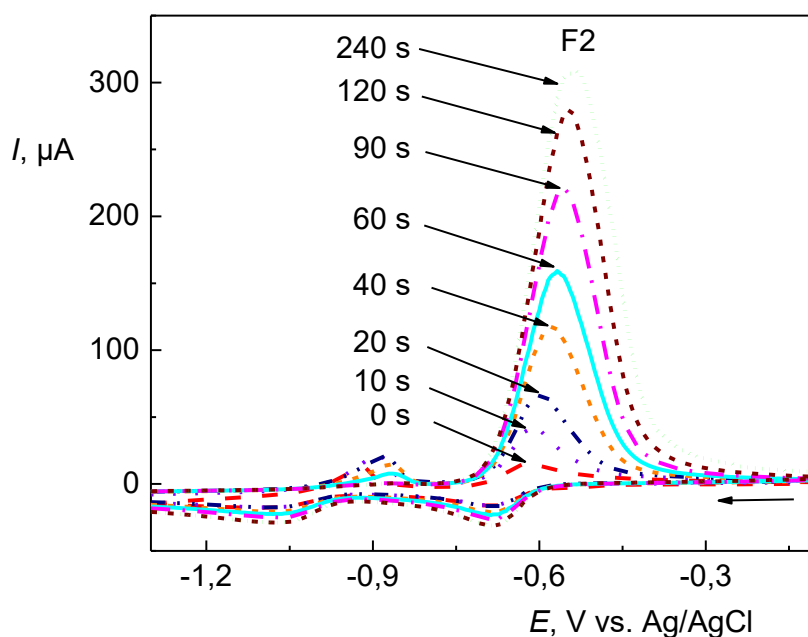
Redukovaná forma MV, která nese elektrický náboj, je planární molekula s potenciálem pro adsorpci na BDD površích. Proto byl studován vliv potenciálu a doby

akumulace na výšky píků F1 a F2, které odpovídají oxidaci redukované formy MV. Akumulační potenciál byl vkládán v rozmezí $-1,0$ V až k $-2,0$ V se změnou o $0,1$ V s dobou akumulace 60 s. Akumulaci předcházela anodický sken od $-0,1$ V do příslušného akumulčního potenciálu, kde pobíhala minutu akumulace, následoval sken katodický zpět k $-0,1$ V. Výskyt píku F1 byl spíše sporadický při všech akumulčních potenciálech, což naznačuje, že jeho vznik hodně závisí na stavu povrchu elektrody a na průběhu případných komproporcionačních a synproporcionačních reakcí popsaných rovnicemi (1) a (2), nebo na průběhu srážecí reakce popsané rovnicí (7). Pík F2 byl stabilnější, jeho výška vykazovala nejvyšší opakovatelnost při akumulčním potenciálu $-1,3$ V, který byl proto vybrán i v následných akumulčních studiích na O-BDD.

3.1.3 Doba akumulace

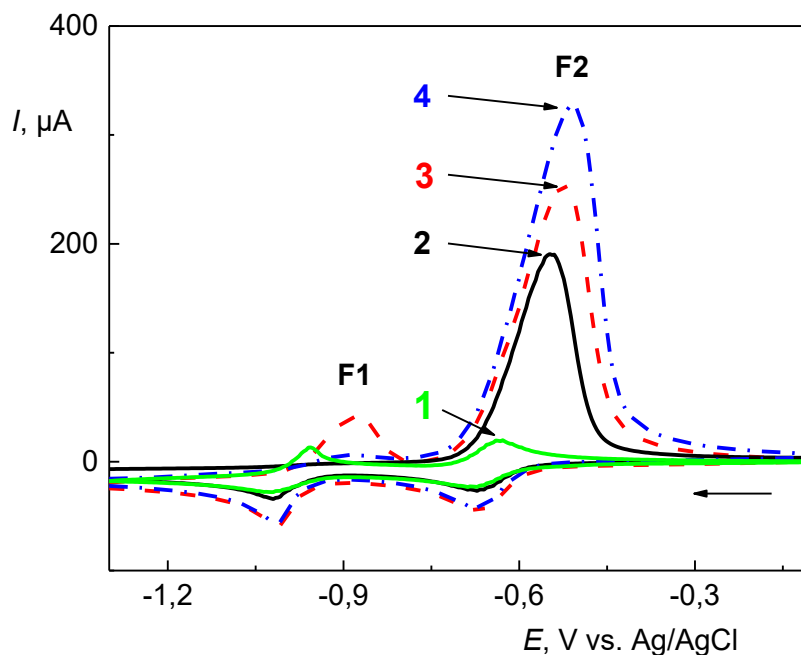
Vliv doby akumulace byl proměřen při akumulčním potenciálu $-1,3$ V v rozmezí 0 s až 240 s, dále byly porovnány voltamogramy získané v míchaném a nemíchaném roztoku během akumulace.

Voltamogramy získané v roztoku MV při akumulaci bez míchání jsou zobrazeny na Obr. 9. Předpoklad růstu signálu s dobou akumulace se pro pík F1 nepotvrdil a při některých měřeních vznikaly jeho píky spíše sporadicky, stejně jako v případě optimalizace akumulčního potenciálu. Naopak s rostoucí dobou akumulace dochází k významnému nárůstu píku F2. Důvodem jeho nárůstu by například mohlo být, že vznikající MV^0 neinklinuje za daných podmínek k jednoelektronové oxidaci, ale dochází přímo k dvoelektronové oxidaci na MV^{2+} dle rovnice (3), tzn. je na O-BDD výrazný pouze jeden oxidační pík. Tento nárůst píku F2 byl již v jiných studiích pozorován a byl označen za tzv. stripping pík⁴⁹, který roste s rostoucím vygenerovaným množstvím stabilnější struktury, která podstupuje až při potenciálu $-0,5$ V dvoelektronovou oxidaci rovnou na MV^{2+} , reakce (3).



Obr. 9 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl na O-BDD, doba akumulace je u daných křivek, akumulční potenciál $-1,3 \text{ V}$, akumulace bez míchání, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

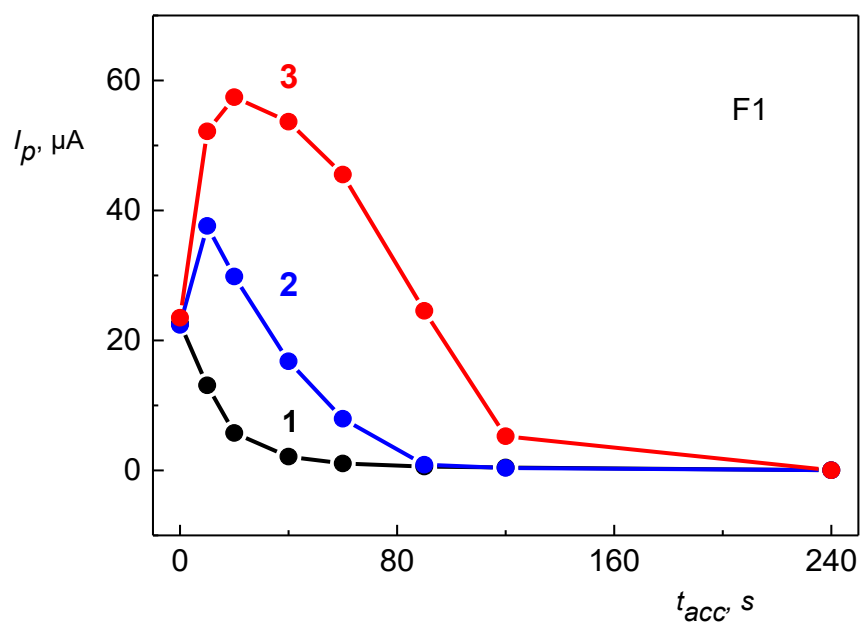
Při akumulaci v různě míchaném roztoku MV došlo k nárůstu píku F2 (viz Obr. 10). Obrázek porovnává akumulaci bez míchání (2), akumulaci s mícháním o vyšší intenzitě (3) a akumulaci s normálním mícháním (4) s podmínkami, kdy k akumulaci nedocházelo (1). Pro optimalizované podmínky akumulace, tj. akumulční potenciál $-1,3 \text{ V}$, doba akumulace 60 s , došlo k nárůstu píku F2 při akumulaci s mícháním o cca 90% , viz voltamogramy na Obr. 10, vzhledem k většímu výtěžku produkce MV.



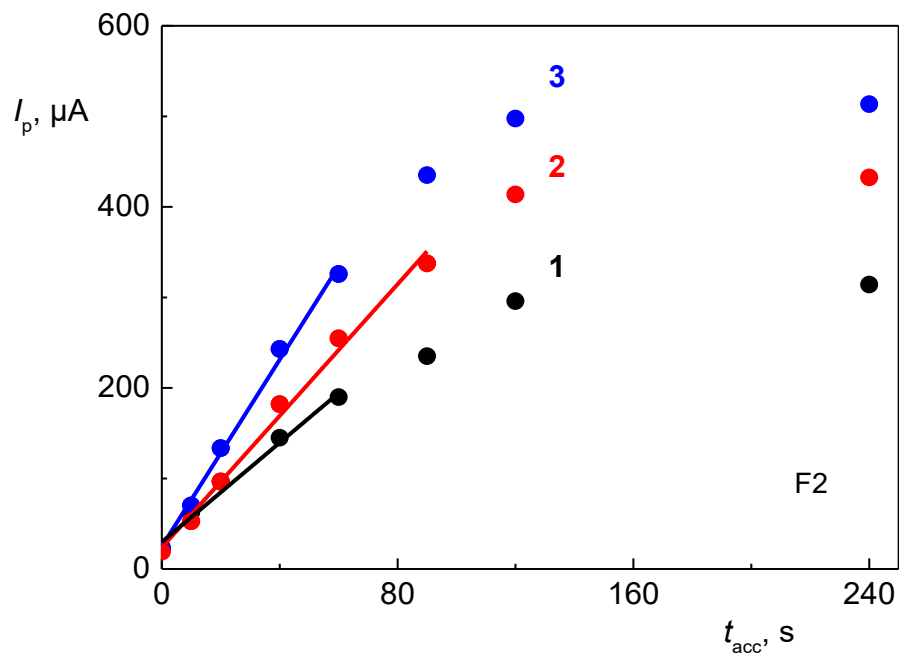
Obr. 10 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, (1) bez akumulace, (2) akumulace bez míchání, (3) akumulace s mícháním o vyšší intenzitě, (4) akumulace s mícháním, doba akumulace 60 s, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, mód regenerace, ostatní podmínky stejné jako u Obr. 9.

Při studiu doby akumulace v míchaném i nemíchaném roztoku při potenciálu $-1,3 \text{ V}$ byl vyhodnocován výskyt píku F1, vyhodnocení jeho proudu v závislosti na t_{acc} viz Obr. 11. Jeho výška je minimální v porovnání s výškou píku F2 při použití akumulace (viz jeho vyhodnocení v závislosti na t_{acc} na Obr. 12). U závislosti píku F1 lze dále vysledovat snížení jeho proudu s rostoucím časem akumulace, tj. dobou produkce neutrální formy MV. Bližší vysvětlení tohoto jevu by si vyžádalo rozsáhlejší studii.

Na Obr. 12 se s rostoucí dobou akumulace výška píku F2 odklání od linearitu, což může být připisováno omezeným množstvím sorpčních míst na povrchu O-BDD, nestabilitě vznikající vrstvy MV a možnosti převážení jiných dějů, které sorpci narušují.

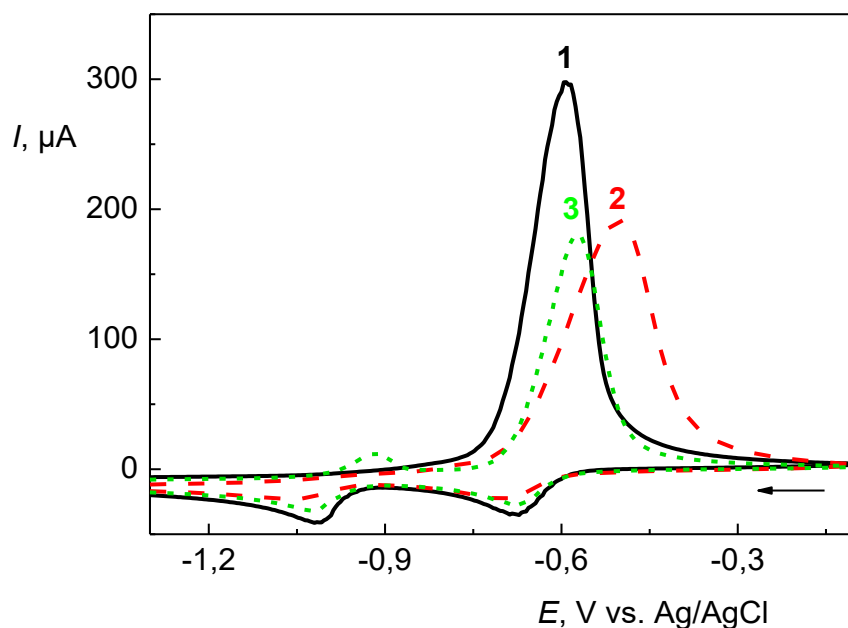


Obr. 11 Závislost proudu píku F1 na času akumulace, (1) akumulace bez míchání, (2) akumulace s mícháním, (3) akumulace s vyšším mícháním, mód regenerace, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, ostatní podmínky stejné jako u Obr. 9.



Obr. 12 Závislost proudu píku F2 na době akumulace: (1) akumulace bez míchání, (2) akumulace za míchání o vyšší intenzitě, (3) akumulace s mícháním, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, mód regenerace, ostatní podmínky stejné jako u Obr. 9.

Vzhledem k určité nestabilitě výskytu píku F1 a F2 byl dále studován vliv opakované přípravy O-BDD povrchu za podmínek optimalizované akumulace, tj. $-1,3 \text{ V}$, 60 s . Povrch elektrody byl anodicky oxidován při potenciálu $+2,4 \text{ V}$ po dobu 5 minut v kyselině sírové a cyklický voltamogram MV na Obr. 13 byl zaznamenán po první (1) a druhé anodické oxidaci (2) a dále bylo provedeno patnáct měření, kdy probíhala regenerace elektrody při potenciálu $+2,4 \text{ V}$ po dobu 30 s v roztoku MV před každým z jednotlivých měření. Pro posledních deset opakovaných měření byla vyhodnocena relativní směrodatná odchylka $7,25 \%$ (rozpětí hodnot $36 \mu\text{A}$, 10 měření). Po druhé aktivaci (2) a po opakované regeneraci (3) došlo k poklesu píku F2, avšak došlo i ke stabilizaci odezvy.



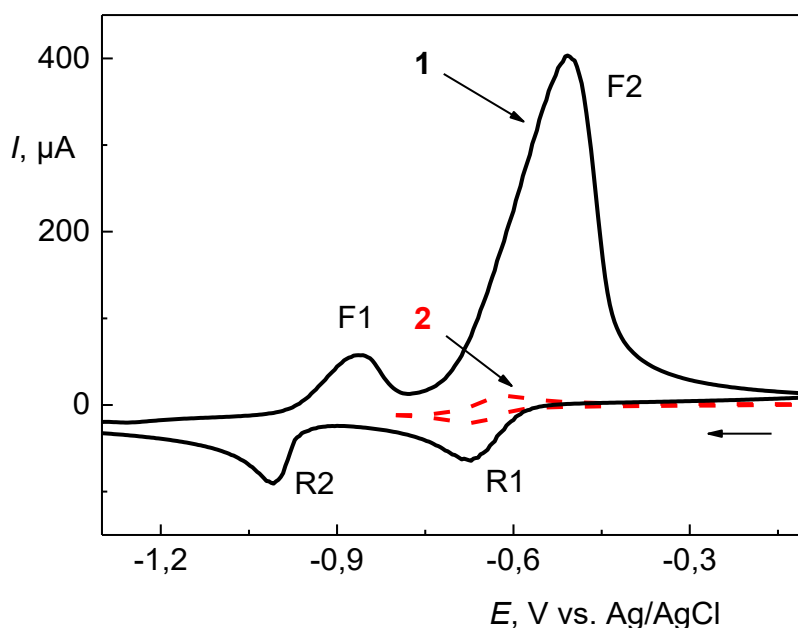
Obr. 13 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na jednu anodicky aktivovaném BDD (1), dvakrát anodicky aktivovaném BDD (2), a na regenerovaném

povrchu BDD (3), doba akumulace 60 s, akumulární potenciál $-1,3$ V, regenerace při potenciálu $+2,4$ V po dobu 30 s, akumulace bez míchání, sken od $-0,1$ V k $-1,3$ V a zpět.

3.1.4 Formy methylviologenu a akumulace na oxidovaném povrchu

Výskyt oxidačních píků F1 a F2 je evidentně ovlivněn potenciálem a dobou akumulace, stavem povrchu a chemickými reakcemi popsány v rovnicích (1), (2), (3) a (7), které mohou probíhat jak na povrchu elektrody, tak v roztoku.

Výskyt píku F2, který by měl odpovídat oxidaci MV^+ na MV^{2+} byl studován v závislosti na vložení akumulárního potenciálu $-0,8$ V, kdy dochází ke generaci kation-radikálu MV^+ na elektrodě, viz anodický pík F2 při potenciálu $-0,5$ V na Obr. 14. Na daném obrázku lze názorně vidět, že pokud se akumuluje při $-0,8$ V (2), proud píku F2 vůbec nenarůstá. K jeho vzniku je tedy potřeba akumulace při $-1,3$ V, kdy vzniká MV^0 . Na obrázku byla sledována vazba výskytu píku F2 s reakcemi určujícími vznik píku R1 a R2, konkrétně jejich poměr výšek.

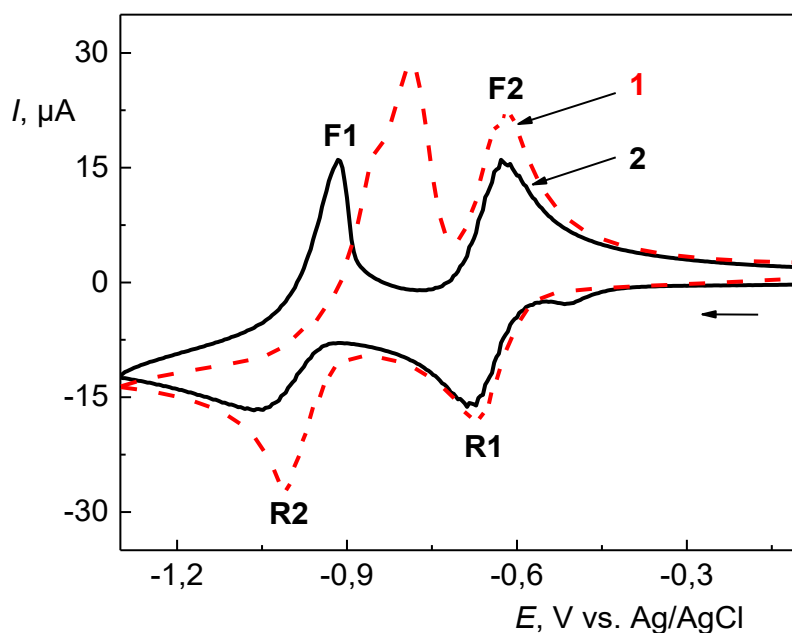


Obr. 14 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl na O-BDD, (1) akumulární potenciál $-1,3$ V, doba akumulace 60 s, sken od $-0,1$ V k $-1,3$ V a zpět, (2) akumulární potenciál $-0,8$ V, doba akumulace 70 s, sken od $-0,1$ V k $-0,8$ V a zpět, akumulace za míchání, mód regenerace

3.2 Leštěný povrch

Elektrochemické chování MV bylo dále studováno na p-BDD povrchu. Obr. 15 porovnává chování MV na tomto povrchu a O-BDD

Voltamogram (1) naměřený na p-BDD má mnohem ostřejší a užší píky oproti píků voltamogramu (2) naměřeném na O-BDD). Důvodem je, že redoxní děje na p-BDD probíhají rychleji a snáze díky nižšímu zastoupení kyslíkatých funkčních skupin, které by děje spíše zpomalovaly a píky rozšiřovaly, což je názorně vidět na O-BDD (2).

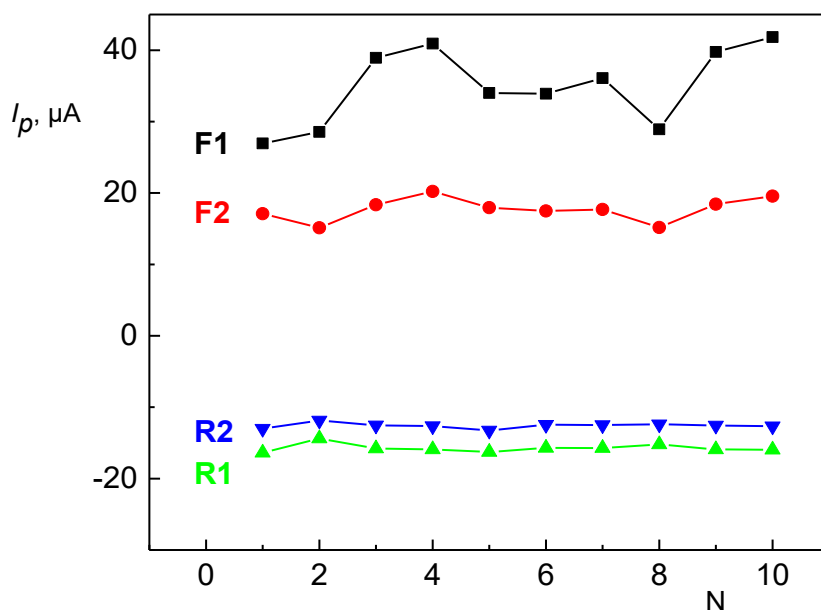


Obr. 15 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl na: (1) p-BDD, (2) O-BDD, sken od $-1,3 \text{ V}$ k $-0,1 \text{ V}$ a zpět.

3.2.1 Frekvence úpravy povrchu

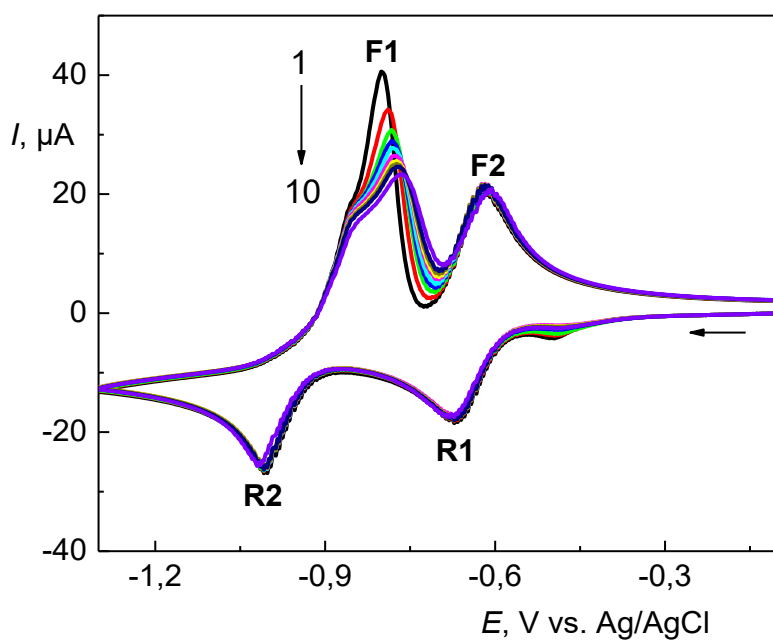
Pokud byl povrch BDD leštěn před každým měřením, proudy píků R1 a R2 se téměř neměnily s nově získaným povrchem elektrody (Obr. 16). Průběh píku F1, který se pojí s oxidací MV^0 na jeho MV^{+} , byl naopak ovlivněn nejvýznamněji. Relativní směrodatná odchylka proudu píku F1 opakovaného měření byla 15,55 % (rozpětí hodnot $14,9 \mu\text{A}$, 10 měření), odchylka píku F2, který popisuje navazující jednoelektronovou oxidaci vzniklého MV^{+} , případně dvouelektronovou oxidaci

stabilnějšího naadsorbovaného MV^0 , byla 9,25 % (rozpětí 5,1 μA). Minimálně ovlivněný pík R1 měl odchylku 2,90 % (rozpětí 1,4 μA) a R2 4,41 % (rozpětí 0,4 μA).



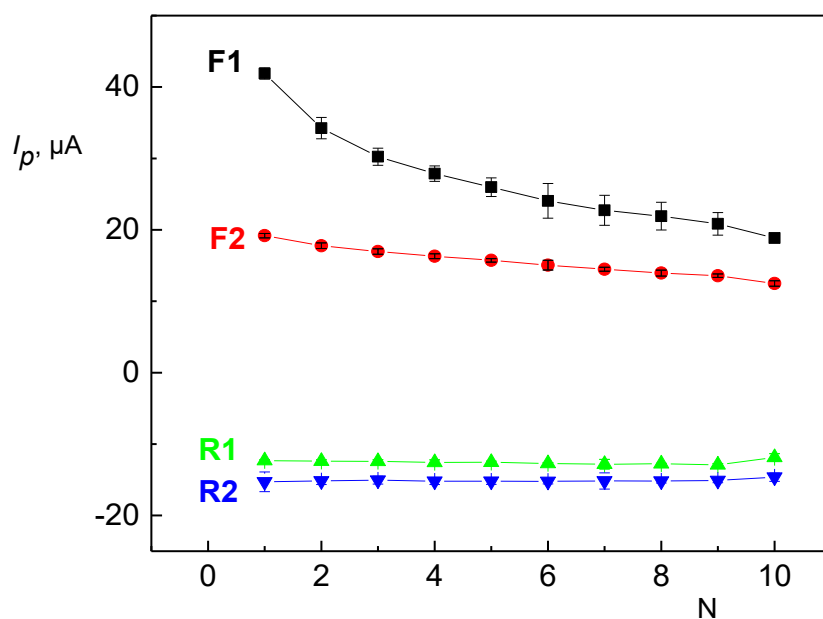
Obr. 16 Závislost proudu píku na pořadí měření v sérii, leštění před každým měřením, 1 mmol Γ^{-1} MV v 0,1 mol Γ^{-1} KCl na p-BDD, píky F1, F2, R1, R2 jsou vyznačeny v Obr. 15, závislosti jsou získány za stejných podmínek, jako je popsáno v Obr. 15 pro leštěný povrch.

Na Obr. 17 je znázorněn průběh cyklických voltamogramů MV po jediném leštění. Série obsahuje celkem deset po sobě následujících měření po jediné úpravě. Pokud je povrch leštěn pouze jednou před deseti po sobě následujících měření, je názorně vidět, že nejvýznamněji ovlivněn povrchem elektrody je pík F1 a F2 pouze částečně.



Obr. 17 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD, leštění 5 minut před prvním měřením série, šipka vyznačuje pořadí měření v sérii od 1 k 10, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

Na Obr. 18 je znázorněn průběh proudu jednotlivých píků v sérii měření po jediném leštění. Rozpětí hodnot proudu píku F1 a F2 jsou podobná, jako v případě, kdy bylo leštěno před každým měřením (Obr. 16), pro udržení leštěného povrchu bylo ale upřednostněno leštit povrch před každým měřením.



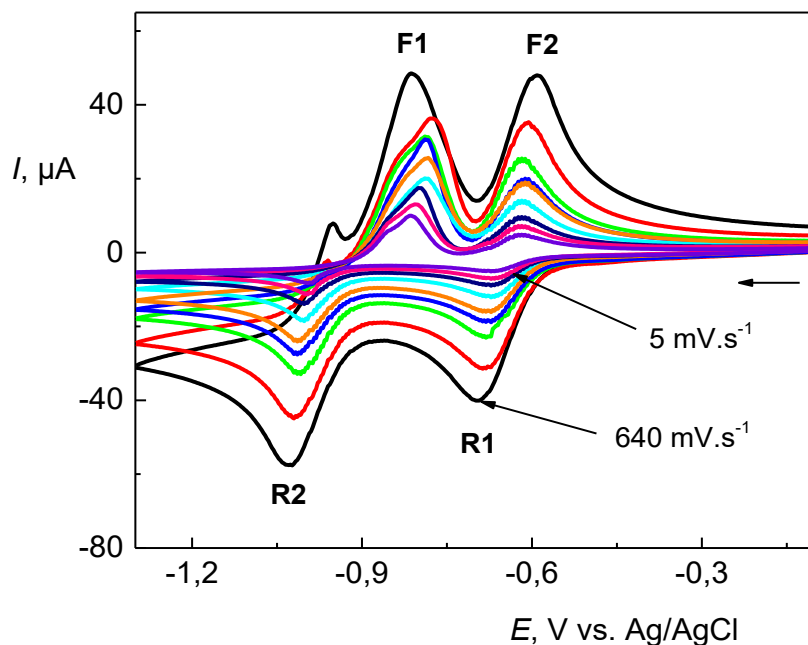
Obr. 18 Závislost proudu píky na pořadí měření v sérii, leštění jednou před sérií, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD, píky F1, F2, R1, R2 jsou vyznačeny v Obr. 17, podmínky stejné jako v Obr. 17.

3.2.2 Rychlost skenu

Obdobně jako u O-BDD byly získány cyklické voltamogramy při různé rychlosti skenu za účelem zjistit charakter redoxních dějů. Dále byl vynesena proud všech píků v závislosti na odmocnině rychlosti skenu pro odhad, který z dějů by mohl převažovat a ze závislostí logaritmu proudu píky na logaritmu rychlosti skenu byl daný děj potvrzen směrnici daných logaritmických závislostí. Sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět byl inspirován článkem⁴⁸ a katodické píky R1 a R2 a anodické píky F1 a F2 přísluší redoxní dějům MV shrnutým v Obr. 2.

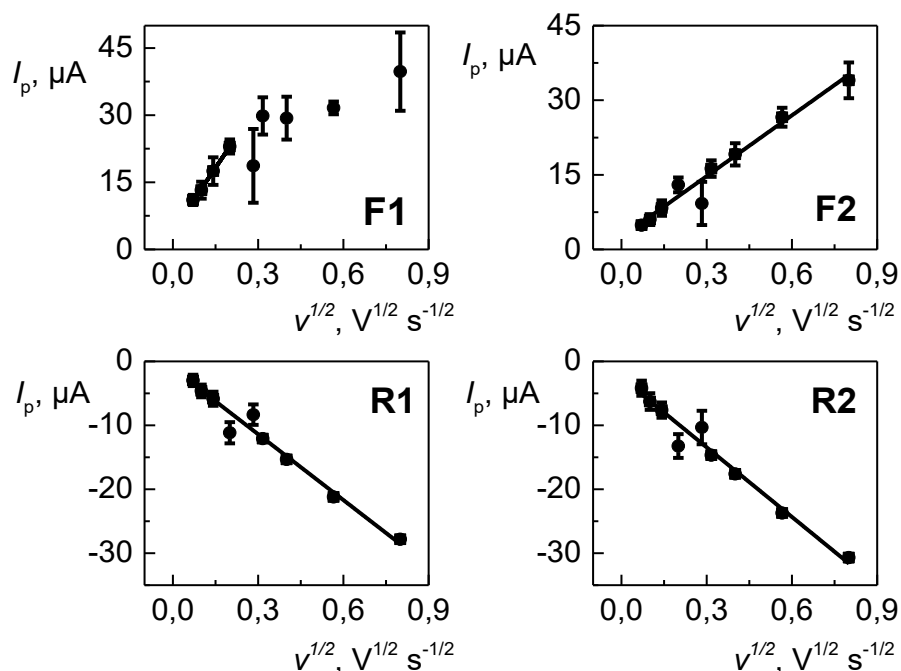
Na Obr. 19 jsou znázorněny cyklické voltamogramy MV, kdy byla měněna rychlost skenu v rozmezí 5 až 640 mV s^{-1} . S rostoucí rychlostí skenu, rostly i výšky všech píků, při vyšších rychlostech skenu (320 mV s^{-1} a 640 mV s^{-1}) lze však na *p*-BDD pozorovat vznik třetího anodického píku při potenciálu $-1,0 \text{ V}$, který se dále i vyskytuje na H-BDD (viz kapitola 3.3.2). Jeho původ je nejasný a bude vyžadovat další studium. Jemné rozdvojení píku F1 u potenciálu $-0,8 \text{ V}$ by mohlo být zdůvodněno

zpětnou konverzí MV^{+} na adsorbovaný MV^0 viz reakce (6), což je reakce, která byla již pozorována na H-BDD⁴⁸.



Obr. 19 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} MV$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} KCl$ na $p\text{-BDD}$, rychlosti skenu od nejvyšších píků k nejnižším v pořadí: 640, 320, 160, 100, 80, 40, 20, 10, 5 mV s^{-1} , sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

Podle průběhu závislosti proudu píků na odmocnině rychlosti skenu, viz Obr. 20, bylo možné nastínit, které píky by mohly být popsány dějem řízeným difuzí, nebo dějem jiným. Pro pík F2, R1 a R2 je závislost lineární v celém rozsahu rychlostí, pro pík F1 pouze do rychlosti skenu 40 mV s^{-1} . Parametry závislosti jsou zobrazeny v Tab. 2.



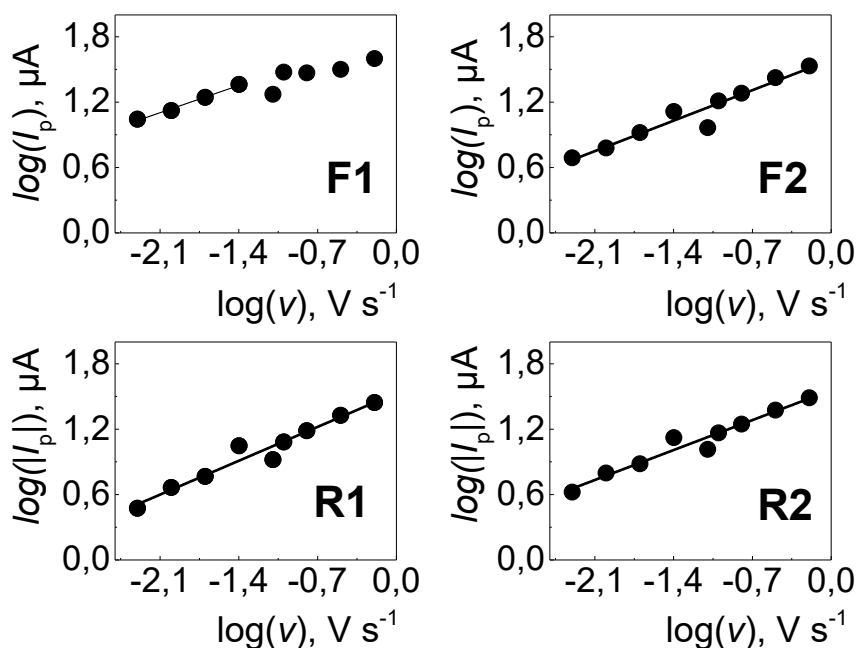
Obr. 20 Závislost proudu píku na odmocnině rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD, relativní směrodatná odchylka z 3 měření, podmínky v Obr. 19.

Tab. 2 Parametry závislosti proudu píku na druhé odmocnině rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD

pík	úsek, μA	směrnice, $\mu\text{A s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$	korelační koeficient	Rozsah vynesení $v^{1/2}$, $\text{V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$
F1	$4,2 \pm 0,40$	$93,8 \pm 2,89$	0,9981	0,07 – 0,20
F2	$2,5 \pm 0,55$	$40,7 \pm 1,3$	0,9949	0,07 – 0,14 0,32 – 0,80
R1	$-1,1 \pm 0,36$	$-34,3 \pm 0,85$	0,9970	0,07 – 0,14 0,32 – 0,80
R2	$-2,6 \pm 0,48$	$-36,2 \pm 1,1$	0,9951	0,07 – 0,14 0,32 – 0,80

Logaritmické závislosti výšek píků na rychlosti skenu jsou znázorněny na Obr. 21 Směrnice závislostí jednotlivých píků nepřekračují hodnotu 0,5. Pro pík R1 se směrnicí 0,4437 lze předpokládat difúzně řízený děj, stejně jako na O-BDD. Pík F2 se směrnicí

0,3994 a R2 s 0,3926 jsou převážně řízeny difuzí, i když se vliv předchozích reakcí u nich projevuje výrazněji. Nejmenší směrnicí (0,3573) byla získána pro pík F1. V porovnání s O-BDD (směrnicí 0,6987), kde byla oxidace MV na MV^+ ovlivněna adsorpcí je tedy evidentní, že na p-BDD k adsorpci MV na povrch elektrody nedochází.

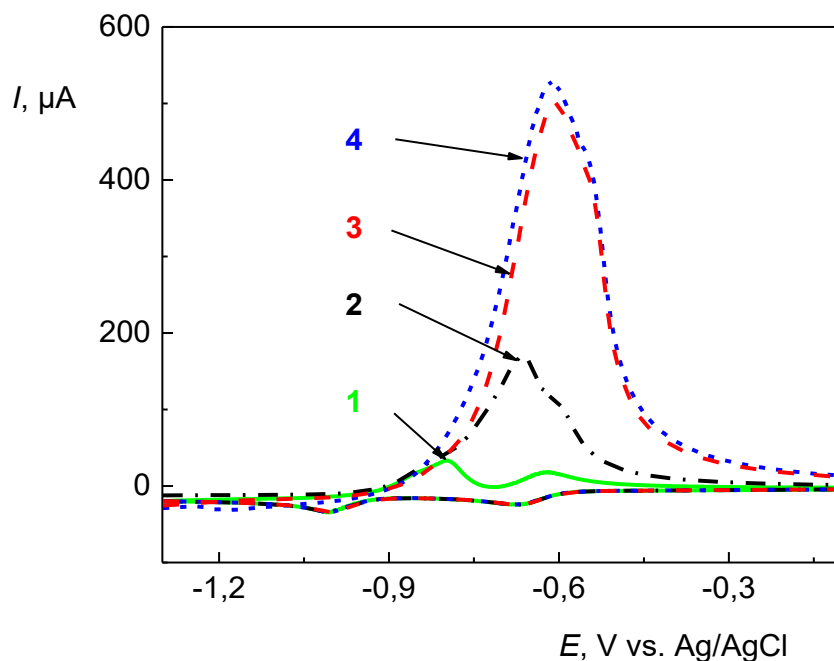


Obr. 21 Závislost logaritmu proudu píku na logaritmu rychlosti skenu 1 mmol Γ^{-1} MV v 0,1 mol Γ^{-1} KCl na p-BDD, směrnicí: F1 (0,3573), F2 (0,3994), R1 (0,4437), R2 (0,3926), podmínky v Obr. 19.

3.2.3 Podmínky akumulace methylviologenu na leštěném povrchu

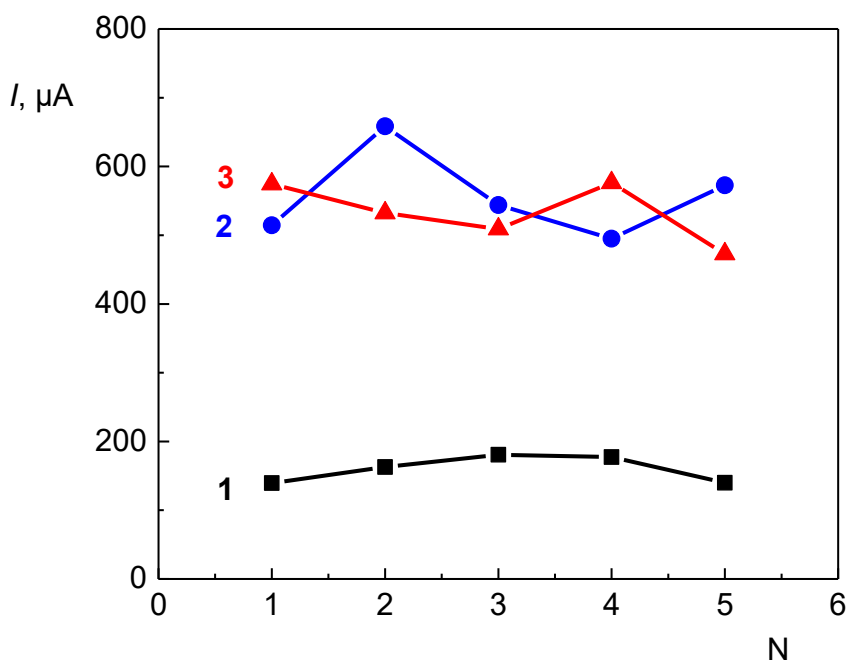
Na O-BDD bylo již v předchozích studiích akumulováno v míchaném i nemíchaném roztoku. Tato studie měla ověřit, zda na p-BDD bude obdobně docházet k nárůstu píku F1 a F2, což jsou píky, které úzce souvisí s čerstvě vygenerovaným MV^0 , který má vhodné strukturní vlastnosti pro adsorpci na BDD. Při optimalizovaných podmínkách z předešlých měření, tj, doba akumulace 60 s a akumulací potenciál $-1,3 V$ byl porovnán průběh cyklických voltamogramů (viz Obr. 22) bez akumulace (1), při akumulaci bez míchání (2), při akumulaci s mícháním (3) a při akumulaci s mícháním o vyšší intenzitě (4). Záznam byl opakován pětkrát a jeho průběh vyneseno.

Oproti O-BDD pík F1 na p-BDD nezaniká, vykazuje dokonce vyšší nárůst oproti píku F2, se kterým se slévá, což by se dalo považovat za charakteristický děj spojený s povrchem p-BDD při akumulaci. Porovnáním výšek slitého píku F1 a F2 při akumulaci bez míchání a s mícháním je jasné, že akumulace za míchání bude významně přispívat k nárůstu obou sledovaných píků, a to o cca 70 %. Na O-BDD docházelo k značnému nárůstu pouze píku F2.



Obr. 22 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na p-BDD, (1) bez akumulace, (2) akumulace bez míchání, (3) akumulace s mícháním, (4) akumulace s mícháním o vyšší intenzitě, doba akumulace 60 s, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

Na Obr. 23 je dále znázorněn průběh opakovaného měření, kde je možné si povšimnout výraznější fluktuace hodnot při míchání, viz voltamogram (2) a (3). Důvodem může být čerstvě leštěný povrch před každým měřením, který tak poskytl jiné podmínky akumulace, akumulace MV^0 je proto značně ovlivněna stavem p-BDD.

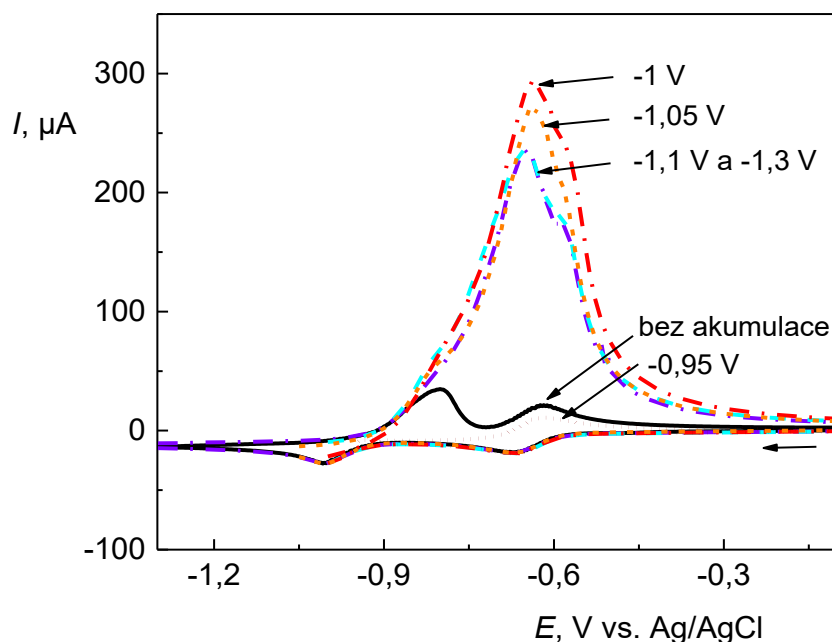


Obr. 23 Závislost proudu slitého píku F1 a F2 na pořadí měření, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na p-BDD, (1) akumulace bez míchání, (2) akumulace s mícháním, (3) akumulace s mícháním o vyšší intenzitě, doba akumulace 60 s, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, stejné podmínky jako v Obr. 25.

3.2.4 Akumulační potenciál

V následujícím Obr. 24 jsou porovnány cyklické voltamogramy MV při pěti různých akumulacích potenciálech mapujících oblast před píkem F1 s cílem zjistit, který akumulací potenciál přinese nejvýznamnější nárůst proudu slitého píku F1 a F2, ale také jejich nejstabilnější odezvu. Průběh voltamogramu při $-1,30 \text{ V}$ a $-1,10 \text{ V}$ byl totožný. Pokud ale bylo dosaženo akumulacích potenciálů $-1,00$ a $-1,05 \text{ V}$, které jsou již velmi blízko píku F1, proud slitého píku začal jemně narůstat, důvodem je pravděpodobně fakt, že se potenciály pohybují v píku R2, kdy se MV^0 čerstvě generuje. Při potenciálu $-0,95 \text{ V}$ MV^0 nevniká, na příslušném voltamogramu lze proto názorně vidět, že vůbec nedochází k nárůstu slitého píku a jeho průběh se spíše blíží voltamogramu, u kterého se akumulace neprováděla. Důležité podotknout by mohlo být pozorování, že MV^+ vygenerovaný píkem R1 nejevil tendenci se akumulovat na O-BDD, k čemuž nedochází ani v tomto případě p-BDD při potenciálu $-0,95 \text{ V}$.

Akumulační potenciál pro následné měření byl vybrán potenciál $-1,2$ V, protože se průběh voltamogramů mezi potenciály $-1,3$ V a $-1,1$ V jevil jako konstantní.



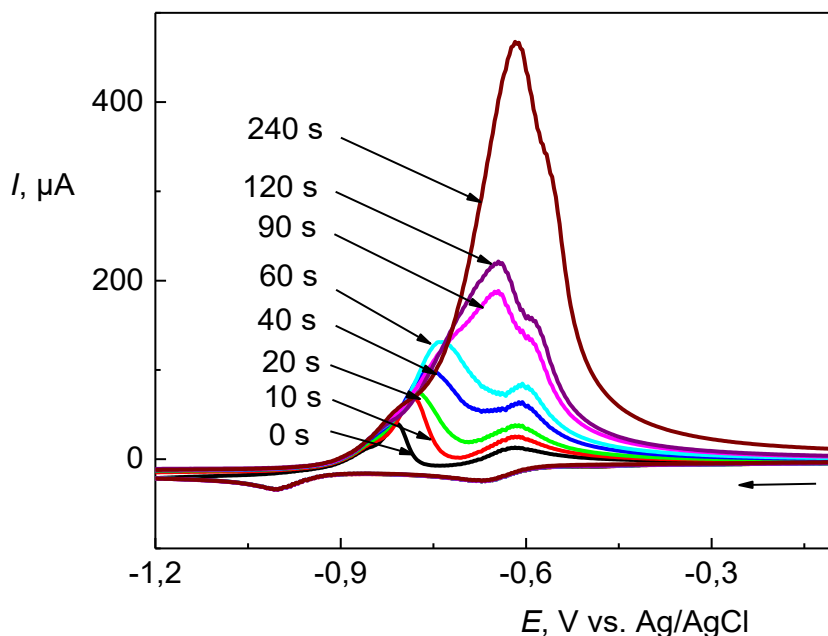
Obr. 24 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD, u každého voltamogramu šipkou přiřazen akumulaci potenciál, pokud se akumulovalo, doba akumulace 60 s, akumulace za míchání.

3.2.5 Doba akumulace

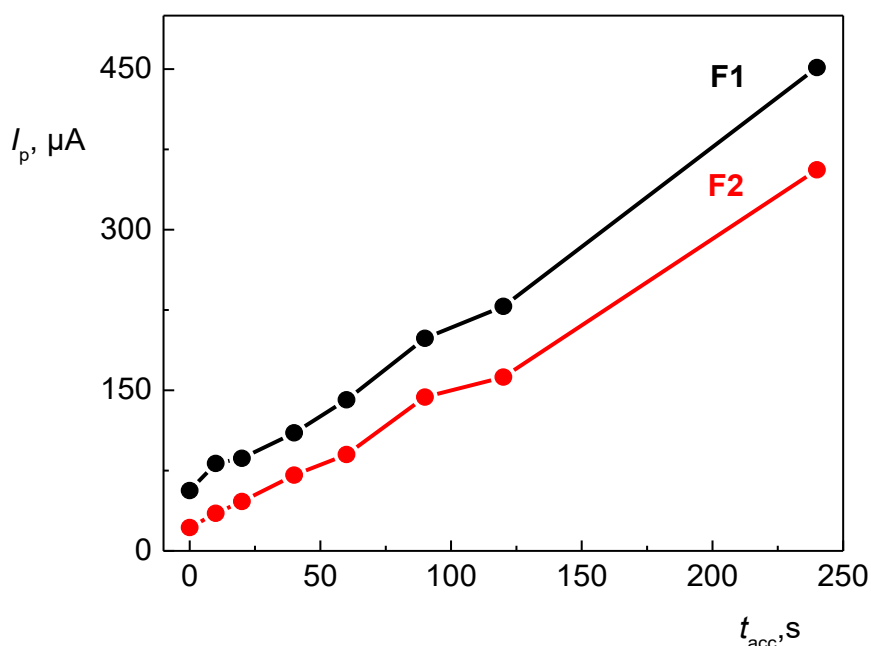
Pro zjištění, jaký má doba akumulace vliv na nárůst anodických píků F1 a F2, které následují tvorbu MV^0 , byla doba akumulace změřena v rozsahu 0 s až 240 s, akumulace byla provedena bez míchání i s mícháním při skenu od $-0,1$ V k $-1,2$ V, kde byl MV^0 příslušnou dobu akumulován, a zpět. Akumulovalo se při potenciálu $-1,2$ V, který byl zvolen v předešlé kapitole. Průběh proudu píků F1 a F2 byl vždy vyneseno v závislosti na době akumulace.

Z voltamogramů na Obr. 25 a z jejich vynesené závislosti na Obr. 26 je názorně vidět, že proudy obou píků kontinuálně rostou a bylo by možné získat píky vyšší, kdyby bylo akumulováno delší dobu. Takový průběh svědčí o tom, že akumulaci významně nenarušuje žádný jiný děj, s delší dobou akumulace se generuje více MV^0 , a je ho proto více pro sledovaný oxidační děj daných píků. Podle průběhu voltamogramů by se také

dalo konstatovat, že p-BDD umožňuje rychlejší realizaci jednoelektronové oxidace MV^0 na jeho MV^+ popisující pík F1, než tomu bylo na O-BDD, kde pík F1 vznikal v minimálních výškách a spontánně. Ke slévání píků F1 a F2 dochází i při akumulaci bez míchání.



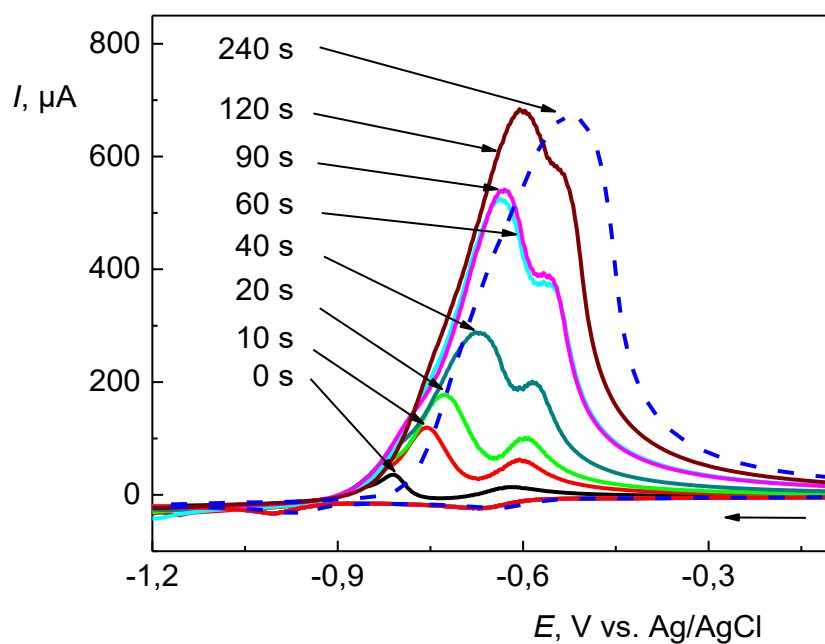
Obr. 25 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na p-BDD, doba akumulace u daných křivek, akumulační potenciál $-1,2 \text{ V}$, akumulace bez míchání, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,2 \text{ V}$ a zpět.



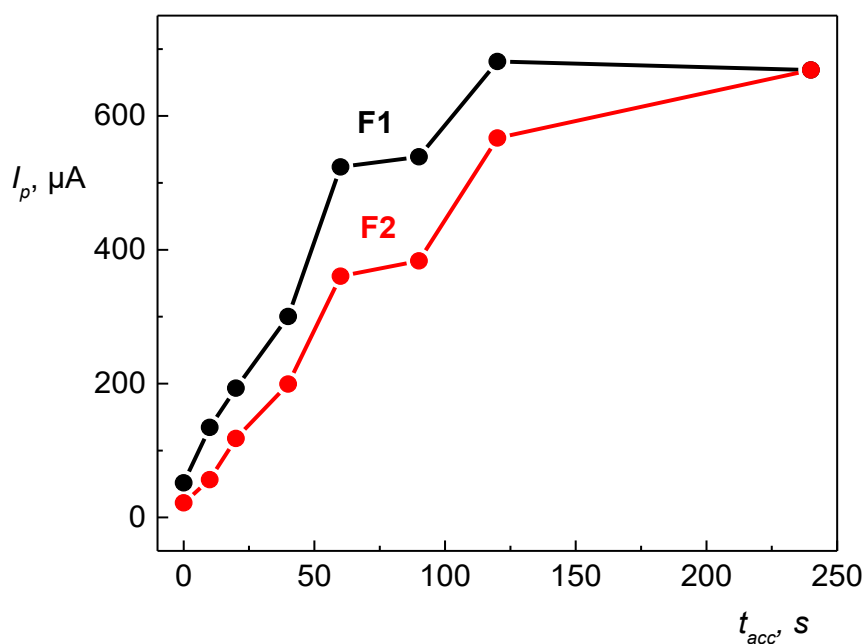
Obr. 26 Závislost proudu píku F1 a F2 na době akumulace, **akumulace bez míchání**, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD, **potenciál akumulace $-1,2 \text{ V}$** , další podmínky u Obr. 25.

Doba akumulace v míchaném roztoku probíhala za stejných podmínek, jako v roztoku nemíchaném. Rozdílem v průběhu píku F1 a F2 oproti jejich nemíchanému roztoku je jejich úplné splnutí při době akumulace 240 s, viz Obr. 27. Dalo by se předpokládat, že dalším měřením, by se tento slitý pík posouval do kladnějších potenciálů a jeho výška by se již významně neměnila. Vlivem je převážení akumulčních dějů MV^0 ději jinými.

Závislosti proudu píku F1 i F2 jsou pro představu vyneseny v Obr. 28, kde je vidět, že pík F1 mírně převyšuje F2, což bylo možné pozorovat i v nemíchaném roztoku a tento fakt poukazuje na charakteristické chování MV na *p*-BDD při akumulaci.



Obr. 27 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na *p*-BDD, doba akumulace u daných křivek, akumulční potenciál $-1,2 \text{ V}$, akumulace s mícháním, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,2 \text{ V}$ a zpět.

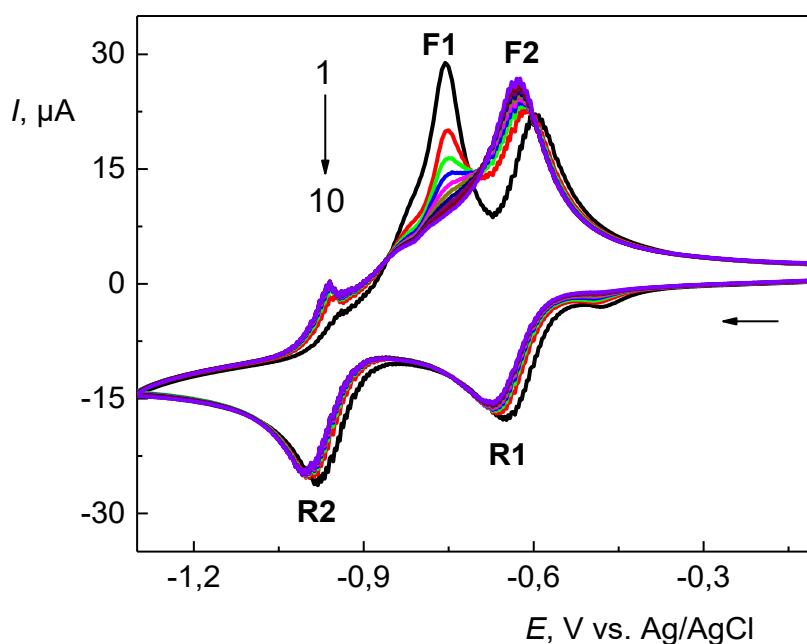


Obr. 28 Závislost proudu píku F1 a F2 na době akumulace, akumulace s mícháním, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na p-BDD, potenciál akumulace $-1,2 \text{ V}$, další podmínky u Obr. 27.

3.3 Katodicky aktivovaný povrch

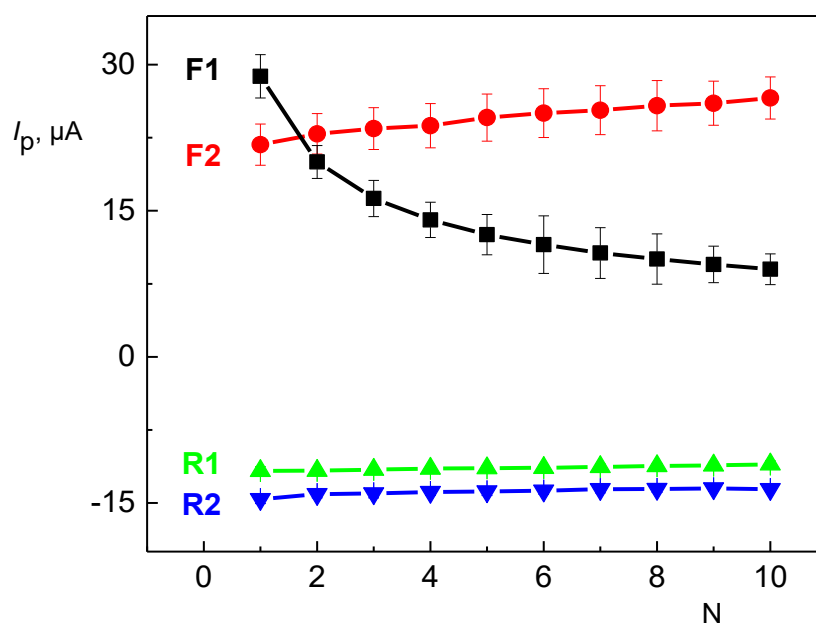
3.3.1 Frekvence úpravy povrchu

V dalších experimentech bylo studováno chování MV na katodicky aktivovaném povrchu BDD (H-BDD). Na Obr. 29 je možné si povšimnout, že stejně jako u p-BDD významně závisí na pořadí naměřených cyklických voltamogramů, kdy první získaný voltamogram ze série nejlépe přibližuje chování MV na čerstvě upraveném povrchu. Udržení H-terminovaného povrchu je nejtěžší v porovnání s ostatními povrchy, proto bylo nutné před každým měřením redukovat povrch 5 minut.



Obr. 29 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, povrch redukovaný pouze před prvním měřením série, šipka určuje pořadí měření v sérii od 1 k 10, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

Na Obr. 30 je jasně vidět, že nejvíce je ovlivněn po úpravě povrchu pík F1 a částečně i pík F2, jedná se o oxidační reakce MV. Naopak redukční reakce nijak ovlivněny nejsou. Tento fakt zdůrazňuje fakt, že čerstvě upravený povrch má velký vliv na chování MV při jeho oxidaci, která okamžitě následuje generaci MV^0 .

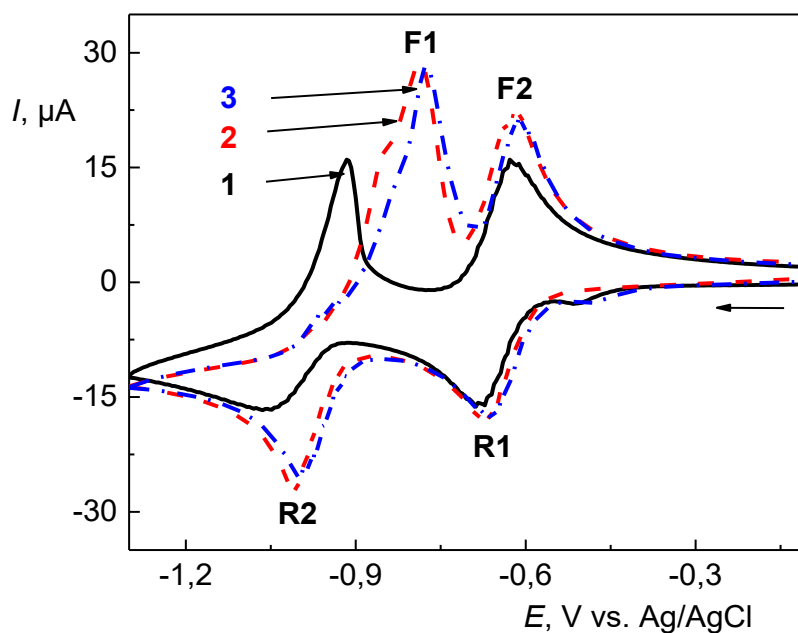


Obr 30 Závislost proudu píků na pořadí měření v sérii, aktivace jednou před sérii, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, píky F1, F2, R1, R2 jsou vyznačeny v Obr. 29, další podmínky u Obr. 29.

Následný Obr. 31 porovnává průběh cyklických voltamogramů MV získaných na leštěném (1), anodicky (2) a katodicky (3) aktivovaném povrchu. V případě p-BDD a H-BDD byly sledovány zejména píky F1 a F2, u kterých nejvíce závisí na typu povrchu (Obr. 30). U O-BDD dochází ke změně na celém průběhu voltamogramu vlivem zpomaleného přenosu elektronu v přítomnosti zavedených kyslíkatých funkčních skupin.

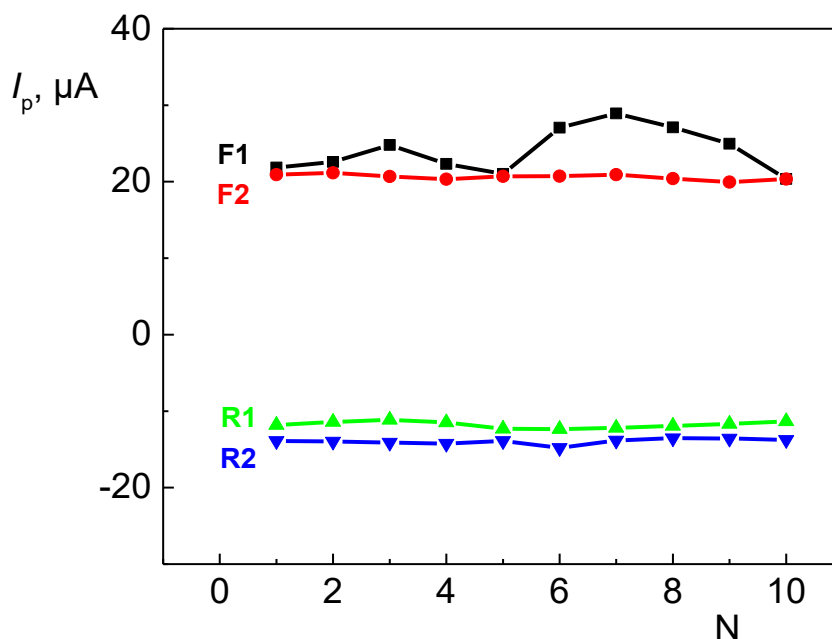
Zpomalený elektronový transfer je pro oxidovaný povrch typický, což se vyznačuje menšími a vzájemně vzdálenějšími píky dílčích redoxních reakcí MV ve voltamogramu (1) na Obr. 31. Redukovaný povrch poskytuje nejrychlejší elektronový transfer ze zkoumaných povrchů, což potvrzuje voltamogram (3), který má oxidační píky F1 a F2 nejblíže u sebe a má je nejvyšší. Leštěný povrch (2) mívá rychlou elektronovou kinetiku jako povrch redukovaný, částečně ale obsahuje i kyslíkaté funkční skupiny povrchu oxidovaného, takže se průběh voltamogramu nachází někde mezi oxidovaným a redukovaným povrchem. Průběh voltamogramů závisí zejména na

množství kyslíkatých funkčních skupin, které setrvaly na původně oxidovaném povrchu elektrody po jeho přeleštění.



Obr. 31 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na: (1) O-BDD, (2) p-BDD, (3) H-BDD, sken od $-1,3 \text{ V}$ k $-0,1 \text{ V}$ a zpět.

Předešlý Obr. 31, konkrétně voltamogram (3), byl vybrán ze série deseti měření, kdy docházelo před každým měřením k 5 minutové katodické aktivaci. K tomuto obrázku je dále přiřazen Obr. 32, kde jsou vyneseny závislosti proudu jednotlivých píků na pořadí měření v sérii. V porovnání s Obr. 30 lze vyzorovat, že změna proudu jednotlivých píků po opakované redukci je stabilnější, než tomu bylo pouze po jediné redukci následované deseti měřeními.

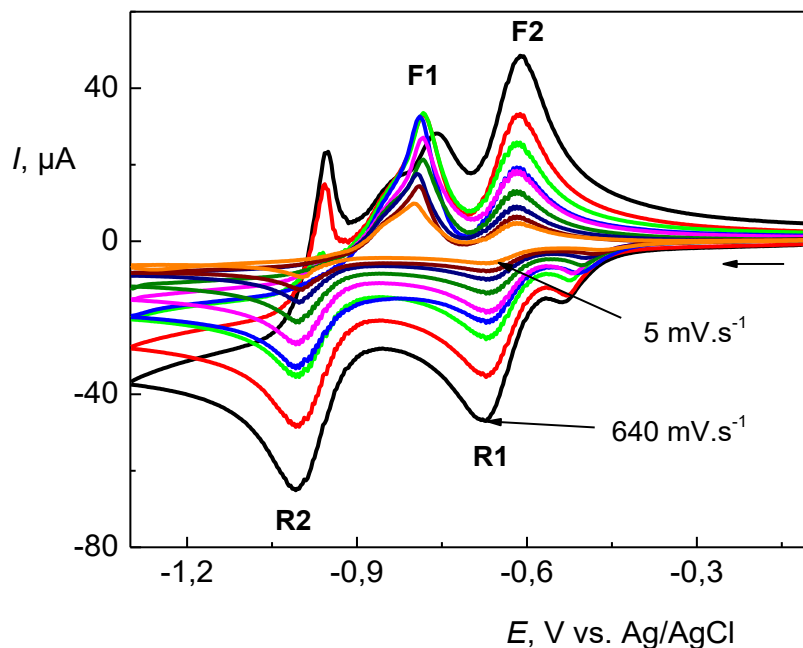


Obr 32 Závislost proudu píku na pořadí měření v sérii, aktivace před každým měřením, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, píky F1, F2, R1, R2 vyznačeny v Obr. 31, podmínky stejné jako u Obr. 31.

3.3.2 Rychlost skenu

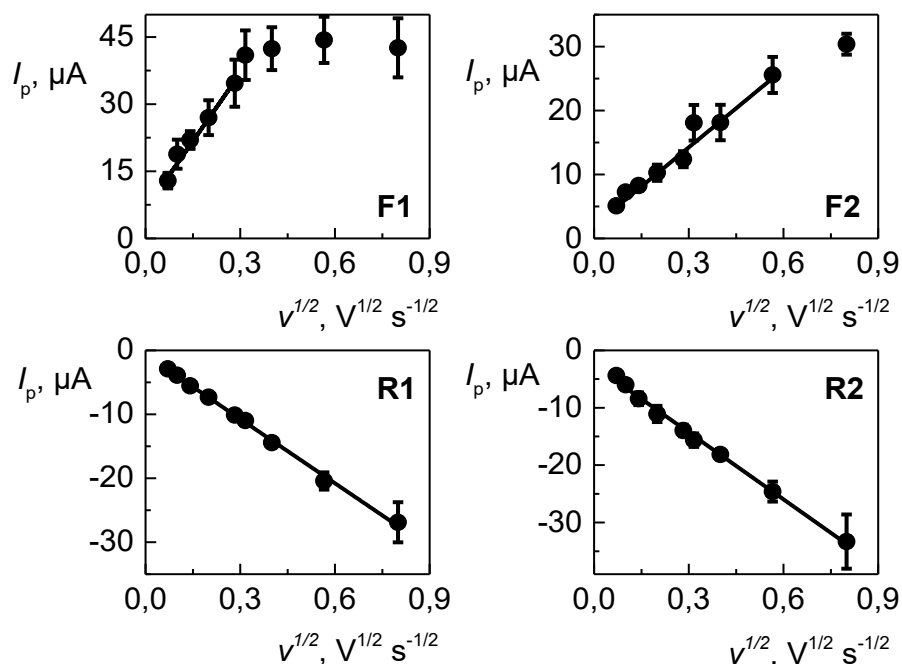
V následné sérii měření byla sledována závislost proudu jednotlivých píků na rostoucí rychlosti skenu pro katodicky upravený BDD (H-BDD). Sken byl od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$, což bylo inspirováno článkem⁴⁸. Stejně jako u předešlých povrchů byla vynesena závislost proudu píku na odmocnině rychlosti skenu, podle které byl odhadován děj, který by daný pík mohl popisovat, a dále logaritmus proudu píku na logaritmu rychlosti, u logaritmických závislostí nesla finální informaci o daných dějích jejich směrnice.

Na H-BDD (viz. Obr. 33) i na p-BDD (viz Obr. 19) byl opakovaně sledován nový pík u potenciálu $-0,95 \text{ V}$ při rychlostech skenu 640 mV s^{-1} a 320 mV s^{-1} , který není v literatuře popsán. Na O-terminovaném povrchu pozorován nebyl. Dále je u píku F1 při potenciálu $-0,8 \text{ V}$ vidět jemné rozdvojení píku, což bylo na H-BDD povrchu již pozorováno⁴⁸, jedná se o reakci (6).



Obr. 33 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, různé rychlosti skenu od nejvyšších píků k nejnižším v pořadí: 640, 320, 160, 100, 80, 40, 20, 10, 5 mV s^{-1} , sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

Stejně jako u O-BDD a u p-BDD se závislosti s odmocninou rychlosti skenu, viz Obr. 34, jeví lineárně pro pík F2, R1 a R2, což by naznačovalo děj řízený difúzí. Pro pík F1 se hodnoty výšky píku pro vyšší rychlosti odklání od lineární závislosti. V Tab. 3 jsou dále sepsány parametry popisující proložené lineární závislosti hodnot získaných z Obr. 33.

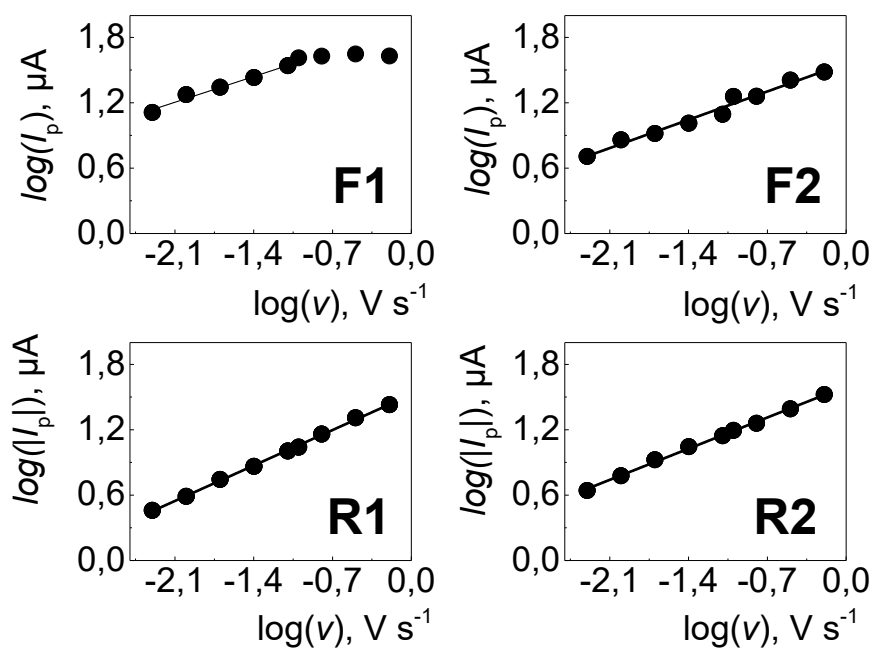


Obr. 34 Závislost proudu píku na odmocnině rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, relativní směrodatná odchylka ze 3 měření, další podmínky v Obr. 33.

Tab. 3 Parametry závislosti proudu píku na druhé odmocnině rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, podmínky stejné jako v Obr. 33

pík	úsek, μA	směrnice, $\mu\text{A s}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$	korelační koeficient	Rozsah vynesení $v^{1/2}, \text{V}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$
F1	$6,6 \pm 1,3$	$101,1 \pm 6,7$	0,9913	0,07 – 0,28
F2	$2,0 \pm 0,54$	$40,8 \pm 1,7$	0,9932	0,07 – 0,28 0,40 – 0,56
R1	$-0,68 \pm 0,25$	$-33,5 \pm 0,63$	0,9975	0,07 – 0,80
R2	$-2,6 \pm 0,35$	$-38,9 \pm 0,90$	0,9963	0,07 – 0,80

Z logaritmických závislostí proudu jednotlivých píků na rychlosti skenu byly získány směrnice pro jednotlivé píky, viz Obr. 35, které potvrdily, které děje dané píky popisují. Směrnice nejbližše stanovené hodnotě 0,5, byla u píku R1 (0,4647) a R2 (0,4087), tento fakt naznačuje difuzí řízený děj. Pro pík F1 a F2 vyšly směrnice 0,3370 a 0,3709, tyto hodnoty poukazují na děje ovlivněné předešlými reakcemi.

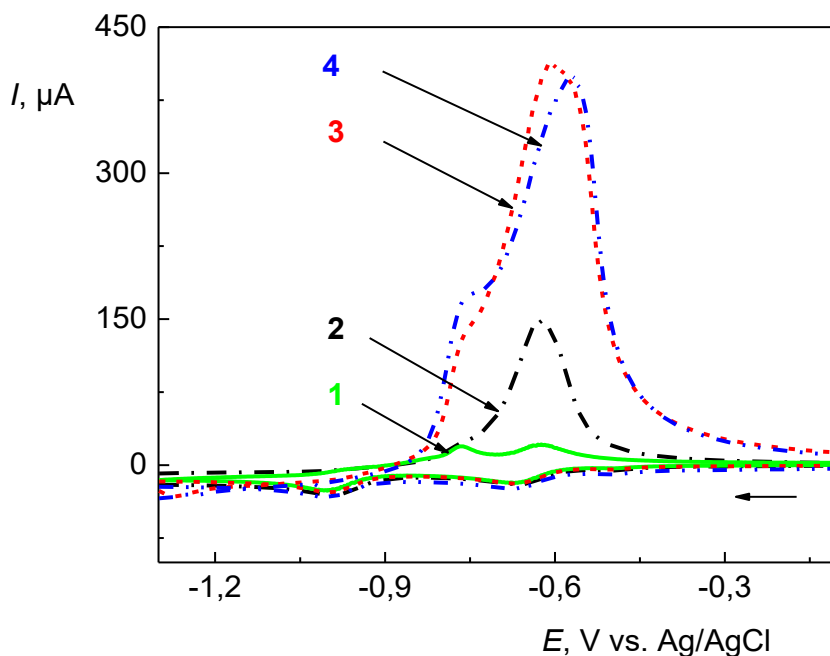


Obr. 35 Závislost logaritmu proudu píku na logaritmu rychlosti skenu $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, směrnice: F1 (0,3370), F2 (0,3709), R1 (0,4647), R2 (0,4087), další podmínky v Obr. 33.

Ve shrnutí lze pro logaritmické závislosti výšky píků na rychlosti skenu říci, že pík R1 na všech površích vykazoval převažující děj řízený difuzí, pík R2 na H-BDD a p-BDD vykazoval směrnici kolem 0,4, tj. výrazný příspěvek difúze i přes ovlivnění redoxních reakcí chemickými rovnicemi (1-7). Na O-BDD povrchu byl pozorován oxidační děj ovlivněný adsorpcí MV na povrch elektrody (pík F1). U ostatních píků na studovaných površích nízké směrnice naznačují chemické reakce ovlivňující studované redoxní děje.

Další měření (Obr. 36) se vztahuje již k dříve provedenému experimentu na jiných površích týkajících se akumulace v různých situacích. V prvním případě nedocházelo k žádné akumulaci, ve druhém se akumulovalo 60 s bez míchání a v posledních případech se akumulovalo stejnou dobu, ale při různé intenzitě míchání. Nárůst slitého píku F1 a F2 při minutové akumulaci při potenciálu $-1,3 \text{ V}$ naznačuje, že k akumulaci na H-BDD dochází, a to významněji za míchání nezávisle na jeho intenzitě. Slévání

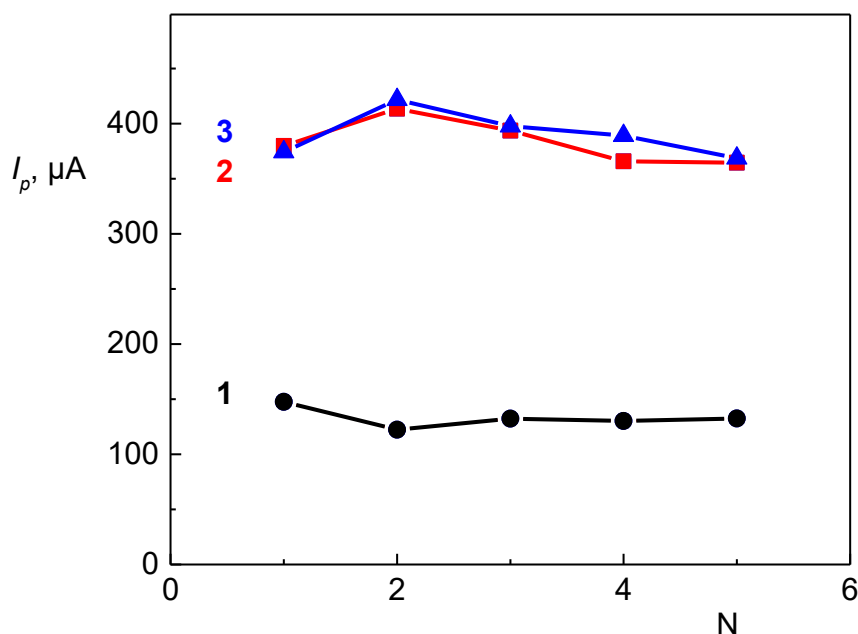
píků F1 a F2 dochází podobně, jako je tomu na p-BDD, rozdílem je obrácený poměr výšek píků, kdy zde významněji narůstá pík F2, což znovu poukazuje na charakteristické chování MV zde v souvislosti s povrchem H-BDD.



Obr. 36 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, (1) bez akumulace, (2) akumulace bez míchání, (3) akumulace s mícháním, (4) akumulace s mícháním o vyšší intenzitě, doba akumulace 60 s, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,3 \text{ V}$ a zpět.

Opakovatelnost předešlého experimentu přibližuje následující Obr. 37. Hodnoty proudu slitého píku F1 a F2 na H-BDD byly získány ze série pěti měření při 60 s akumulaci bez míchání a s různou intenzitou míchání. Opakovaná měření prezentují podobné výsledky, kdy nejnižší od nejvyšších hodnot se maximálně lišily o 50 mV. Závislosti (2) a (3) mají téměř stejný průběh, což potvrzuje, že akumulace na intenzitě míchání na H-BDD nezávisí. Oproti p-BDD (Obr. 23) jsou ale při různé intenzitě míchání při akumulaci na H-BDD získány opakovatelnější výsledky slitého proudu píku F1 a F2 (Obr. 37), což by mohlo poukázat na to, že adsorpce MV^0 z míchaného roztoku je na p-BDD náchylnější na změny podmínek, než je tomu na

povrchu H-BDD. To by i souhlasilo s hydrofobním charakterem formy MV^0 , která se bude logicky lépe adsorbovat na povrch H-BDD o stejném hydrofobním charakteru.

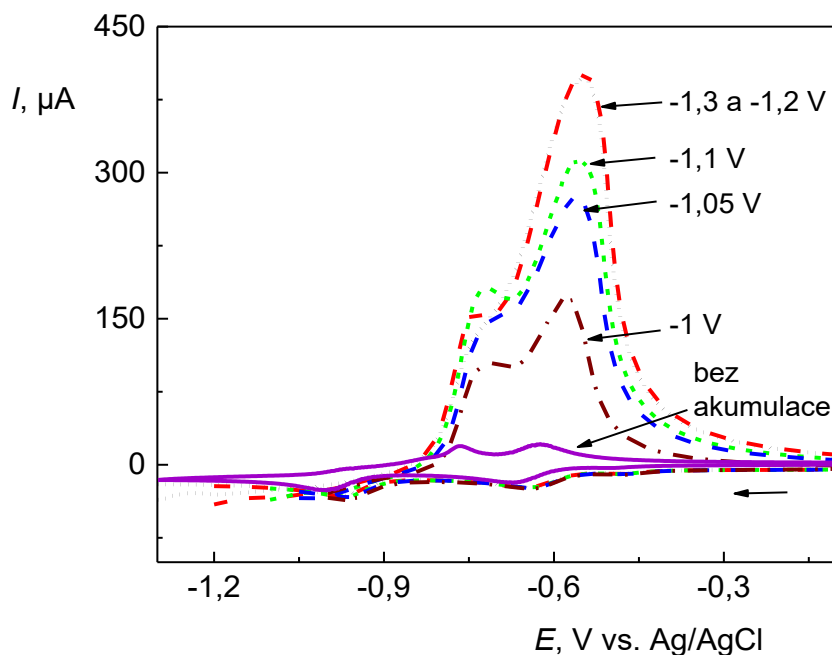


Obr. 37 Závislost proudu slitého píku F1 a F2 na pořadí měření, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, (1) akumulace bez míchání, (2) akumulace za míchání, (3) akumulace za míchání o vyšší intenzitě, doba akumulace 60 s, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, za stejných parametrů jako v Obr. 36.

3.3.3 Akumulační potenciál

Dále bylo ověřeno, který akumulací potenciál bude v následných studiích nejvhodnější. Na Obr. 38 lze pozorovat, že nejstabilnějších a nejvyšších signálů bylo dosaženo při potenciálech $-1,20$ a $-1,30 \text{ V}$. Při potenciálech $-1,10 \text{ V}$, $-1,05 \text{ V}$ a $-1,00 \text{ V}$ proud píku F2 postupně klesal. V návazném akumulací zkoumání byl proto vybrán potenciál $-1,20 \text{ V}$, který vykazoval stabilní, nejvyšší signály a zároveň poskytoval kratší dobu měření. Mohl by ale být vybrán i potenciál $-1,30 \text{ V}$.

Obdobných výsledků bylo nabyto i na p-BDD jen s tou výjimkou, že p-BDD měl při potenciálu $-1,10 \text{ V}$ stejnou odezvu, jako za potenciálu $-1,20$ a $-1,30 \text{ V}$.



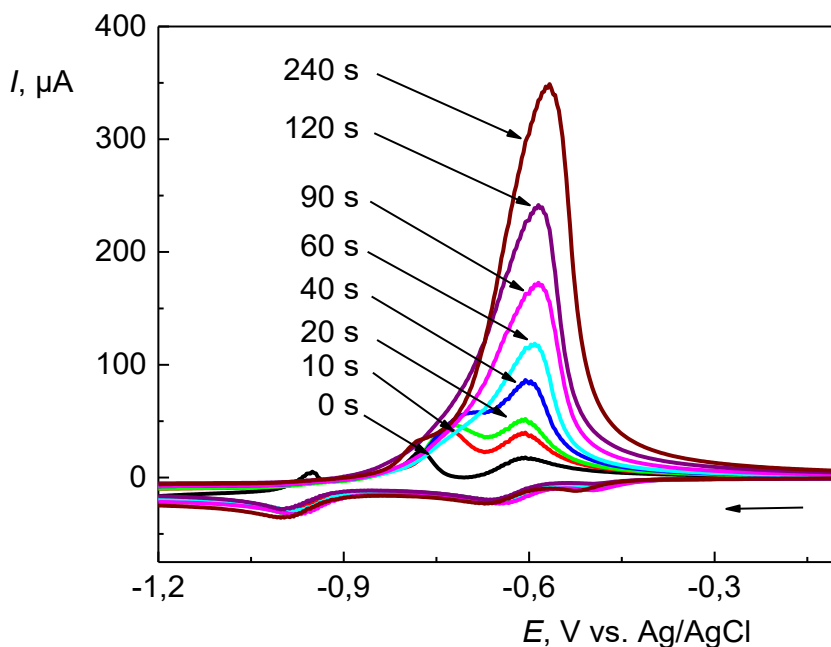
Obr. 38 *Cyklické voltamogramy 1 mmol l⁻¹ MV v 0,1 mol l⁻¹ KCl na H-BDD, u voltamogramů šipkou přiřazen akumulční potenciál, pokud se akumulovalo, doba akumulace 60 s, akumulace za míchání.*

3.3.4 Doba akumulace

Stejně jako u obou předešlých povrchů byl vybrán pro akumulaci potenciál s nejstabilnější a pokud možno nejvyšší odezvou, zde to byl potenciál $-1,2$ V. Sken probíhal od $-0,1$ V k akumulčnímu potenciálu, kde bylo příslušnou dobu akumulováno, a zpět. Tento postup skenu byl inspirován článkem⁴⁸. Doba akumulace byla měřena v rozmezí 0 s až 240 s, akumulace byla provedena bez míchání, viz Obr. 39, a za míchání, viz Obr. 41. Vyhodnocen byl pík F1 a F2, pokud nedocházelo k výraznému slévání, a jeho hodnoty byly vyneseny v závislosti na době akumulace, viz Obr 40 a 42.

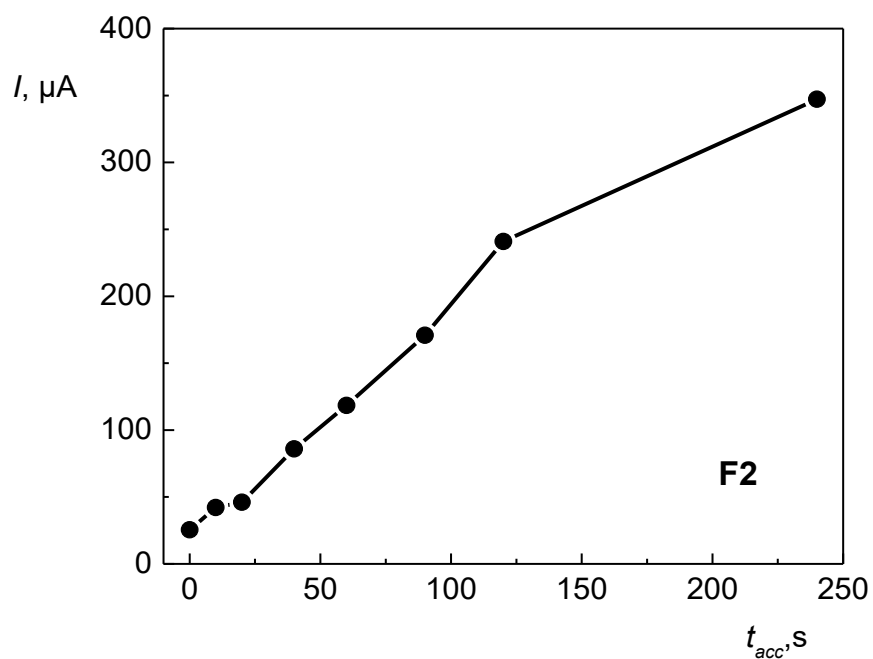
Porovnáním voltamogramů MV získaných při akumulaci bez míchání s voltamogramy za akumulace při míchání lze pozorovat neobvyklý průběh při akumulaci s mícháním, viz Obr. 41. Podobně jako v nemíchaném roztoku dochází postupně ke slévání píků, avšak od doby akumulace 90 s dochází znovu k rozpojení

píků. Toto atypické chování by mohlo být dalším novým poznatkem o chování MV tentokrát ve spojení s povrchem H-BDD, kdy by mohlo docházet při delších dobách akumulace za míchání ke komplexnějším sledům redoxních reakcí, které probíhají na povrchu BDD i v roztoku MV.

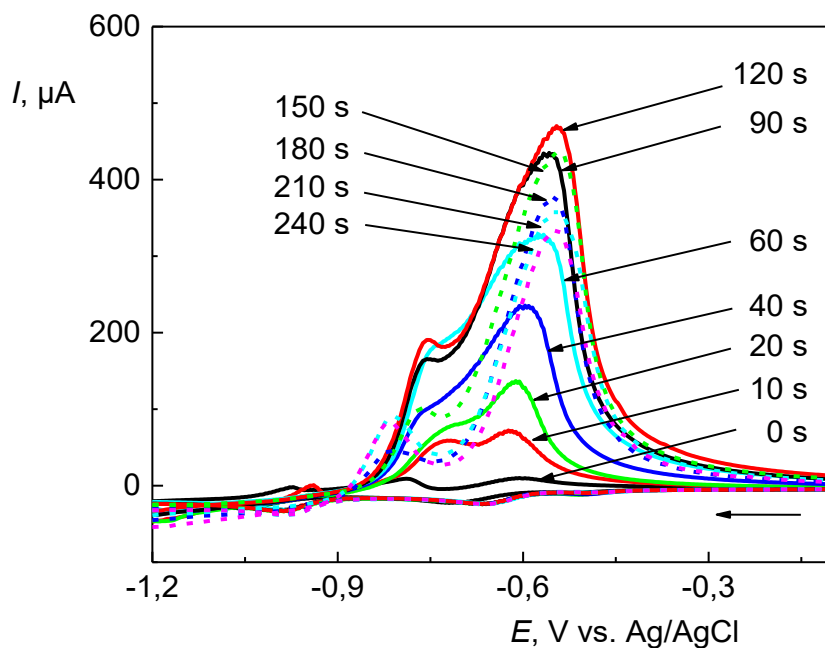


Obr. 39 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl na H-BDD, doba akumulace je u daných křivek, akumulční potenciál $-1,2 \text{ V}$, akumulace bez míchání, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,2 \text{ V}$ a zpět.

Závislost proudu slitého píku F1 a F2 na dobu akumulace na Obr. 40 poukazuje na podobný průběh nárůstu píku F2, jako bylo na p-BDD za stejných podmínek. Na p-BDD bylo ale možné přibližně vyhodnotit oba píky, na H-BDD to možné není od doby akumulace 40 s.

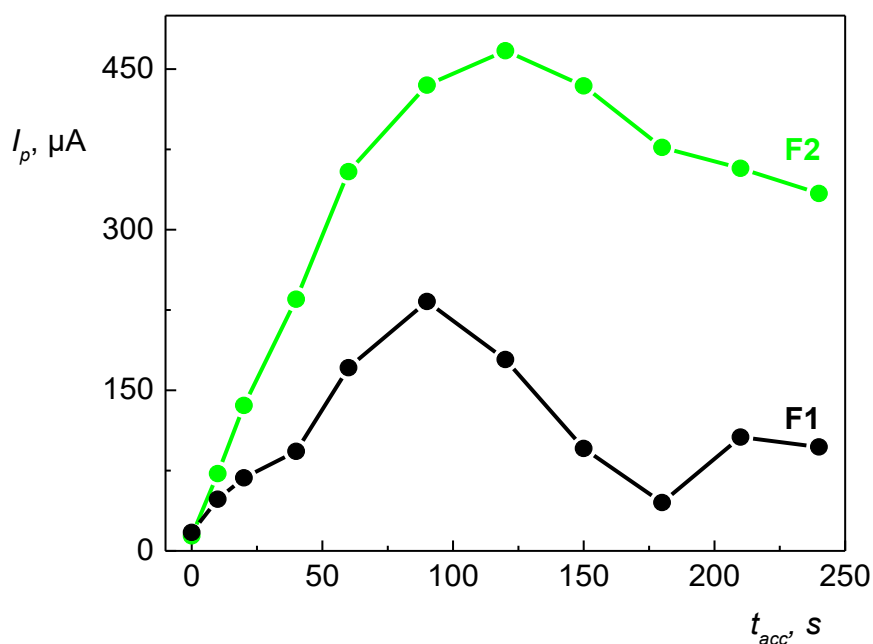


Obr. 40 – Závislost proudu píku F2 na době akumulace, akumulace bez míchání, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, potenciál akumulace $-1,2 \text{ V}$, podmínky stejné jako u Obr. 39.



Obr. 41 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, doba akumulace u daných křivek, akumulční potenciál $-1,2 \text{ V}$, akumulace za míchání, sken od $-0,1 \text{ V}$ k $-1,2 \text{ V}$ a zpět.

Na Obr. 42 byl porovnán průběh závislosti proudu píku F1 a F2 na rostoucí době akumulace provedené s mícháním. Obě závislosti se vzájemně ve svém průběhu doprovází do doby akumulace 180 s, při 210 s však pík F1 znovu narůstá. Pík F1 je tedy úzce spjat s píkem F2 až do doby akumulace cca 180 s. K akumulaci dochází u píku F1 i F2. Pík F2 převyšuje pík F1 na H-BDD, není to však tak výrazný rozdíl jako na povrchu O-BDD, na kterém někdy pík F1 ani nezvnikal.

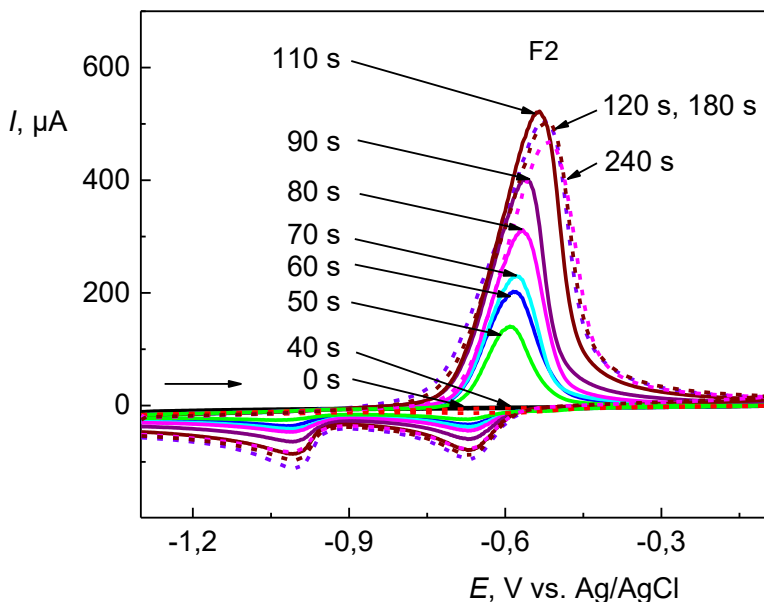


Obr. 42 Závislost proudu piku F1 a F2 na době akumulace, akumulace za míchání, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na H-BDD, potenciál akumulace $-1,2 \text{ V}$, podmínky stejné jako u Obr. 41.

3.4 Adsorpční přenosová rozpouštěcí voltametrie

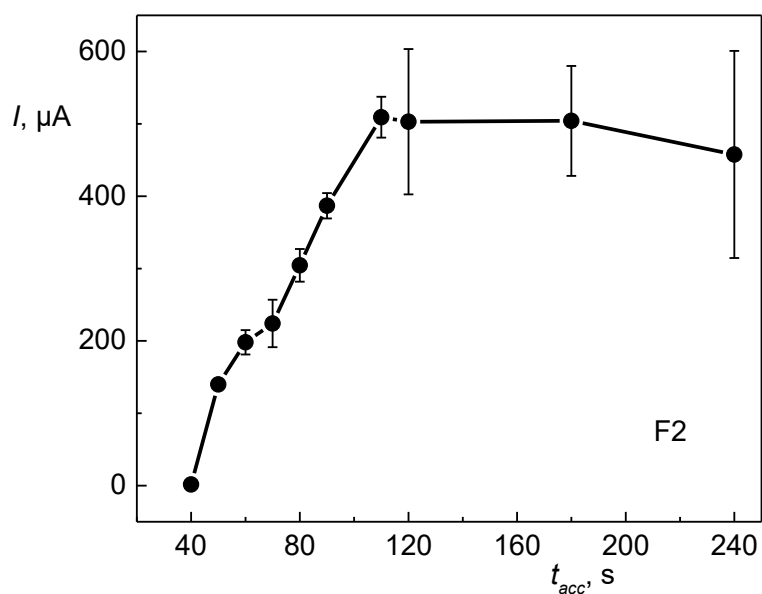
Dalším cílem práce bylo studium adsorpce různých redoxních forem MV na povrch BDD pomocí adsorpční přenosové rozpouštěcí voltametrie (AdTSV). Studie byla provedena na p-BDD a O-BDD reprezentující stabilní povrchy BDD s odlišnými vlastnostmi. Experiment byl proveden formou transferu, kdy byl na p- či O-BDD methylviologen (MV) akumulován po dobu 60 s při potenciálu $-1,2 \text{ V}$ pro p-BDD a $-1,3 \text{ V}$ pro O-BDD, následně byla elektroda opláchnuta ponořením do základního elektrolytu $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ a v posledním kroku byl proměřen cyklický voltamogram MV v novém roztoku základního elektrolytu od potenciálu $-1,2 \text{ V}$ ($-1,3 \text{ V}$ pro O-BDD) k $-0,1 \text{ V}$ a zpět. Akumulační potenciály se mezi sebou liší, protože se na p-BDD podle předešlého zkoumání vytváří stabilní adsorpční vrstva MV v přítomnosti vkládaného akumulačního potenciálu $-1,2 \text{ V}$. Při transferu na p-BDD však nebylo možné získat voltametrický signál MV z důvodu ztráty analytu při oplachu a transfer proběhl pouze na povrchu O-BDD.

Na O-BDD byl transfer proveden s deseti různými akumulacími časy (Obr. 43). Na takto upravené elektrodě docházelo k významnému nárůstu oxidačního píku F2, který pravděpodobně obchází dílčí jednoelektronové redoxní reakce MV a naopak popisuje přímou dvouelektronovou oxidaci MV^0 na MV^{2+} , viz reakce (3).



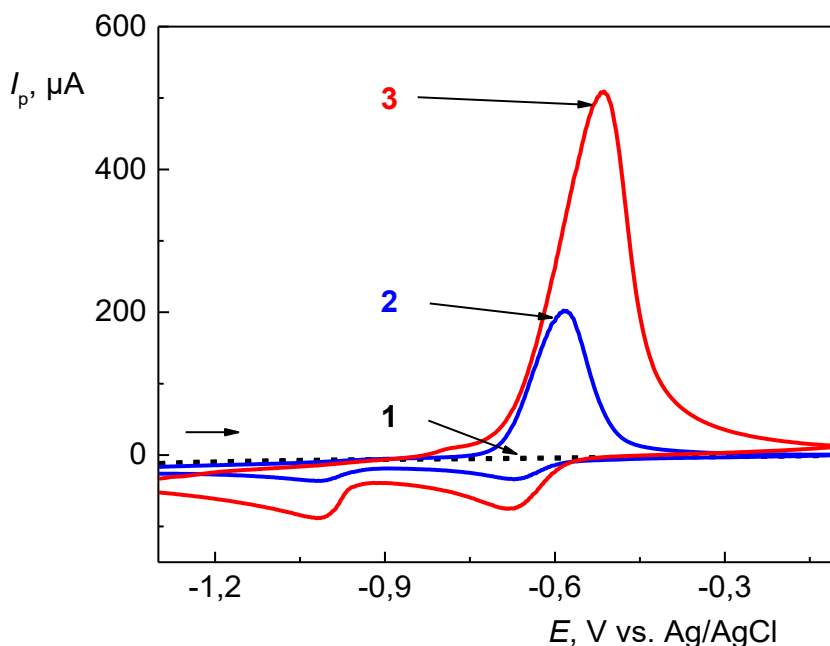
Obr. 43 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl na O-BDD po transferu, který se skládal z kroků: 1) akumulace MV v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl, 2) ponoření elektrod v $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl, 3) měření cyklických voltamogramů v novém $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ KCl, doba akumulace u daných křivek, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, akumulace za míchání, dusík 5 minut pouze před akumulací, sken od $-1,3 \text{ V}$ k $-0,1 \text{ V}$ a zpět.

Růst píku ustává v akumulacím čase 110 s, dále se proudy píku F2 výrazně nemění (závislost výšky píku F2 na čase akumulace viz Obr. 44). Při dlouhých akumulacích by hypoteticky mohla vznikat tlustší, ale mnohem méně stabilní vrstva adsorbovaného MV, která je náchylnější k rozbití svých dočasných struktur, než jsou její hubenější vrstvy.



Obr. 44 Závislost proudu píku F2 na době akumulace, akumulace za míchání, $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, potenciál akumulace $-1,3 \text{ V}$, relativní směrodatná odchylka ze 3 měření, podmínky stejné jako u Obr. 43.

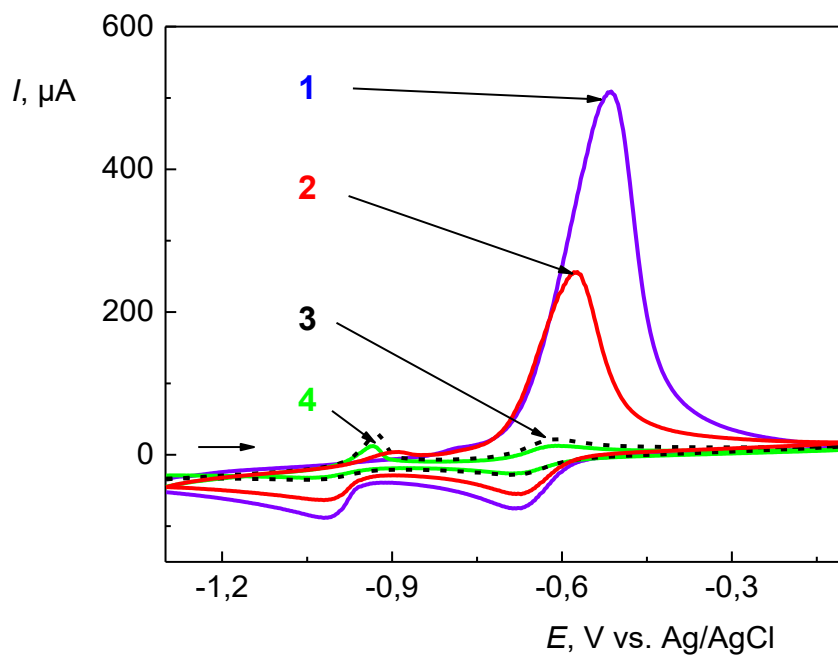
Na O-BDD bylo možné transfer v porovnání s p-BDD provést, protože se část adsorbovaného MV podařilo přenést i po oplachu do základního elektrolytu (Obr. 45). Výška píku F2 po transferu je cca 40 % výšky píku F2 za stejných podmínek bez provedení transferu. Míra pokrytí povrchu elektrody by po transferu mohlo být vypočítáno prostřednictvím metody chronocoulometrie⁵⁶, vývoj příslušné metodiky bude předmětem dalšího studia.



Obr. 45 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, (1) $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$, (2) 60 s akumulace MV následovaná oplachem a transferem do $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$, (3) 60 s akumulace MV, cyklický voltamogram v roztoku MV, akumulací potenciál $-1,3 \text{ V}$, akumulace za míchání, dusík 5 minut pouze před akumulací, sken od $-1,3 \text{ V}$ k $-0,1 \text{ V}$ a zpět.

Dodatečné experimenty (Obr. 46) související s povrchem O-BDD byly zaměřeny na stabilitu adsorbované vrstvy MV přímo v jeho $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ roztoku. Po provedení 60 s akumulace při potenciálu $-1,3 \text{ V}$ byla zařazena 60 s pauza při otevřeném obvodu a byla sledována výška píku F2 pokud byl/nebyl roztok během pauzy míchán. Bylo zjištěno, že v míchaném roztoku došlo k významné desorpci MV z povrchu elektrody, jelikož výška signálů MV odpovídá situaci, kdy nebyl vložen akumulací potenciál před měřením a k akumulaci vůbec nedocházelo (3). Pokud roztok míchán nebyl, je desorpce MV částečná a dosahuje 40 % výšky píku získaného po akumulaci MV bez vložení pauzy.

Takové pozorování jasně ukazuje, že držení akumulací potenciálu hraje významnou roli ve tvorbě vrstvy MV na povrchu O-BDD a přenos je třeba realizovat ihned po dokončení akumulace.



Obr. 46 Cyklické voltamogramy $1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ MV}$ v $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ na O-BDD, bez transferu, akumulční potenciál $-1,3 \text{ V}$, akumulace za míchání po akumulaci sken od $-1,3 \text{ V}$ k $-0,1 \text{ V}$ a zpět, voltamogram: (1) 60 s akumulace, (2) 60 s akumulace, 60 s pauza bez míchání, (3) bez akumulace, (4) 60 s akumulace, 60 s pauza za míchání.

4 Závěr

V této práci se podařilo naplnit stanovené cíle a prokázat adsorpci methylviologenu (MV) na povrchu borem dopovaného diamantu (BDD), který je často prezentován jako materiál rezistentní vůči adsorpci, a redoxní chování MV bylo studováno metodou cyklické voltametrie na leštěném (p-BDD), anodicky (O-BDD) a katodicky upraveném povrchu (H-BDD). Výška a poloha katodických a anodických signálů MV byla studována v závislosti na parametrech, jako je rychlost skenu, akumulární potenciál a doba akumulace.

Methylviologen (MV) obsahuje aromatická jádra umožňující adsorpci prostřednictvím π - π interakcí. Zároveň sloučenina díky svému kvazi-reverzibilnímu redoxnímu chování poskytuje neutrální (MV^0) a kladně nabitě formy (MV^{+} , MV^{2+}), se mohou účastnit hydrofobních nebo elektrostatických interakcích podporujících adsorpci na jednotlivých površích.

Úpravou povrchu BDD byly ovlivněny cyklické voltamogramy MV v oxidačních pících F1 a F2. Při akumulaci byl pozorován na O-BDD pouze nepatrný výskyt píku F1 a významný nárůst píku F2. Nárůst píku F2 by mohl být připisován dvouelektronové oxidaci naakumulovaného MV^0 na MV^{2+} . Na p-BDD a H-BDD dochází při akumulaci ke slévání píků F1 a F2. Pro p-BDD je charakteristická výšková převaha píku F1 nad píkem F2, u H-BDD je tomu naopak. Vzájemné porovnání průběhu cyklických voltamogramů MV na jednotlivých površích splňuje předpoklady vodivosti a kinetiky HET daných povrchů, která je probírána v teoretické části.

Obecně lze říci, že pík R1 vykazoval na všech površích děj řízený difúzí, pík R2 na povrchu p-BDD a H-BDD vykazoval směrnici 0,4, což naznačuje, že se jedná o děje s výrazným příspěvkem difúze, dochází u nich však k určitému ovlivnění předchozími reakcemi (1-7). Oxidační děj píku F1 byl jako jediný z píků ovlivněn adsorpcí MV na O-BDD, kdy jeho směrnice byla 0,7, tj. vykazoval děj smíšený. Všechny ostatní píky měly závislosti s nízkými směrnici menšími než 0,4, jejich děje byly výrazně ovlivněny ději předcházejícími.

Nejvýznamnější akumulace byla získána při akumulaci za míchání, a to na všech površích. Akumulace na O-BDD byla provedena při akumulárním potenciálu $-1,3$ V, pro p-BDD a H-BDD byl užit potenciál $-1,2$ V, jelikož poskytoval stejné a stabilní

voltamogramy s kratší dobou analýzy. Na všech površích se ukázalo určité akumulční maximum v blízkosti doby akumulace 120 s. Za standardní dobu akumulace akumulčních i transferových experimentů bylo vybráno 60 s. Adsorpce byla prokázána adsorpční přenosovou rozpouštěcí voltametrií (AdTSV) na O-BDD, kdy byl po přenosu, který následoval 60 s akumulaci při $-1,2$ V, zachován signál MV z cca 40 % oproti měření prováděném bez přenosu.

V transferové studii bylo prokázáno, že určitý podíl MV se na povrch O-BDD adsorbuje, protože ho je možné přenést na povrchu BDD do jiného roztoku. Díky tomuto zjištění by mohl být MV dále aplikován v metodě chronocoulometrie, která by mohla poskytnout bližší informace o množství adsorbovaného MV na povrchu BDD a o kinetice přenosu náboje, který souvisí s touto adsorbovanou vrstvou MV.

Použitá literatura

- (1) Alexeyeva, N.; Shulga, E.; Kisand, V.; Kink, I.; Tammeveski, K. Electroreduction of Oxygen on Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrodes in Acid and Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *648*, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.07.014>.
- (2) 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. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 157–204, <https://doi.org/10.1039/C7CS00757D>
- (3) Kalish, R.; Doping Diamond by Ion-Implantation. In *Semiconductors and Semimetals*; (Nebel, C. E., Ristein, J., Eds.) Elsevier, 2003; Vol. 76, pp 145–181. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(03\)80005-4](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(03)80005-4).
- (4) Lourencao, B. C.; Brocenschi, R. F.; Medeiros, R. A.; Fatibello-Filho, O.; Rocha-Filho, R. C. Analytical Applications of Electrochemically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 1291–1311. <https://doi.org/10.1002/celec.202000050>.
- (5) Andrade, L. S.; Salazar-Banda, G. R.; Rocha-Filho, R. C.; Fatibello-Filho, O. Cathodic Pretreatment of Boron-Doped Diamond Electrodes and Their Use in Electroanalysis. In *Synthetic Diamond Films*; (Brillas, E., Martínez-Huitle, C. A., Eds.); John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2011; pp 181–212. <https://doi.org/10.1002/9781118062364.ch8>.
- (6) Ivandini, T. A.; Harmesa; Saepudin, E.; Einaga, Y. Yeast-Based Biochemical Oxygen Demand Sensors Using Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Sci.* **2015**, *31*, 643–649. <https://doi.org/10.2116/analsci.31.643>.
- (7) Zhou, Y.; Zhi, J. The Application of Boron-Doped Diamond Electrodes in Amperometric Biosensors. *Talanta* **2009**, *79*, 1189–1196. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.05.026>.
- (8) Xing, X.; Zhu, X.; Li, H.; Jiang, Y.; Ni, J. Electrochemical Oxidation of Nitrogen-Heterocyclic Compounds at Boron-Doped Diamond Electrode. *Chemosphere* **2012**, *86*, 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.10.020>.
- (9) 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. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1077*, 30–66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.041>.
- (10) Siné, G.; Fóti, G.; Comninellis, Ch. Boron-Doped Diamond (BDD)-Supported Pt/Sn Nanoparticles Synthesized in Microemulsion Systems as Electrocatalysts of Ethanol Oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *595*, 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.012>.
- (11) Zanin, H.; May, P. W.; Fermin, D. J.; Plana, D.; Vieira, S. M. C.; Milne, W. I.; Corat, E. J. Porous Boron-Doped Diamond/Carbon Nanotube Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 990–995. <https://doi.org/10.1021/am4044344>.
- (12) Macpherson, J. V. A Practical Guide to Using Boron Doped Diamond in Electrochemical Research. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2935–2949. <https://doi.org/10.1039/C4CP04022H>.
- (13) Šelešovská, R.; Štěpánková, M.; Janíková, L.; Nováková, K.; Vojs, M.; Marton, M.; Behúl, M. Surface and Electrochemical Characterization of Boron-Doped

- Diamond Electrodes Prepared under Different Conditions. *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 1353–1364. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1640-3>.
- (14) Zavázalová, J. Boron Doped Diamond Electrodes in Voltammetry: New Designs and Applications. An Overview. *Sens. Anal.* **2014**, *8*, 21–34.
- (15) Bennet, K.; Lee, K.; Kruchowski, J.; Chang, S.-Y.; Marsh, M.; Van Orsow, A.; Paez, A.; Manciu, F. Development of Conductive Boron-Doped Diamond Electrode: A Microscopic, Spectroscopic, and Voltammetric Study. *Materials* **2013**, *6*, 5726–5741. <https://doi.org/10.3390/ma6125726>.
- (16) Qi, Y.; Long, H.; Ma, L.; Wei, Q.; Li, S.; Yu, Z.; Hu, J.; Liu, P.; Wang, Y.; Meng, L. Enhanced Selectivity of Boron Doped Diamond Electrodes for the Detection of Dopamine and Ascorbic Acid by Increasing the Film Thickness. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *390*, 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.158>.
- (17) Garcia-Segura, S.; Vieira dos Santos, E.; Martínez-Huitle, C. A. Role of Sp³/Sp² Ratio on the Electrocatalytic Properties of Boron-Doped Diamond Electrodes: A Mini Review. *Electrochem. Commun.* **2015**, *59*, 52–55. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.002>.
- (18) Ayres, Z. J.; Cobb, S. J.; Newton, M. E.; Macpherson, J. V. Quinone Electrochemistry for the Comparative Assessment of Sp² Surface Content of Boron Doped Diamond Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2016**, *72*, 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.024>.
- (19) Muzyka, K.; Sun, J.; Fereja, T. H.; Lan, Y.; Zhang, W.; Xu, G. Boron-Doped Diamond: Current Progress and Challenges in View of Electroanalytical Applications. *Anal. Methods* **2019**, *11*, 397–414. <https://doi.org/10.1039/C8AY02197J>.
- (20) Baranauskas, V.; Li, B. B.; Peterlevitz, A. Nitrogen-Doped Diamond Films. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 7455–7458. <https://doi.org/10.1063/1.369378>.
- (21) Flemish, J. R.; Schauer, S. N.; Wittstruck, R.; Landstrass, M. I.; Plano, M. A. Growth and Characterization of Phosphorus Doped Diamond Films. *Diam. Relat. Mater.* **1994**, *3*, 672–676. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90246-1](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90246-1).
- (22) Petherbridge, J. R.; May, P. W.; Fuge, G. M.; Robertson, G. F.; Rosser, K. N.; Ashfold, M. N. R. Sulfur Doping of Diamond Films: Spectroscopic, Electronic, and Gas-Phase Studies. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3605–3613. <https://doi.org/10.1063/1.1448679>.
- (23) Kasu, M.; Kubovic, M. Arsenic-Doped n-Type Diamond Grown by Microwave-Assisted Plasma Chemical Vapor Deposition. *Japan. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 110209. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.110209>.
- (24) Hasoň, S.; Daňhel, A.; Schwarzová-Pecková, K.; Fojta, M. Carbon Electrodes in Electrochemical Analysis of Biomolecules and Bioactive Substances. In *Nanotechnology and Biosensors*; (Nikolelis, D. P., Nikoleli, G. P., Eds.) Elsevier, 2018; pp 51–111.
- (25) Kraft, A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *Int J Electrochem Sci* **2007**, *2*, 355–385.
- (26) Girard, H.; Simon, N.; Ballutaud, D.; Herlem, M.; Etcheberry, A. Effect of Anodic and Cathodic Treatments on the Charge Transfer of Boron Doped Diamond Electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.009>.
- (27) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 5. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>.

- (28) Choudhary, Y. S.; Jothi, L.; Nageswaran, G. Electrochemical Characterization. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*; (Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K., Eds.); Elsevier, 2017; pp 19–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00002-9>.
- (29) Nnamchi, P. S.; Obayi, C. S. Electrochemical Characterization of Nanomaterials. In *Characterization of Nanomaterials*; (Bhagyaraj, S. M., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Eds.); Elsevier, 2018; pp 103–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101973-3.00004-3>.
- (30) Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
- (31) Mabbott, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697. <https://doi.org/10.1021/ed060p697>.
- (32) Bus, J. S.; Gibson, J. E. Paraquat: Model for Oxidant-Initiated Toxicity. *Environ. Health Perspect.* **1984**, *55*, 37–46. <https://doi.org/10.1289/ehp.845537>.
- (33) Kobayashi, K.; Fujisaki, F.; Yoshimine, T.; Niki, K. An Analysis of the Voltammetric Adsorption Waves of Methyl Viologen. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3715–3722. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.3715>.
- (34) Costello, S.; Cockburn, M.; Bronstein, J.; Zhang, X.; Ritz, B. Parkinson's Disease and Residential Exposure to Maneb and Paraquat From Agricultural Applications in the Central Valley of California. *Am. J. Epidemiol.* **2009**, *169*, 919–926. <https://doi.org/10.1093/aje/kwp006>.
- (35) Lascano, R.; Munoz, N.; Robert, G.; Rodriguez, M.; Melchiorre, M.; Trippi, V.; Quero, G. Paraquat: An Oxidative Stress Inducer. In *Herbicides - Properties, Synthesis and Control of Weeds*; (Hasaneen, M. N., Ed.); InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/32590>.
- (36) Dinis-Oliveira, R. J.; Duarte, J. A.; Sánchez-Navarro, A.; Remião, F.; Bastos, M. L.; Carvalho, F. Paraquat Poisonings: Mechanisms of Lung Toxicity, Clinical Features, and Treatment. *Crit. Rev. Toxicol.* **2008**, *38*, 13–71. <https://doi.org/10.1080/10408440701669959>.
- (37) Hwang, K.-Y.; Lee, E.-Y.; Hong, S.-Y. Paraquat Intoxication in Korea. *Arch. Environ. Health Int. J.* **2002**, *57*, 162–166. <https://doi.org/10.1080/00039890209602931>.
- (38) Baer, K. N. Paraquat. In *Encyclopedia of Toxicology*; Elsevier, 2005; pp 329–330.
- (39) Ames, R. G.; Howd, R. A.; Doherty, L. Community Exposure to a Paraquat Drift. *Arch. Environ. Health Int. J.* **1993**, *48*, 47–52. <https://doi.org/10.1080/00039896.1993.9938392>.
- (40) Sun, B.; Chen, Y. A Simple and Rapid Method for Detection of Paraquat in Human Plasma by High-Performance Liquid Chromatography. *Int J Clin Exp Med* **2015**, *8*, 17067–17071.
- (41) Vu, A. P.; Nguyen, T. N.; Do, T. T.; Doan, T. H.; Ha, T. H.; Ta, T. T.; Nguyen, H. L.; Hauser, P. C.; Nguyen, T. A. H.; Mai, T. D. Clinical Screening of Paraquat in Plasma Samples Using Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection: Towards Rapid Diagnosis and Therapeutic Treatment of Acute Paraquat Poisoning in Vietnam. *J. Chromatogr. B* **2017**, *1060*, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.06.010>.
- (42) Whitehead, R. D.; Montesano, M. A.; Jayatilaka, N. K.; Buckley, B.; Winnik, B.; Needham, L. L.; Barr, D. B. Method for Measurement of the Quaternary Amine

- Compounds Paraquat and Diquat in Human Urine Using High-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. B* **2010**, *878*, 2548–2553. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.09.029>.
- (43) de Almeida, R. M.; Yonamine, M. Enzymatic-Spectrophotometric Determination of Paraquat in Urine Samples: A Method Based on Its Toxic Mechanism. *Toxicol. Mech. Methods* **2010**, *20*, 424–427. <https://doi.org/10.3109/15376516.2010.490968>.
- (44) de Almeida, R. M.; Yonamine, M. Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Method for the Determination of the Herbicides Paraquat and Diquat in Plasma and Urine Samples. *J. Chromatogr. B* **2007**, *853*, 260–264. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.03.026>.
- (45) Farahi, A.; Achak, M.; El Gaini, L.; El Mhammedi, M. A.; Bakasse, M. Electrochemical Determination of Paraquat in Citric Fruit Based on Electrodeposition of Silver Particles onto Carbon Paste Electrode. *J. Food Drug Anal.* **2015**, *23*, 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.03.003>.
- (46) Li, Y.; Liu, L.; Kuang, H.; Xu, C. Preparing Monoclonal Antibodies and Developing Immunochromatographic Strips for Paraquat Determination in Water. *Food Chem.* **2020**, *311*, 125897. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125897>.
- (47) Bird, C. L.; Kuhn, A. T. Electrochemistry of the Viologens. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49. <https://doi.org/10.1039/cs9811000049>.
- (48) Shpilevaya, I.; Foord, J. S. Electrochemistry of Methyl Viologen and Anthraquinonedisulfonate at Diamond and Diamond Powder Electrodes: The Influence of Surface Chemistry. *Electroanalysis* **2014**, *26*, 2088–2099. <https://doi.org/10.1002/elan.201400310>.
- (49) Xiao, L.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. Investigating the Voltammetric Reduction of Methylviologen at Gold and Carbon Based Electrode Materials. Evidence for a Surface Bound Adsorption Mechanism Leading to Electrode ‘Protection’ Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1628. <https://doi.org/10.1039/b804842h>.
- (50) Naz, L.; Mohammad, M. Kinetics of Dimerization of the Reduced Products of Methyl Viologen Dication. *J.- Chem. Soc. Pak.* **2017**, *39*, 506–515.
- (51) Qiu, F.; Compton, R. G.; Marken, F.; Wilkins, S. J.; Goeting, C. H.; Foord, J. S. Laser Activation Voltammetry: Selective Removal of Reduced Forms of Methyl Viologen Deposited on Glassy Carbon and Boron-Doped Diamond Electrodes. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 2362–2370. <https://doi.org/10.1021/ac991392z>.
- (52) Monk, P. M. S. Evidence for the Product of the Viologen Cornproportionation Reaction Being a Spin-Paired Radical Cation Dimer. *J Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1992**, *2*, 2039–2042. <https://doi.org/10.1039/p29920002039>.
- (53) Florêncio, M. H.; Pires, E.; Castro, A. L.; Nunes, M. R.; Borges, C.; Costa, F. M. Photodegradation of Diquat and Paraquat in Aqueous Solutions by Titanium Dioxide: Evolution of Degradation Reactions and Characterisation of Intermediates. *Chemosphere* **2004**, *55*, 345–355. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.013>.
- (54) Sládková, Š. *Studium Elektrochemické oxidace meta substituovaných derivátů fenolu na borem dopované diamantové elektrodě aktivované anodickou oxidací*; Přírodovědecká fakulta UK: Praha, 2021.
- (55) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley: Chichester, 2001.

- (56) Brocenschi, R. F.; Rocha-Filho, R. C.; Li, L.; Swain, G. M. Comparative Electrochemical Response of Estrone at Glassy-Carbon, Nitrogen-Containing Tetrahedral Amorphous Carbon and Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *712*, 207–214.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.014>.