UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Kateřina Baudisová

Optimalizace anodické a katodické předúpravy povrchů borem dopovaných diamantových elektrod pro elektroanalýzu

Optimization of anodic and cathodic pre-treatments of boron doped diamond electrode surfaces for electroanalysis

Bakalářská práce

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

Praha 2023

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 20.5.2023

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu své bakalářské práce panu RNDr. Janu Fischerovi, Ph.D za veškerou ochotu, vstřícnost a především odborné vedení. Další velké díky patří Mgr. Michalu Zelenskému za jeho čas, trpělivost a spousty cenných rad, které mi byly neuvěřitelnou pomocí při zpracovávání této práce. V neposlední řadě bych zde chtěla poděkovat i své rodině a přátelům za obrovskou podporu v průběhu studia a důvěry, kterou do mě vkládají.

Tato práce byla vypracována za finanční podpory grantu Grantové agentury České republiky (GAČR 20-03187S).

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací anodické a katodické předúpravy BDD elektrod a následnou komplexní charakteristikou a porovnáním elektrochemických parametrů nemodifikovaných, O-terminovaných a H-terminovaných BDD elektrod.

Studie byla prováděna pomocí cyklické voltametrie dvou modelových redoxních systémů vnitřní sféry $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ a dopamin/dopamin-*o*-chinon. Poměr boru a uhlíku v plynné fázi (B/C) při chemické depozici se pohyboval v rozmezí 500 ppm až 8000 ppm.

O-terminovaného povrchu elektrody bylo nejefektivněji docíleno při vložení aktivačního potenciálu $E_{akt} = +3{,}0$ V po dobu 10 min v 0,5 mol l^{-1} H_2SO_4. U systému dopamin/dopamin-*o*-chinon docházelo na O-terminovaných BDD elektrodách ke zpomalování přenosu elektronu v porovnání s nemodifikovanými BDD elektrodami, což bylo doprovázeno zvyšováním rozdílu potenciálů s nejvyšším ΔE_p na 500 ppm BBD elektrodě ($\Delta E_p = 711$ mV).

Pro docílení H-terminovaného povrchu byla testována jednorázová a kumulativní redukce při vkládání $E_{akt} = -3{,}0$ V. Dostatečná doba jednorázové redukce pro systém $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ byla stanovena na 60 s, zatímco v případě dopaminu nedocházelo k ustálení elektrochemických parametrů při zvolených časech redukce, avšak signál katodického i anodického píku na H-terminované 1000 ppm BDD elektrodě byl až čtyřnásobně vyšší než na O-terminované. Kumulativní redukce na systému dopamin/dopamin-*o*-chinon prokázala, že při použití užšího potenciálového okna (–200 až +800 mV) docházelo k poklesu signálů až po 300 s redukce v porovnání se širším potenciálovým oknem (–200 až +1100 mV), kdy pokles nastal již po 90 s.

Klíčová slova

Borem dopovaná diamantová elektroda

Cyklická voltametrie

Dopamin

Pasivace povrchu

Terminace povrchu

Abstract

This bachelor thesis deals with the optimization of anodic and cathodic pretreatment of BDD electrodes and subsequent comprehensive characterization and comparison of electrochemical parameters of unmodified, O-terminated and H-terminated BDD electrodes.

The study was carried out using cyclic voltammetry of two model inner sphere redox systems $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ and dopamine/dopamine-*o*-quinone. Boron concentrations in the BDD films ranged from 500 ppm to 8000 ppm.

O-termination of the electrode surface was most effectively achieved when an activation potential of E_{akt} = +3.0 V was inserted for 10 min into 0.5 mol l^{-1} H_2SO_4. For the dopamine/dopamine-*o*-quinone system, the O-terminated BDD electrodes caused deceleration of electron transfer compared to the unmodified BDD electrodes, which was accompanied by an increase in the potential difference with the highest ΔE_p at 500 ppm BBD electrode (ΔE_p = 711 mV).

To achieve the H-terminal surface, single and cumulative reduction was tested by inserting E_{akt} = –3.0 V. A sufficient single reduction time for the $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ system was determined to be 60 s, whereas in the case of dopamine, the electrochemical parameters did not stabilize at the selected reduction times, but the cathodic and anodic peak signal at the H-terminated 1000 ppm BDD electrode was up to four times higher than at the O-terminated one. Cumulative reduction on the dopamine/dopamine-*o*-quinone system showed that when using a narrower potential window (–200 to +800 mV), there is a decrease in signals after 300 s of reduction compared to the wider potential window (–200 to +1100 mV), where the decrease occurred after 90 s.

Key words

Boron doped diamond electrode

Cyclic voltammetry

Dopamine

Surface fouling

Surface termination

Obsah

1 Úvod a teoretická část ... 9

1.1 Cíl práce ... 9

1.2 Borem dopované diamantové elektrody ... 9

1.2.1 Příprava BDD elektrod ... 10

1.2.1.1 Růst BDD a chemická depozice par ... 10

1.2.2 Faktory ovlivňující vodivost BDD elektrod ... 12

1.2.2.1 Obsah boru v diamantové elektrodě ... 12

1.2.2.2 Obsah sp^2 uhlíku v BDD ... 13

1.2.2.3 Terminace povrchu BDD elektrody ... 13

1.3 Redoxní sondy vnitřní a vnější sféry ... 15

1.4 Využití BDD elektrod ... 15

2 Experimentální část ... 17

2.1 Chemikálie ... 17

2.2 Vybavení a přístroje ... 17

2.2.1 Syntéza BDD elektrod ... 18

2.3 Příprava roztoků ... 18

2.4 Pracovní postup a podmínky měření ... 18

2.4.1 Anodická aktivace povrchu BDD elektrody ... 19

2.4.2 Katodická aktivace povrchu BDD elektrody ... 19

2.4.3 Vyhodnocování voltametrických křivek ... 20

3 Výsledky a diskuze ... 21

3.1 Charakterizace nemodifikovaných borem dopovaných diamantových elektrod s různou mírou dopování borem ... 21

3.2 Porovnání galvanostatické a potenciostatické anodické úpravy povrchů borem dopovaných diamantových elektrod ... 23

3.3 Potenciostatická katodická úprava povrchů borem dopovaných diamantových elektrod a elektrochemická charakterizace H-terminovaných BDD elektrod ... 26

3.3.1 Jednorázová redukce 27

3.3.2 Kumulativní redukce 28

4 Závěr 30

5 Použitá literatura 31

Seznam použitých zkratek a symbolů

BDD	borem dopovaný diamant
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par (chemical vapor deposition)
DA	dopamin
ΔE_p	rozdíl potenciálů anodického a katodického píku
H-BDD	katodicky upravený povrch borem dopovaného diamantu
I	proud
I_p	proud píku
$I_{p,A}$	proud katodického píku
$I_{p,K}$	proud anodického píku
O-BDD	anodicky upravený povrch borem dopovaného diamantu
PB	fosfátový pufr

1 Úvod a teoretická část

1.1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo nalezení optimálních podmínek pro anodickou a katodickou předúpravu BDD elektrod s velmi tenkým filmem (<500 nm) a různou mírou dopovaní borem (500—8000ppm). Navazujícím cílem bylo porovnání nemodifikovaných BDD elektrod s O-BDD a H-BDD elektrodami pomocí redoxních markerů vnitřní sféry ($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, dopamin/dopamin-*o*-chinon), které poskytují komplexní charakteristiku elektrochemických vlastností BDD elektrod před a po dané předúpravě.

1.2 Borem dopované diamantové elektrody

Borem dopované elektrody se staly od svého objevení v 90. letech hojně využívaným elektrodovým materiálem především v oblasti elektroanalýzy. Ve srovnání s konvenčními sp^2 uhlíkovými elektrodami, BDD elektrody disponují vlastnostmi, které z těchto elektrod dělají často využívanou možnost v elektroanalýze různých chemických sloučenin. Hlavními výhodami BDD elektrod jsou jejich vysoká mechanická a chemická odolnost především díky samotnému diamantu, který se vyznačuje také svou tvrdostí, chemickou inertností a biokompatibilitou. Velkou výhodou BDD elektrod ve srovnání s kovovými či sp^2 uhlíkovými elektrodami v elektroanalýze je především to, že na povrchu dochází k minimálním adsorpčním jevům, a tudíž nedochází k její pasivaci. Díky nízké pasivaci jsou tyto BBD filmy ideálním elektrodovým materiálem pro vysoce citlivé stanovení anorganických i organických látek bez nutnosti úpravy povrchu elektrody před samotným měřením. To je také zapříčiněno minimálním zastoupení sp^2 uhlíku, což dále vede k dalším zajímavým vlastnostem, jako je široké potenciálové okno, které umožňuje provádět měření ve vodných roztocích i při vysokých (především kladných) potenciálech, stabilní a nízký nabíjecí proud, a s tím související nižší hodnota detekčního limitu (*LOD* – limit of detection). Nízký nabíjecí proud pozadí je způsoben především nízkou hustotou nosičů náboje na povrchu elektrody a široké potenciálové okno díky chemicky inertní povaze diamantového povrchu na kterém dochází k reakcím, při kterých se vyvíjí vodík a kyslík až při vysokých přepětích[1, 2, 3].

1.2.1 Příprava BDD elektrod

Růst diamantu byl poprvé popsán v roce 1955 společností General Electric metodou za vysokého tlaku a vysoké teploty (HPHT - high-pressure high-temperature). Během této metody je zdroj uhlíku společně s kovovým katalyzátorem zahříván na teplotu vyšší než 1800 K při tlaku 3—5 GPa. Pomocí HPHT se však daly připravit obvykle jen malé monokrystaly diamantu, a tak se od této metody vzhledem k velikosti diamantů a složité syntéze již upustilo[4, 5].

Nejčastěji jsou však BDD elektrody uspořádány do formy tenkých polykrystalických filmů, přičemž tloušťka těchto filmů se pohybuje v řádu až několika μm. Nyní se nejčastěji pro jejich přípravu využívají metody chemické depozice par (CVD)[6]. Podmínky používané pro růst těchto diamantových filmů jsou specifické pro různé konstrukce reaktorů[7]. CVD se nejčastěji provádí pomocí směsi plynu vodíku a methanu, kdy objemový poměr C/H v této směsi plynu bývá 0,5—2,0 % při tlaku 1333—13332 Pa[8].

V tetraedrické diamantové mřížce je každý atom uhlíku kovalentně vázán se svými sousedy a vytváří mimořádně pevnou krystalickou strukturu. Při dopování borem dochází k tomu, že některé atomy uhlíku v mřížce jsou nahrazeny atomy boru, který zajišťuje elektrickou vodivost diamantu pro elektrochemická měření[9]. Do směsi plynů se tak přidává jako zdroj boru diboran či trimethylbor[3]. Jako méně časté dopanty pak mohou být využity např. dusík, fosfor nebo síra, ovšem bor má z nich nejmenší atomový poloměr a nízkou aktivační energii, tudíž může být do diamantu přidáván v dostatečně vysoké koncentraci, aby bylo dosaženo vodivosti podobné kovům[10, 11].

1.2.1.1 Růst BDD a chemická depozice par

Převážná většina již zmíněných BDD filmů se syntetizuje na vodivý nosič, kterým je nejčastěji křemíková destička (BDD/Si). Bohužel kvůli značné křehkosti křemíku a relativně nízké vodivosti se stále hledá vhodnější růstový substrát a za tímto účelem byl již testován i titan, wolfram, molybden, niob či platina[7, 12]. Tyto kovové substráty je možné využít pro přípravu velkoplošných elektrod, ovšem v elektroanalytické chemii se zatím příliš neuplatnily[13]. Růstový substrát musí být také dostatečně stabilní na to, aby odolal podmínkám během CVD růstu a také musí mít nízký expanzní koeficient[5].

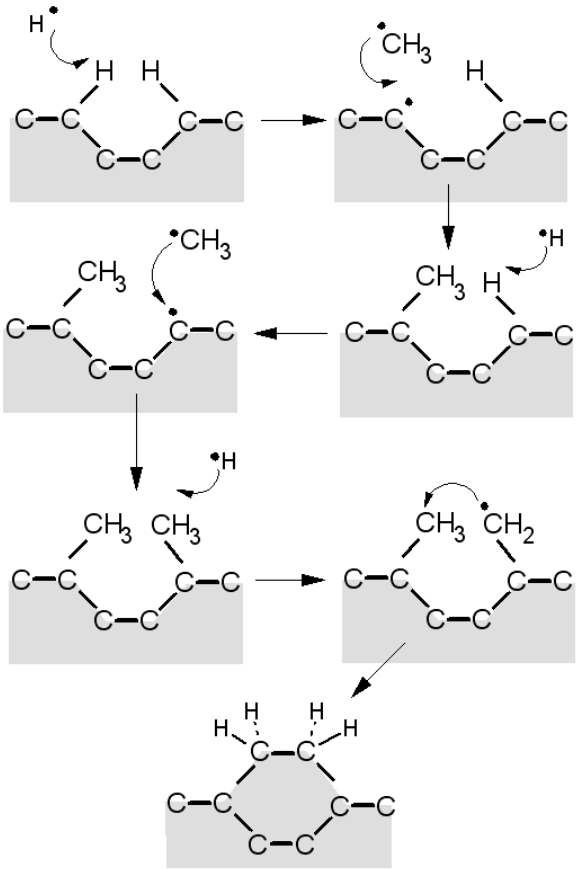
Prvním krokem přípravy BDD filmu je nanesení nanočástic diamantu na křemíkový substrát, které budou v pozdější fázi depozice sloužit jako nukleační centra. Parametry růstu diamantu jako jsou velikost zrn, obsah sp^2 uhlíku nebo tloušťka diamantového filmu

ovlivňují výsledné elektrochemické vlastnosti BDD filmu. Za použití různých podmínek růstu tak lze připravit polykrystalický BDD film s ultrananokrystalickou (UNC) (< 10 nm), nanokrystalickou (NC) (10—1000 nm) nebo mikrokrystalickou (MC) (> 1000 nm) velikostí zrn. Během růstu BDD filmu se také utváří již zmíněné nediamantové sp^2 uhlíkové nečistoty, které jsou lokalizovány hlavně na hranicích zrn. Jelikož hustota hranic zrn v ultra- a nano-krystalickém diamantu je vyšší než u mikrokrystalického, je pozorován výrazně silnější vliv sp^2 uhlíku na elektrochemické vlastnosti BDD filmu s ultrananokrystalickou a nanokrystalickou velikostí zrn ve srovnání s mikrokrystalickými BDD elektrodami[5, 6, 11, 14]. Rychlost růstu diamantového filmu závisí na podmínkách a pohybuje se okolo 0,1—1 μm h^{-1} [8].

Aby chemická depozice mohla začít, musí se systému dodat energie, která aktivuje reakční plyn. Aktivace plynu může probíhat hned několika způsoby v závislosti na způsobu dodávání energie, tj. pomocí mikrovlnné plazmy (MW), radiofrekvenčně (RF), laserem (LI), stejnosměrným proudem (DC), žhaveným vláknem (HF) nebo chemickou aktivací (CA)[15]. Nejčastěji se však používá depozice žhaveným vláknem (HF-CVD - hot filament chemical vapour deposition), která využívá jako zdroj pro tvorbu radikálů tepelnou energii. Dále se pak využívá mikrovlnná plazma (MW-CVD - microwave plasma chemical vapour deposition), která využívá mikrovlnný zdroj a vzniklá plazma vytváří radikály. Žhavené vlákno se pro vyšší efektivitu zahřívá pomocí elektrického proudu až na teplotu okolo 2100 °C a výkon mikrovlnného zdroje se pohybuje v rozmezí 1000—1300 W[8]. Druhý způsob je vhodnější pro depozici dopovaného diamantu na malé povrchy, zatímco první způsob s více žhavenými vlákny je určen pro rozměrnější substráty. MW-CVD umožňuje použití vyšších teplot plazmatu než HF-CVD, kde jsou používané teploty omezeny teplotou tání vláken. Výsledné vyšší teploty MW-CVD mají za následek vyšší koncentrace vodíkových radikálů[5].

Podle standardního modelu růstu způsobuje působení žhaveného vlákna nebo mikrovlnné plazmy disociaci plynu za vzniku radikálů H•, kterými je rostoucí povrch diamantu obklopen. Tato reaktivní forma vodíku následně reaguje s H atomy na povrchu diamantu za vzniku molekuly vodíku H_2 a jiných povrchových radikálů. Tyto radikály se pak s největší pravděpodobností spojí s jiným radikálem H•, vzhledem k jejich vysoké koncentraci v okolí, a vytvoří tak opět stabilní povrch diamantu. Přebytečná energie se poté při vzniku této vazby rozptýlí do okolí ve formě tepla. Může ale dojít k tomu, že místo radikálu H• se k povrchovému radikálu připojí CH_3• radikál, který mohl vzniknout v plazmatu nebo v blízkosti žhaveného vlákna reakcemi mezi atomy CH_4 a H•. V tomto

plazmatu nebo v blízkosti žhaveného vlákna reakcemi mezi atomy CH_4 a H•. V tomto případě je do diamantové mřížky začleněn další uhlík. Pokud dojde k navázání radikálové CH_3• skupiny na sousedním místě, dojde k rozšíření diamantové mřížky viz *Obr.1*[16].



Obr.1 Schéma standardního růstového modelu během CVD (převzato z [16]).

1.2.2 Faktory ovlivňující vodivost BDD elektrod

1.2.2.1 Obsah boru v diamantové elektrodě

Jedním z hlavních faktorů, které podstatně ovlivňují vodivost elektrody je zajisté poměr boru a uhlíku v plynné fázi (B/C). Obecně je známo, že čím je tento poměr větší, tím vodivější ve výsledku BDD elektroda je. Jak je již výše zmíněno, bor zvyšuje vodivost primárně nevodivého diamantového filmu. Ačkoli dopování některými prvky může zlepšit elektrické vlastnosti diamantových filmů, má negativní vliv na inherentní vlastnosti BDD elektrod. Například při zvyšujícím se obsahu boru v dopovaném diamantu (poměr B/C v reakční plynné fázi) dochází ke zmenšování krystalů diamantu, a tím může být snížena jak chemická, tak i mechanická odolnost. Obvykle se hodnoty B/C v plynné fázi pohybují

v rozmezí od 100 ppm do 15000 ppm, což odpovídá zhruba koncentraci atomů boru 10^{17} cm^{-3} až 10^{22} cm^{-3} v BDD filmu. Pro představu, koncentrace boru 10^{20} cm^{-3} odpovídá přibližně 1 atomu boru na 1000 atomů uhlíku. BDD elektrody, které mají nižší úroveň dopování borem, než je teoretická hodnota. 2×10^{20} cm^{-3} vykazují vlastnosti polovodičů, ale pokud se hodnota dopování dostane přes tuto hodnotu, elektrody začnou vykazovat vodivost obdobnou kovům[17, 18, 19].

1.2.2.2 Obsah sp^2 uhlíku v BDD

Zaváděním atomů bóru do diamantového filmu roste kromě vodivosti i obsah sp^2 uhlíkových nečistot, čímž se mění elektrochemické vlastnosti dané elektrody a může tak dojít ke strukturálním defektům v krystalové mřížce.

Vyšší obsah nediamantového sp^2 - vázaného uhlíku má za následek rychlejší přenos elektronů, užší potenciálové okno, vyšší proudy pozadí a činí povrch citlivějším na pasivaci a tedy náchylnějším k adsorpci[7]. Šířka potenciálového okna se snižuje díky reakcím nediamantového uhlíku, kyslíku a vody, která se rozkládá již při nižších potenciálech za vzniku karbonylových (C=O), karboxylových (COOH), etherových (C-O-C) nebo například hydroxylových (O-H) kyslíkatých funkčních skupin. Další významnou vlastností sp^2 uhlíku je, že slouží jako katalyzátor redoxních reakcí a poskytuje adsorpční místa pro reaktanty a meziprodukty. Tím dochází k navýšení množství adsorbovaných látek na elektrodovém povrchu a možné pasivaci[19].

Dnes se odstraňování těchto uhlíkových nečistot provádí pomocí leštění, povaření ve směsi obsahující koncentrované kyseliny či elektrochemicky v kyselých roztocích při vloženém vysokém napětí. Leštění elektrody se provádí nejčastěji pomocí suspenze oxidu hlinitého (aluminy) s jasně danou velikostí částic, pomocí které se z jejího povrchu dají odstranit karboxylové skupiny. Ostatní kyslíkaté skupiny, mezi které patří ty alkoholové, etherové či karbonylové na povrchu zůstávají, ale v nižších koncentracích[20, 21].

1.2.2.3 Terminace povrchu BDD elektrody

Terminace neboli zakončení povrchů BDD elektrod je vlastnost, kterou lze měnit před jejich samotným použitím. Změnou terminace tak můžeme do jisté míry upravit vlastnosti elektrody tak, aby co nejvíce vyhovovaly účelům, za jakých budou použity. Předúprava povrchů se dá provést několika způsoby, mezi něž řadíme elektrochemickou (anodickou a katodickou) a mechanickou (leštění aluminou, hedvábím). Při anodické předúpravě

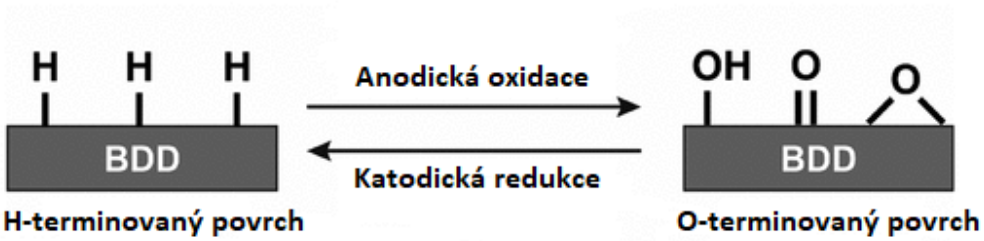
povrchu zavádíme na povrch elektrody kyslíkaté funkční skupiny (etherické, alkoholové, karbonylové či karboxylové) a takové elektrody jsou tzv. O-terminované (O-BDD). Při katodické předúpravě zavádíme na povrch elektrody atomy vodíku, tak vzniká tzv. H-terminované (H-BDD) elektrody. Leštěním elektrody docílíme leštěného povrchu borem dopovaného diamantu tzv. p-BDD, který obsahuje stejně jako O-BDD kyslíkaté funkční skupiny až na karbonylové[21].

Jelikož jsou BDD elektrody připravovány v atmosféře obsahující vodík, je jejich povrch před prvním použitím H-terminovaný. Taková elektroda má hydrofobní charakter, poměrně vysokou vodivost a negativní elektronovou afinitu. Jsou-li elektrody s H-terminovaným povrchem vystaveny vzduchu, může dojít k samovolné přeměně na O-terminovaný povrch. Naopak O-BDD elektrody mají charakter hydrofilní, nižší vodivost a pozitivní elektronovou afinitu, ovšem díky zápornému parciálnímu náboji dochází na tomto povrchu k větší pasivaci. Anodická i katodická aktivace může být provedena dvěma způsoby a to: galvanostaticky (vkládáním vysokých kladných či záporných proudových hustot) a potenciostaticky (vkládáním vysokých kladných či záporných potenciálů)[22].

Pomocí anodické oxidace při vysokých kladných potenciálech ($\geq +2$ V), nebo vysoké proudové hustotě (typicky desítky mA cm^{-2}), a ideálně v kyselém prostředí (např. H_2SO_4), lze převést vodíkem terminovaný povrch (H-BDD) na povrch terminovaný kyslíkem (O-BDD). Lze tak odstranit nečistoty z elektrodového povrchu, čímž se zvýší reprodukovatelnost odezvy BDD elektrody. Během této reakce dochází k anodickému rozkladu vody podle rovnice **(1)**:

$$H_2O\ (BDD) \rightarrow HO\bullet\ (BDD) + H^+ + e^- \qquad \textbf{(1)}$$

Vznikající hydroxylové radikály mezi sebou nebo s ostatními vznikajícími meziprodukty bezprostředně reagují a díky tomu se na povrch elektrody zavádí již výše zmíněné kyslíkaté skupiny. Vložením vysoce negativních potenciálů (≤ -2 V) či proudových hustot na zoxidovanou elektrodu lze docílit opětovného vzniku H-BDD povrchu viz *Obr.2*[23-28].



Obr. 2 H-terminovaný a O-terminovaný povrch BDD (převzato a upraveno z [28]).

1.3 Redoxní sondy vnitřní a vnější sféry

Redoxní systémy jako jsou $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$, $[IrCl_6]^{2-/3-}$ nebo dopamin/dopamin-*o*-chinon se často využívají pro charakterizaci kinetiky přenosu elektronu elektrod. V případě $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ a redoxního systému dopaminu se jedná o tzv. redoxní sondy vnitřní sféry, které jsou velice citlivé na zakončení povrchu diamantové elektrody a celkově na morfologii povrchu elektrod, ale i na jejím dopování. Na O-BDD površích dochází díky navázanému kyslíku k blokaci specifických míst pro reakci, a proto rychlostní konstanta přenosu elektronu této reakce je pak až o 2 řády menší, než je tomu u H-BDD elektrody. U složitějších typů organických redoxních markerů, jako je DA se předpokládá, že jejich pomalejší kinetika přenosu elektronu je výsledkem možné slabé adsorpce na povrchu elektrody. Oproti tomu $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ a $[IrCl_6]^{2-/3-}$ se řadí mezi tzv. redoxní sondy vnější sféry, které nejsou příliš závislé na morfologických vlastnostech povrchu elektrody, ale hlavně na její vodivosti[29].

1.4 Využití BDD elektrod

V závislosti na konkrétním typu analytu lze použít jak nemodifikovaných, tak modifikované diamantové elektrody. Díky již zmíněným pozitivním vlastnostem BDD elektrod (široké potenciálové okno, nízké proudy pozadí, vysoká chemická a fyzikální odolnost atd.) mají tyto elektrody opravdu široké uplatnění nejen v rámci elektroanalytické chemie ale i například v enviromentálních (čištění a dezinfekce odpadních vod), biomedicínských nebo biologických studiích[30]. Díky vysoké citlivosti těchto elektrod se hojně využívají v nemodifikované formě při elektrochemické detekci různých organických analytů, jako jsou léčiva (hydrochlorid, leukovorin, paracetamol, ibuprofen, warfarin, ciprofloxaci, levofloxacin, metronidazol), pesticidy a insekticidy (formetanát,

imidakloprid) a mnoho dalších organických sloučenin např. dopamin. Mají uplatnění i při analýze těžkých kovů (například: Pb, Cd, Zn)[19].

S BDD elektrodami se můžeme často setkat při elektrochemické detekci v průtokových systémech, mezi které se řadí například průtoková injekční analýza (FIA), dávková injekční analýza (BIA), kapilární elektroforéza (CE) nebo vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Během těchto technik však musíme dbát na správnou předúpravu, aby v průtokové cele nedošlo k přerušení elektrického kontaktu mezi elektrodami z důvodu produkce plynů při elektroanalýze[31].

Velké uplatnění si modifikované BDD elektrody získaly i ve výrobě biosenzorů. Biosenzory na bázi BDD vykazují dobré vlastnosti, jde-li o vysokou citlivost, selektivitu, reprodukovatelnost, specificitu, rychlou odezvu a dlouhodobou stabilitu, a proto jsou v posledních letech ústředním tématem studií[32].

2 Experimentální část

2.1 Chemikálie

Kyselina sírová (96%, Lach-Ner, ČR)

Chlorid draselný (100%, Lach-Ner, ČR)

Hydroxid sodný (98%, Penta, ČR)

Dihydrát dihydrogenfosforečnanu sodného (99%, Sigma-Aldrich, USA)

Deionizovaná voda 18,2 MΩ (Millipore Mili plus Q system, Billerica, USA)

Dopamin hydrochlorid (98%, Sigma-Aldrich, USA)

Trihydrát hexakyanoželeznatanu draselného (98%, Lachema, ČR)

Hexaammin ruthenium chlorid (98%, Sigma-Aldrich, USA)

Oxid hlinitý - suspenze o velikosti částic 0,5 µm (Elektrochemické detektory, ČR)

2.2 Vybavení a přístroje

Experimentální část této práce byla provedena pomocí přístroje Eco-Tribo Polarograf (EcoTrend Plus, Praha, ČR), který byl propojen se softwarem MultiElChem 3.2 (Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, AV ČR). Během měření byla elektroda ostřikována pomocí peristaltické pumpy (model PPS-9K6 BA, SISw, Praha). Laboratorní zdroj napětí (model P4603, Owon, Čína) pomocí kterého bylo mezi elektrody vkládáno napětí. Měření bylo provedeno v konvenčním tříelektrodovém zapojení. Jako referenční elektroda byla použita argentchloridová elektroda (3 mol l^{-1} KCl, Elektrochemické detektory, ČR), jako pomocná platinová elektroda (Elektrochemické detektory, ČR) a v neposlední řadě pracovní borem dopované diamantové elektrody s poměrem B/C při depozici par 500, 1000, 2000, 4000 a 8000 ppm o průměru aktivní plochy 3 mm (Fyzikální ústav akademie věd ČR). Měřící cela byla vyrobena ze skla s gumovým těsněním. K přípravě fosfátového pufru o přesném pH byl použit pH metr (model 3510, P-lab a.s.). Voltamogramy byly dále graficky zpracovány v programu OriginPro 2023 (Learning Edition). Všechny navážky byly odvažovány na analytických vahách (Sartorious, Sartalex, ČR). Potenciostat (µautolab type III, Metrohm, Švýcarsko) se softwarem Nova 2.1.

2.2.1 Syntéza BDD elektrod

Polykrystalické BDD filmy byly nanášeny na asi 5 cm velké křemíkové destičky pomocí CVD techniky s rezonanční dutinou a mikrovlnným plazmatem o výkonu 1,5 kW (MW PECVD) (AX5010 od společnosti Seki Diamond Systems) za těchto růstových podmínek - 0,5 % C/H, tlak plynu = 50 mbar, mikrovlnný výkon = 1150 W, teplota substrátu cca 750 °C a doba růstu 5 hodin, pro vytvoření vrstvy o tloušťce ≤ 500 nm. Dopování borem bylo dosaženo přídavkem trimethylboru v plynné fázi, čímž se dosáhlo poměru B/C v rozmezí 500 až 8000 ppm. Před CVD byly vodivé substráty křemíkových destiček očištěny pomocí acetonu, isopropylalkoholu, H_2SO_4/H_2O_2 a opláchnuty v deionizované vodě. Substráty byly poté osázeny nanodiamantovou disperzí (NanoAmando®B) ve vodě (0,2 g l^{-1}) pomocí rotačního přenašeče (spin coateru).

2.3 Příprava roztoků

V roztoku KCl o koncentraci 1 mol l^{-1} byly připraveny roztoky dvou markerů $K_4[Fe(CN)_6]$ a $K_4[Ru(NH_3)_6]$ o koncentraci 1 mmol l^{-1}.

Fosfátový pufr (PB) o koncentraci 0,1 mol l^{-1} a pH 7,4 byl připraven odvážením a rozpuštěním patřičného množství $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ v deionizované vodě a následně skladován v lednici při teplotě okolo 4—8°C. Přesné pH PB bylo upraveno pomocí připraveného roztoku NaOH s koncentrací 2 mol l^{-1}.

Roztok 1 mmol l^{-1} dopaminu byl připraven navážením příslušného množství dopaminu hydrochloridu a rozpuštěn ve fosfátovém pufru o pH 7,4. Roztok DA byl připraven vždy těsně před jeho použitím, jelikož v roztoku rychle oxiduje za vzniku černých polymerních produktů[33].

K anodické a katodické předúpravě povrchu elektrody byl v neposlední řadě připraven z 96% H_2SO_4 roztok o koncentraci 0,5 mol l^{-1}.

2.4 Pracovní postup a podmínky měření

Každé voltametrické měření bylo prováděno v měřící nádobce s těsněním, pod které byla umístěna BDD elektroda s poměrem B/C od 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm a 8000 ppm a alobal, jako vodič elektrického proudu. Celková plocha těchto elektrod byla 17,6 mm^2, přičemž jejich elektroaktivní plocha činila 7,1 mm^2.

Pro prvotní charakterizaci a srovnání elektrochemických parametrů na různě

dopovaných nemodifikovaných BDD elektrodách byly během CV použity redoxní systémy vnitřní sféry a to 1 mmol l^{-1} roztoky $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v KCl o koncentraci 1 mol l^{-1} a 1 mmol l^{-1} roztok dopaminu v PB o koncentraci 0,1 mol l^{-1} a pH 7,4. Mezi jednotlivými měřeními a výměnou roztoků byly elektrody i měřící cela vždy důkladně opláchnuty deionizovanou vodou a otřeny buničinou. Na konci tohoto základního měření byly elektrody vystaveny anodické oxidaci a katodické redukci a byl zkoumán vliv těchto povrchových úprav na elektrochemické chování BDD elektrod. Po předúpravě byly opětovně proměřovány roztoky $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ a DA vždy třikrát. V obou případech byly vždy při vyhodnocování využity druhé skeny.

2.4.1 Anodická aktivace povrchu BDD elektrody

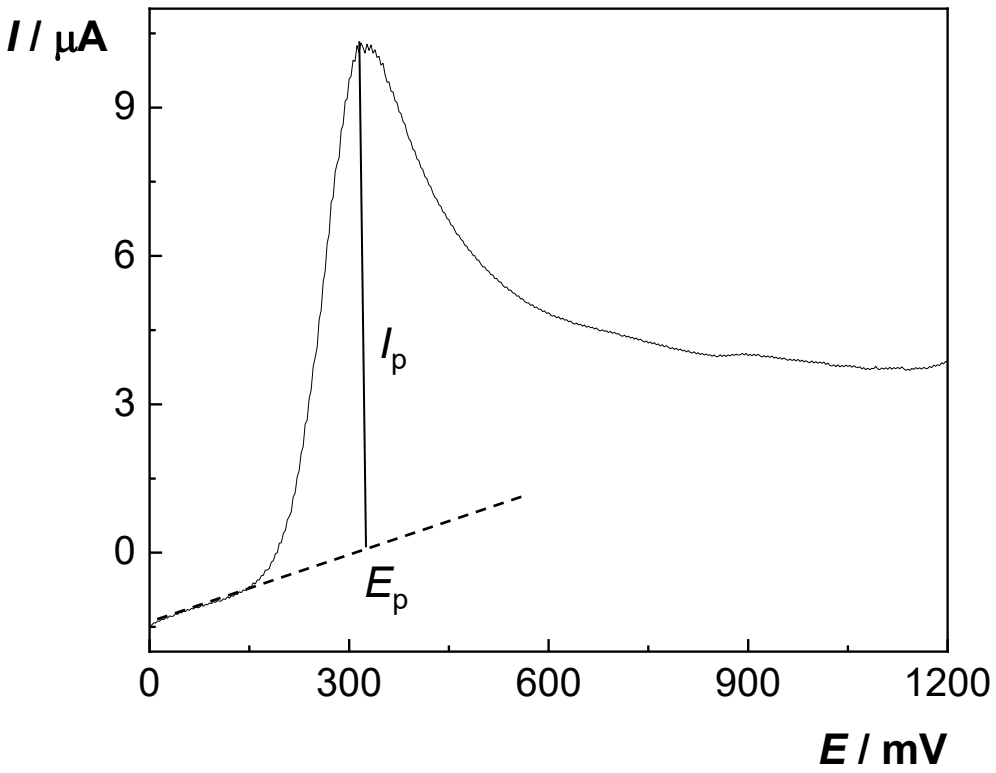
Na přípravu O-BDD povrchu elektrody byly testovány dva různé způsoby docílení tohoto povrchu. Indikace dostatečné oxidace BDD elektrody bylo navýšením rozdílu hodnot potenciálů katodického a anodického píku až do ustálené hodnoty. Povrch elektrody byl aktivován vždy v 10 ml 0,5 mol l^{-1} kyseliny sírové za ostřikování peristaltickou pumpou k odstraňování bublin tvořících se na jejím povrchu. Pro optimalizaci nejvhodnějších podmínek pro elektrochemickou oxidaci povrchu elektrod (anodické aktivaci) byla využita jak potenciostatická, tak galvanostatická oxidace za různých podmínek.

2.4.2 Katodická aktivace povrchu BDD elektrody

K docílení H-BDD povrchu elektrody na ní byly před začátkem měření vkládány záporné aktivační potenciály $E_{akt} = -3{,}0$ V. Charakterizace H-terminovaného povrchu byla dále prováděna jednorázovou a kumulativní redukcí. Před každou jednorázovou redukcí trvající 60, 120, 180, 240 a 300 s byla elektroda vždy anodicky aktivována po dobu 120 s. Proces kumulativní redukce byl zkoumán pouze u DA kdy byla elektroda nejprve zoxidována po dobu 120 s a následně kumulativně redukována po 30 s až do doby poklesu signálu v důsledku naadsorbování (mezi)produktů redoxních reakcí na povrch elektrody.

2.4.3 Vyhodnocování voltametrických křivek

Vyhodnocování všech naměřených voltametrických křivek bylo prováděno v programu MultiElChem 3.2. Vždy byla spojena minima píku na obou stranách a následně odečtena výška proudu a hodnota potenciálu v jeho maximu *(Obr.4)*. K naměřeným hodnotám (n = 3) byly vypočteny směrodatné odchylky udávající nejistotu měření.



Obr.3 Způsob vyhodnocování voltamogramů metodou CV.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Charakterizace nemodifikovaných borem dopovaných diamantových elektrod s různou mírou dopování borem

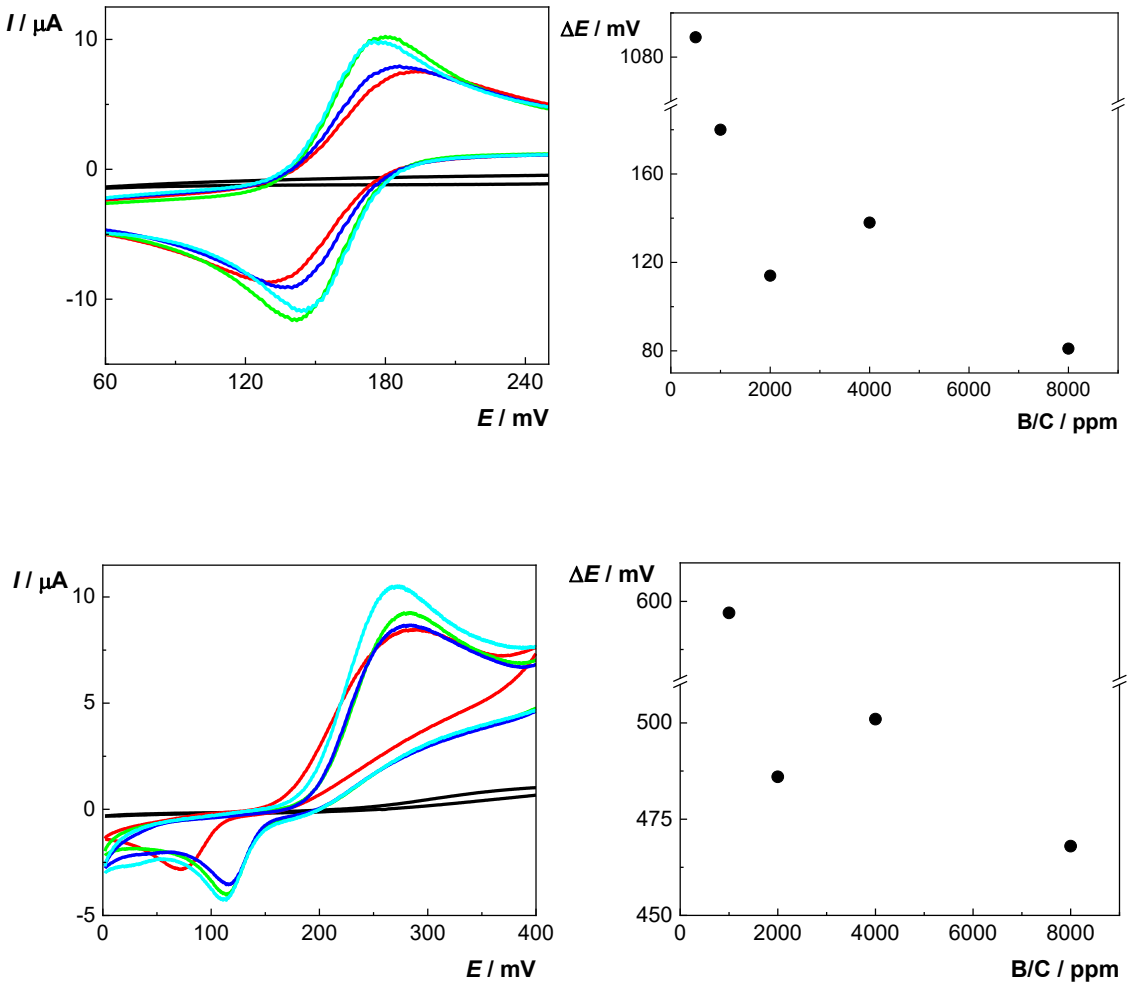
Pro základní charakterizaci nemodifikovaných BDD elektrod (500, 1000, 2000, 4000 a 8000 ppm) byl použit redoxní systémy vyměňující jeden elektron a to 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. V případě dále používaného 1 mmol l^{-1} DA se jedná o systém vyměňující dva elektrony. Pomocí maximální výšky oxidačního a redukčního píku byly zjištěny hodnoty potenciálů, jejichž odečtením od sebe bylo možné zjistit jejich rozdíl (ΔE_p). Hodnoty $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ byly spočteny jako absolutní hodnota poměru anodické a katodické výšky píku.

Míra dopování BDD elektrody je vlastnost, kterou lze ovlivnit vodivost. Z přiložených hodnot rozdílů potenciálů a proudových signálů 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ a DA v *Tab. 1,* ale také z *Obr. 4* je na první pohled zřejmé, že s rostoucím poměrem B/C docházelo ke snižování ΔE_p a poměr $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ se při všech dopacích blížil jedné, což opět potvrzuje fakt, že zde dochází ke zlepšování reverzibility dané elektrochemické reakce. V případě 4000 ppm BDD elektrody si lze všimnout menšího nárůstu ΔE_p oproti 2000 ppm BDD elektrodě. Tento fakt může být způsoben pasivující vrstvou, která na elektrodě vznikala před jejím použitím, která se nejvýrazněji projevuje na 500 ppm BDD elektrodě, kde pro redoxní systém DA dochází k úplnému vymizení píků.

Tab. 1 Rozdíl potenciálů (ΔE_p) a poměr výšek anodického a katodického píku $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro redoxní systémy 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v prostředí 1 mol l^{-1} KCl a 1 mmol l^{-1} DA v prostředí 0,1 mol l^{-1} PB o pH 7,4 naměřené na nemodifikovaných BDD elektrodách s různou mírou dopování borem (B/C): 500—8000 ppm.

B/C (ppm)	$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\|I_{p,A}/I_{p,K}\|$
500	1089±7,3	0,522±0,008	-0,323±0,014	1,62
1000	180±2,9	8,25±0,12	-7,79±0,033	1,06
2000	114±0,0	11,3±0,037	-11,1±0,030	1,03
4000	138±0,0	8,55±0,059	-8,44±0,048	1,01
8000	81±2,9	9,61±0,33	-10,2±0,026	0,94

B/C (ppm)	DA ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\|I_{p,A}/I_{p,K}\|$
1000	597±21	5,55±0,35	-2,11±0,16	2,64
2000	486±23	8,34±0,29	-3,52±0,30	2,37
4000	501±45	7,89±0,29	-2,87±0,52	2,74
8000	468±8,6	8,00±0,69	-3,73±0,45	2,14



Obr. 4 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v prostředí 1 mol l^{-1} KCl (nahoře) a 1 mmol l^{-1} DA v prostředí 0,1 M PB o pH 7,4 (dole) změřené při 100 mV s^{-1} na nemodifikovaných BDD elektrodách o různém poměru B/C - 500 ppm (▬), 1000 ppm (▬), 2000 ppm (▬), 4000 ppm (▬) a 8000 ppm (▬). Grafy vpravo znázorňují závislosti ΔE_p na poměru B/C.

3.2 Porovnání galvanostatické a potenciostatické anodické úpravy povrchů borem dopovaných diamantových elektrod

Jak je již výše zmíněno v kapitole 1.2.2.3., anodická aktivace povrchu elektrod může být prováděna dvěma způsoby. Galvanostaticky, přičemž se na elektrody vkládají vysoké kladné proudy anebo potenciostaticky, kdy se na elektrody vkládají vysoké kladné potenciály. Optimalizace parametrů anodické aktivace proběhla na 500 ppm BDD elektrodě v roztoku 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, protože se jedná o nejméně vodivou

elektrodu a můžeme se domnívat, že takto dosažené podmínky aktivace budou dostatečné i pro další elektrody s vyšším stupněm dopování. Výsledky optimalizace za použití obou způsobů aktivace jsou shrnuty v *Tab. 2*. U galvanostatické anodické oxidace jsou patrné lepší elektrochemické vlastnosti povrchu (hlavně nižší ΔE_p) než u potenciostaticky oxidované BDD elektrody. Při vkládání vysokých kladných potenciálů můžeme pozorovat téměř ve všech případech vyšší ΔE_p, což je známkou vyšší účinnosti aktivace (vyšší stupeň oxidace povrchu). Galvanostatická oxidace elektrody byla v tomto případě méně účinná než oxidace potenciostatická.

Nejefektivnější oxidace tak byla pozorována při vkládání aktivačního potenciálu E_{akt} = +3,0 V po dobu 10 min, a tak vždy před začátkem měření byla elektroda tímto způsobem aktivována. Stejným postupem, ale pouze po dobu 60 s byla elektroda aktivována (čištěna) před každým samotným měřením redoxního systému $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, avšak v případě DA tato aktivace nebyla dostatečná, z důvodu adsorpce redoxních (mezi)-produktů na povrch elektrody, a proto byla prodloužena na 120 s pro udržení reprodukovatelnosti měření.

Tab. 2 Galvanostatická a potenciostatická aktivace BDD elektrody s poměrem B/C 500 ppm a hodnoty rozdílů potenciálů (ΔE_p) s poměry výšek anodického a katodického píku $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro redoxní systém 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v prostředí 1 mol l^{-1} KCl.

Typ aktivace	ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\lvert I_{p,A}/I_{p,K}\rvert$
+10 mA 60 s	60±0,0	12,8±84	-11,9±14	1,08
+20 mA 60 s	81±4,5	11,9±89	-10,7±65	1,11
+30 mA 60 s	93±2,4	10,7±0,13	-9,11±85	1,17
+2,4 V 900 s	114±8,1	11,2±95	-10,2±75	1,10
+3,5 V 600 s	126±4,5	11,6±0,26	-9,46±0,19	1,23
+3,0 V 60 s	138±0,0	11,7±68	-9,91±33	1,18

Pokud porovnáme dosažené elektrochemické parametry po anodické aktivaci (*Tab. 3*) s těmi pro nemodifikované (*Tab. 1)* BDD elektrody, je zřetelné, že po anodické oxidaci se na všech elektrodách pro redoxní sondu $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ zřetelně snížily hodnoty ΔE_p a $|I_{p,A}/I_{p,K}|$. Tento trend může být spjat s odstraněním pasivujícího filmu z povrchu elektrody, který byl jasně vidět na 500 ppm elektrodě viz *Obr. 4,* a tím odhalení většího počtu míst, kde může docházet k přenosu náboje. Zřetelný vývoj je viditelný pro redoxní systém dopaminu, kde před oxidací ΔE_p ani $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ nemají jasný trend se zvyšujícím se množstvím boru, ale po oxidaci (*Tab. 4*) je už vliv míry dopování a oxidace filmu

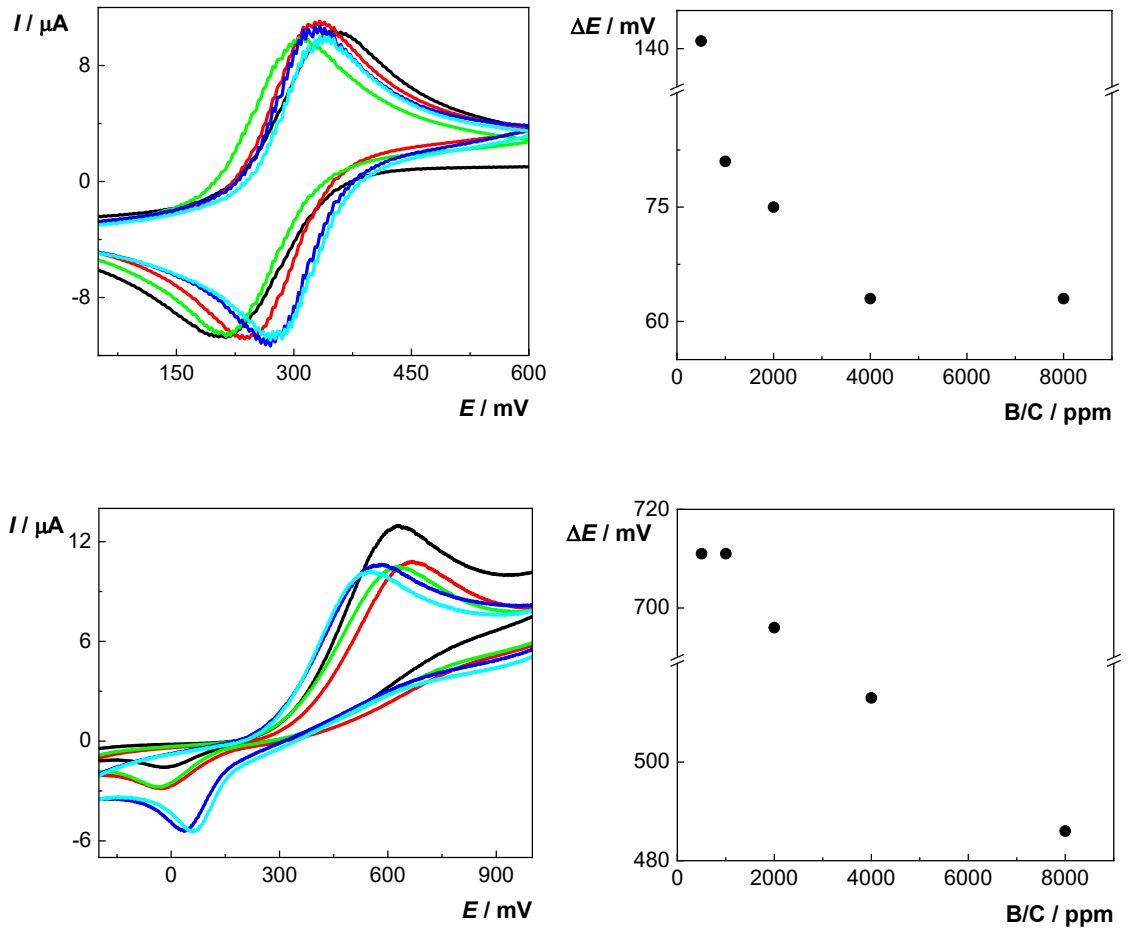
na elektrochemické parametry jasně viditelný, a tedy nárůst ΔE_p, který je spojený s vyšším množstvím kyslíkatých funkčních skupin na povrchu elektrody. Tento vliv je nejzřetelnější na elektrodách s nižším stupněm dopovaní (500, 1000 a 2000 ppm BDD elektrody) kde je nárůst ΔE_p nejzřetelnější, v důsledku nižší vodivosti ve srovnání s 4000 a 8000 ppm BDD elektrodou (*Obr. 5*). Viditelný je i vliv míry dopovaní borem, kdy klesají hodnoty ΔE_p od 711 mV pro 500 ppm a až po 486 mV pro 8000 ppm BDD elektrodu a snižující se $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ od 10,4 až do 2,52 jasně ukazují na zrychlující se přenos elektronů s vyšším množstvím boru v BDD filmu.

Tab. 3 Rozdíl potenciálů (ΔE_p) a poměr výšek anodického a katodického píku $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro redoxní systém 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v prostředí 1 mol l^{-1} KCl naměřené na BDD elektrodách s různou mírou dopování borem (B/C): 500—8000 ppm po anodické aktivaci v 0,5 mol l^{-1} H_2SO_4 (O-BDD).

B/C (ppm)	$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\lvert I_{p,A}/I_{p,K}\rvert$
500	141±3,7	8,99±0,019	-8,90±0,068	1.01
1000	81±0,0	10,8±0,069	-10,9±0,15	0.99
2000	75±2,8	9,73±0,086	-9,95±0,075	0.98
4000	63±2,8	10,2±0,13	-10,7±0,23	0.96
8000	63±4,2	9,92±0,046	-10,5±0,046	0.95

Tab. 4 Rozdíl potenciálů (ΔE_p) a poměr výšek anodického a katodického píku $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro redoxní systém 1 mmol l^{-1} DA v prostředí 0,1 mol l^{-1} PB o pH 7,4 naměřené na BDD elektrodách s různou mírou dopování borem (B/C): 500—8000 ppm po anodické aktivaci v 0,5 mol l^{-1} H_2SO_4 (O-BDD).

B/C (ppm)	DA ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\lvert I_{p,A}/I_{p,K}\rvert$
500	711±0,0	11,8±0,049	-1,13±0,054	10,4
1000	711±0,0	9,74±0,068	-1,42±0,055	6,85
2000	696±4,90	9,66±0,070	-1,88±0,064	6,15
4000	513±2,8	10,6±0,14	-3,68±0,074	2,88
8000	486±7,07	10,2±0,090	-4,04±0,048	2,52



Obr. 5 Cyklické voltamogramy (nahoře) 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v prostředí 1 mol l^{-1} KCl a (dole) 1 mmol l^{-1} DA v prostředí 0,1 mol l^{-1} PB o pH 7,4 změřené při 100 mV s^{-1} na O-BDD elektrodách o různém poměru B/C - 500 ppm (▬), 1000 ppm (▬), 2000 ppm (▬), 4000 ppm (▬) a 8000 ppm (▬). Grafy (vpravo) závislosti ΔE_p píku na poměru B/C.

3.3 Potenciostatická katodická úprava povrchů borem dopovaných diamantových elektrod a elektrochemická charakterizace H-terminovaných BDD elektrod

Katodická aktivace povrchu byla prováděna opět potenciostaticky, a to vkládáním vysokého záporného aktivačního potenciálu E_{akt} = –3,0 V. Pro dosažení H-terminovaného povrchu BDD elektrody byla zkoušena jednorázová a kumulativní redukce. V důsledku toho, že katodická aktivace a tudíž dosažení H-terminovaného povrchu BDD elektrody je

obtížné a v zásadě závislé na množství vyvíjeného vodíku na elektrodě, byla pro tento typ pokusu vybrána 1000 ppm elektroda. Tato elektroda vykazuje již vodivost obdobnou kovům, což má za následek vyšší produkci vodíku.

3.3.1 Jednorázová redukce

Tento způsob redukce zahrnoval anodickou oxidaci po dobu 120 s před každou redukcí, která probíhala po dobu: 60, 120, 180, 240 a 300 s. Měření bylo prováděno jak pro redoxní systém $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ tak DA za stejných podmínek. V obou případech s rostoucím časem redukce roste ΔE_p, což je známkou zpomalování elektrodového procesu. Zatímco hodnoty $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ se drží ≈ 1, a tedy doba redukce 60 s je pro tento redoxní systém podle výsledků dostatečná (*Tab. 5*), u DA se tento trend ovšem nedrží. V *Tab. 6* je možné si všimnout, že se vzrůstajícím časem redukce se zvyšuje hodnota ΔE_p, ale s porovnáním s O-BDD 1000 ppm elektrodou jsou dosažené hodnoty ΔE_p stále nižší. Tento jev je dále doprovázen až čtyřnásobným nárůstem výšky signálu oproti O-BDD elektrodě. Tento jev může být například spojen s potenciálně vyšší konverzí na H-terminovaný povrch a tím zvýšením kladně nabitých skupin na povrchu BDD elektrody, kdy může při daném pH docházet k repulzi kladně nabité molekuly dopaminu od povrchu elektrody. Možnému vlivu pH PB na elektrochemické chování dopaminu na H-BDD elektrodách bude věnována podrobnější studie.

Tab. 5 Rozdíl potenciálů (ΔE_p) a poměr výšek anodického a katodického píku $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro redoxní systém 1 mmol l^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ v prostředí 1 mol l^{-1} KCl naměřené na 1000 ppm BDD elektrodě po jednorázové katodické redukci v 0,5 mol l^{-1} H_2SO_4 (H-BDD).

	H-BDD			
Čas redukce [s]	ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\lvert I_{p,A}/I_{p,K}\rvert$
60	60±2,8	12,6±0,30	-12,5±0,32	1,01
120	63±6,2	11,7±0,40	-11,8±0,28	0,99
180	63±0,0	11,7±0,20	-11,7±0,21	1,01
240	63±11	10,6±0,61	-10,8±0,45	0,98
300	66±0,0	10,1±0,20	-10,3±0,18	0,98

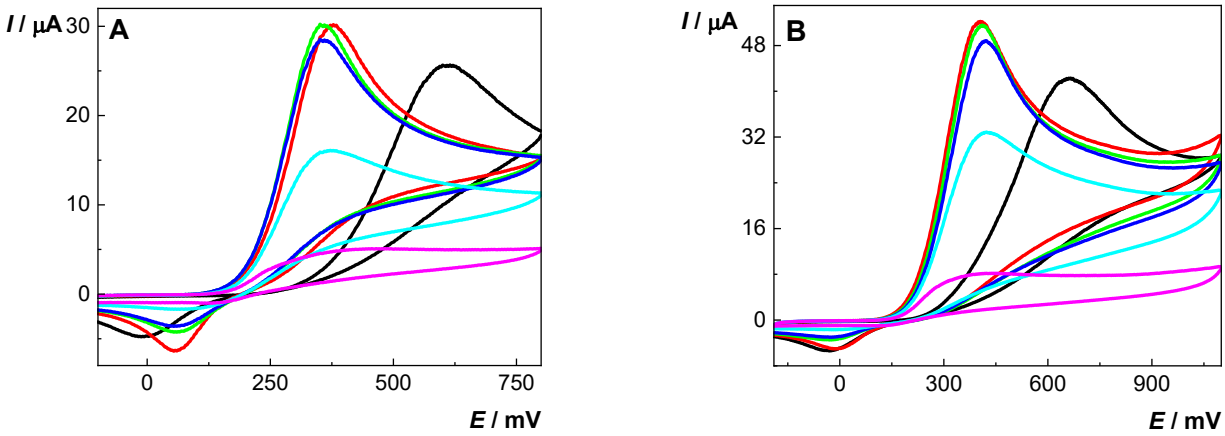
Tab. 6 Rozdíl potenciálů (ΔE_p) a poměr výšek anodického a katodického píku $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ pro redoxní systém 1 mmol l^{-1} DA v prostředí 1 mol l^{-1} PB o pH 7,4 naměřené na 1000 ppm BDD elektrodě po jednorázové katodické redukci v 0,5 mol l^{-1} H_2SO_4 (H-BDD). Měřeno metodou CV při rychlosti skenu 100 mV s^{-1}.

Čas redukce [s]	H-BDD ΔE_p [mV]	$I_{p,A}$ [μA]	$I_{p,K}$ [μA]	$\lvert I_{p,A}/I_{p,K}\rvert$
60	309±17	25,5±0,96	-3,36±0,21	7,61
120	312±7,1	24,7±0,84	-3,67±0,14	6,73
180	375±10	42,6±0,96	-11,6±0,30	3,66
240	375±19	38,7±0,016	-12,8±0,57	3,04
300	384±16	35,8±3,73	-12,8±1,01	2,79

3.3.2 Kumulativní redukce

Před začátkem kumulativní redukce byla elektroda anodicky aktivována po dobu 120 s a následně mezi měřeními katodicky redukována vždy po 30 s v 0,5 mol l^{-1} H_2SO_4. Dopamin byl proměřován ve dvou rozsazích potenciálových oken, a to v rozsahu potenciálů –200 mV až +800 mV a od –200 mV do +1100 mV. Sledovány byly výšky píků a celkový vliv šířky potenciálového okna na průběh měření.

Výšky anodických píků dopaminu při měření v potenciálovém okně od –200 mV až +800 mV jsou reprodukovatelné až do času redukce přibližně 300 s, kdy signál začne postupně klesat, zatímco při měření do +1100 mV jsou piky reprodukovatelné pouze do 90 s redukce. Můžeme pozorovat, že při použití širšího potenciálového okna dochází k rychlejší adsorpci mezi-produktů redoxní reakce DA na povrch elektrody. Tento jev je nejpravděpodobněji způsoben rychlejší tvorbou polymeru podobnému melaninu, který vzniká polymerací dopaminchromu a dopaminu[34]. V důsledku dochází ke snižování redoxních signálů až do úplného vymizení katodického píku (*Obr. 6*).



Obr. 6 Cyklické voltamogramy 1 mmol l^{-1} DA v prostředí 0,1 mol l^{-1} PB o pH 7,4 změřené při 100 mV s^{-1} na 1000 ppm H-BDD elektrodě: ***A****) v rozsahu potenciálů –200 mV až +800 mV: oxidace 120 s (—), redukce 30 s (—), redukce 300 s (—), redukce 330 s (—), redukce 450 s (—) a redukce 690 s (—);* ***B****) v rozsahu potenciálů –200 mV až +1100 mV: oxidace 120 s (—), redukce 30 s (—), redukce 90 s (—), redukce 120 s (—), redukce 180 s (—) a redukce 300 s (—).*

4 Závěr

Na nemodifikovaných BDD elektrodách byly změřeny redoxní systémy $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ a DA, které poukazovaly na možnou přítomnost pasivující vrstvy, která se nejvíce projevovala na 500 ppm BDD elektrodě, ale i přes tento fakt bylo potvrzeno, že se zvyšujícím se poměrem B/C, dochází ke snižování ΔE_p a zároveň poměr $|I_{p,A}/I_{p,K}|$ se přibližuje jedné, což je známkou zvyšování reverzibility redoxních reakcí.

Optimalizací parametrů anodické předúpravy bylo zjištěno, že k nejefektivnější oxidaci docházelo při použití potenciostatické aktivace při vkládání E_{akt} = +3,0 V po dobu 10 min a bylo tak docíleno O-terminovaného povrchu elektrody. Při porovnání O-BDD elektrod s nemodifikovanými BDD elektrodami došlo u systému $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ po oxidaci k snížení hodnot ΔE_p na všech BDD elektrodách, a to může být následek odstraňování již zmíněné pasivující vrstvy na jejím povrchu. Oproti tomu redoxní systém dopamin/dopamin-*o*-chinon vykazoval po oxidaci naopak navýšení ΔE_p pro elektrody s nižším obsahem boru (500—2000 ppm). U BDD elektrod s vyšším obsahem boru byl rozdíl v hodnotách ΔE_p minimální, což je nejpravděpodobněji způsobeno vyšší vodivostí elektrody a tudíž nižšímu ovlivnění elektrochemických vlastností BDD filmu kyslíkatými skupinami.

V neposlední řadě bylo testováno elektrochemické chování obou systémů na 1000 ppm BDD elektrodě po katodické redukci, kdy bylo docíleno H-terminovaného povrchu. Optimalizací parametrů jednorázové redukce bylo v případě $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ zjištěno, že 60 s při vložení E_{akt} = −3,0 V je pro redukci BDD filmu dostatečných. V případě DA nebyl nalezen optimální čas redukce BDD filmu, z důvodu neustále se zvyšujících hodnot ΔE_p s prodlužováním doby redukce, ale zároveň docházelo ke snižování poměru $|I_{p,A}/I_{p,K}|$. Tento trend je doprovázen až čtyřnásobným nárůstem signálu jak anodického tak katodického píku, což z H-BDD elektrody tvoří velmi slibný sensor. Zkoumán byl také vliv kumulativní redukce pro systém dopamin/dopamin-*o*-chinon, která byla prováděna ve dvou rozsazích potenciálů. Při měření v užším potenciálovém okně byla zaznamenána reprodukovatelnost píků až do doby 300 s, zatímco při rozšíření potenciálového okna dochází k poklesu signálu již po 90 s kumulativní redukce. Tento fakt jasně naznačuje rychlejší tvorbu pasivujícího polymeru při použití širšího potenciálového okna.

Tato komplexní studie představuje možnosti předúpravy velmi tenkých BDD filmů (≤ 500 nm) před jejich použitím pro elektroanalýzu různých anorganických i organických látek s cílem dosažení vyšší citlivosti měření.

5 Použitá literatura

1. Vyskočil V., Daňhel A., Fischer J. Krása a užitečnost nových elektrodových materiálů. *Chem. Listy* 104, 1181-1195 (2010).
2. Compton R. G., Foord J. S., Marken F. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. *Electroanalysis* 15, 1349-1363 (2003).
3. Šelešovská R., Štěpánková M., Janíková L., Nováková K., Vojs M., Marton M., Behúl M. Surface and Electrochemical Characterization of Boron-Doped - 70 - Diamond Electrodes Prepared under Different Conditions. *Month. Chem*. 147, 1353-1364 (2016).
4. Cobb S. J., Ayres Z. J., Macpherson J. V. Boron Doped Diamond: A Designer Electrode Material for the Twenty-First Century. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 11, 463-484 (2018).
5. Macpherson J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 17, 2935-2949 (2015).
6. Rehacek V., Hotovy I., Marton M., Mikolasek M., Michniak P., Vincze A., Kromka A., Vojs M. Voltammetric characterization of boron-doped diamond electrodes for electroanalytical applications. *J. Electroanal. Chem*. 862, 114020 (2020).
7. Garcia-Segura S., Vieira dos Santos E., Martínez-Huitle C. A. Role of Sp^3/Sp^2 Ratio on the Electrocatalytic Properties of Boron-Doped Diamond Electrodes: A Mini Review. *Electrochem. Commun*. 59, 52-55 (2015).
8. Cvačka J., Swain G. M., Barek J. Stanovení aminonaftalenů a aminobifenylů kapalinovou chromatografií s amperometrickou detekcí na diamantové filmové elektrodě. *Chem. Listy* 96, 33-38 (2002)
9. Luong J. H. T., Male K. B., Glennon J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst* 134, 1965 (2009).
10. 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*. 48, 157-204 (2019).
11. Festinger N., Smarzewska S., Ciesielski W. Comparative study of boron-doped diamond, basal-plane pyrolytic graphite, and graphite flake paste electrodes for the voltammetric determination of rivaroxaban and dabigatran etexilate in

pharmaceuticals and urine samples. *Diam. Relat. Mater.* 118, 108539 (2021)

12. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B. and Zima J. Nontraditional Electrode Materials in Environmental Analysis of Biologically Active Organic Compounds. *Electroanalysis* 19, 2003-2014 (2007).
13. Barek J., Pecková K., Musilová J. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek, *Chem. Listy* 103, 469-478 (2009).
14. Kraft A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. Int. J. *Electrochem. Sci.* 2, 355-385 (2007).
15. Schwander M., Partes K. A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diam. Relat. Mater*. 20, 1287-1301 (2011).
16. May P. Modelling CVD diamond growth. University of Bristol, CVD Diamond Group. (2020), http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/growthmodel.htm, viděno 29.3.2023.
17. Schwarzová-Pecková K., Vosáhlova J., Barek J., Sloufova I., Pavlova E., Petrak V., Zavázalova J. Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta* 243, 170-182 (2017).
18. Zilong L., Hongji L., Mingji L., Cuiping L., Lirong Q., Lin S., Baohe Y. Preparation of polycrystalline BDD/Ta electrodes for electrochemical oxidation of organic matter, *Electrochim. Acta* 290, 109-117 (2018).
19. Nedvěd M., Baluchová S., Krůšek J., Taylor A., Schwarzová-Pecková K. Planární a nanostrukturované bórem dopované diamantové elektrody pro elektroanalýzu. 19. celoslovenská Študentskej vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou. 8-9 (2017).
20. 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*. 11, 397-414 (2019).
21. Hutton L.A., Iacobini J.A., Bitziou E., Channon R.B., Newton M.E., Macpherson J.V. Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem*. 85, 7230-7240 (2013).
22. 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* 1077, 30-66 (2019).

23. 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*. 7, 1291-1311 (2020).
24. Salazar-Banda G. R., Andrade L. S., Nascente P. A. P., Pizani P. S., Rocha-Filho R. C., Avaca L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochim. Acta* 51, 4612-4619 (2006).
25. McCreery R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev*. 108, 2646–2687 (2008).
26. Zavázalová J., Barek J., Pecková K. Boron doped diamond electrodes in voltammetry: New Designs and Applications (an Overview). *Sensing in Electroanalysis* 8, 21-34 (2014).
27. Eifert A., Langenwalter P., Higl J., Linden M., Nebel C. E., Mizaikoff B., Kranz C. Focused ion beam (FIB)-induced changes in the electrochemical behavior of boron-doped diamond (BDD) electrodes. *Electrochim. Acta*. 130, 418-425 (2014).
28. 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.* 390, 882-889 (2016).
29. Einaga Y. Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications. *Acc. Chem. Res.* 55, 3605-3615 (2022).
30. Fischer A. E., Yoshiyuki S., Swain G. M. Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. *Anal.Chem.* 76, 2553-2560 (2004).
31. Freitas J. M., Oliveira T. D. C., Munoz R. A. A, Richter E. M. Boron Doped Diamond Electrodes in Flow-Based Systems. *Front Chem*. 7, 190 (2019).
32. Svítková J., Ignat T., Švorc Ľ., Labuda J., Barek J. Chemical modification of boron-doped diamond electrodes for applications to biosensors and biosensing. *Crit. Rev. Anal. Chem*. 46, 248-256 (2016).
33. Schindler S., Bechtold T. Mechanistic insights into the electrochemical oxidation of dopamine by cyclic voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 836, 94-101 (2019).
34. Harreither W., Trouillon R., Poulin P., Neri W., Ewing A. G., Safina G. Carbon

Nanotube Fiber Microelectrodes Show a Higher Resistance to Dopamine Fouling. *Anal.Chem.* 85, 7447-7453 (2013).