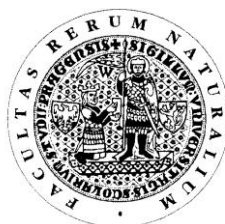


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Monika Klusáčková

**CHARAKTERIZACE ELEKTRODY MODIFIKOVANÉ
PYRIDINOPORFYRAZINÁTOVÝM FILMEM A JEJÍ VYUŽITÍ
V ELEKTROCHEMICKÉM SENZORU**

Characterization of electrode modified by
pyridineporphyrinate film and its utilization in
electrochemical sensor

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Školitel-konzultant: Ing. Pavel Janda, CSc.

Praha 2011

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Klíčová slova: vysoce orientovaný pyrolytický grafit, propylen, cyklická voltametrie, mikroskopie atomárních sil, reflexní spektroeletrochemie

Keywords: highly ordered pyrolytic graphite, propylene, cyclic voltammetry, atomic force microscopy, backscattering spectroscopy

Abstrakt

V diplomové práci jsou prezentovány výsledky studia reakce přenosu náboje na tenké vrstvě mediátoru, *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporpyrazinát kobaltu, deponovaného na povrchu elektrody tvořené základní rovinou vysoce orientovaného pyrolytického grafitu. Modifikovaná elektroda, která projevila elektrokatalytickou aktivitu k oxidaci propylenu, byla charakterizována elektrochemicky, spektroskopicky a mikroskopicky.

Abstract

In the diploma thesis the charge transfer reaction on thin layer *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporpyrazinocobalt mediator is studied. The mediator is deposited on electrode surface formed by basal plane of highly ordered pyrolytic graphite. The modified electrode, which displays electrocatalytic activity to oxidation of propylene, has been characterized by cyclic voltammetry, backscattering spectroscopy and atomic force microscopy.

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 v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 1. května 2011.

Poděkování

Ráda bych na tomto místě vyjádřila poděkování svým školitelům Ing. Pavlu Jandovi, CSc. a RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D. za poskytnutí a vedení mé diplomové práce, za jejich připomínky, cenné rady, pomoc a čas, který mi při měření a psaní věnovali.

Mé poděkování patří také Yu-Hong Tse (Department of Chemistry, York University, Toronto) za poskytnutý materiál, bez kterého by tato práce nebyla možná. Dále bych ráda poděkovala kolegům z laboratoře na ÚFCH JH AV ČR za jejich vstřícnost a ochotu mi kdykoli pomoci.

A stejně tak bych chtěla poděkovat svému příteli, rodině a přátelům, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia.

Obsah

	Seznam zkratk a symbolů	7
1	Cíl práce	8
2	Přehled a rozbor literatury	9
2.1	Vysoce orientovaný pyrolytický grafit	9
2.1.1	Příprava vysoce orientovaného pyrolytického grafitu	9
2.1.2	Struktura vysoce orientovaného pyrolytického grafitu	9
2.1.3	Vlastnosti vysoce orientovaného pyrolytického grafitu	10
2.1.4	Využití vysoce orientovaného pyrolytického grafitu	11
2.2	Ftalocyaninové deriváty	12
2.2.1	Struktura ftalocyaninů	12
2.2.2	Syntéza tetramethylovaných pyridinoporfyrinátů	13
2.2.3	Vlastnosti tetramethylovaných pyridinoporfyrinátů	14
2.2.4	Využití tetramethylovaných pyridinoporfyrinátů	16
2.3	Chemicky modifikované elektrody	18
2.3.1	Základní uspořádání chemicky modifikovaných elektrod	18
2.3.2	Způsoby modifikace elektrod	18
2.3.3	Využití chemicky modifikovaných elektrod	19
2.4	Metody stanovení propylenu	20
3	Experimentální část	21
3.1	Použité chemikálie	21
3.2	Použité přístroje	21
3.2.1	Cyklická voltametrie	21
3.2.2	Reflexní spektroelektrochemie	23
3.2.3	Mikroskopie atomárních sil	24
3.3	Modifikace povrchu elektrody	24
3.4	Zpracování naměřených dat	25

4	Výsledky a diskuse	26
4.1	Modifikace povrchu elektrody.....	26
4.1.1	Adsorpce tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinátu kobaltu.....	28
4.1.2	Elektrochemická depozice tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinátu kobaltu	31
4.2	Charakterizace modifikované elektrody	35
4.2.1	Nábojová reverzibilita reakce.....	35
4.2.2	Závislost faradaického proudu reakce na rychlosti vkládání potenciálu	36
4.2.3	Průběh depozice	37
4.2.4	Stabilita filmu	39
4.2.5	Nanomorfologie povrchu elektrody.....	41
4.2.6	Tloušťka filmu.....	44
4.3	Elektrokatalytické vlastnosti modifikované elektrody.....	46
5	Závěr	50
	Přehled citované literatury	52

Seznam zkratek a symbolů

<i>A</i>	absorbance	
AFM	mikroskopie atomárních sil (z angl. atomic force microscopy)	
<i>c</i>	molární koncentrace	[mol dm ⁻³]
CME	chemicky modifikovaná elektroda	
<i>d</i>	mezirovinná vzdálenost	[nm]
CoT-2,3-ppa	tetra-2,3-pyridinoporfyrazinát kobaltu	
CoT-3,4-ppa	tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu	
CoTmt-2,3-ppa	<i>N,N',N'',N'''</i> -tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporfyrazinát kobaltu	
CoTmt-3,4-ppa	<i>N,N',N'',N'''</i> -tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu	
CuTmt-3,4-ppa	<i>N,N',N'',N'''</i> -tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát mědi	
CV	cyklická voltametrie, cyklický voltamogram	
<i>E</i>	potenciál	[V]
<i>E</i> _{konst}	konstantní potenciál	[V]
<i>E</i> _{pa}	potenciál anodického píku	[V]
<i>E</i> _{pk}	potenciál katodického píku	[V]
HOPG	vysoce orientovaný pyrolytický grafit (z angl. highly ordered pyrolytic graphite)	
<i>I</i>	proud	[A]
<i>I</i> _{pa}	proud anodického píku	[A]
<i>I</i> _{pk}	proud katodického píku	[A]
<i>l</i>	tloušťka filmu	[nm]
<i>L</i> _a	šířka vrstvy roviny	[nm]
<i>L</i> _c	výška vrstvení	[nm]
LED	dioda emitující světlo (z angl. light emitting diode)	
<i>M</i>	molární hmotnost	[g mol ⁻¹]
<i>M</i>	kov	
<i>n</i>	počet cyklů	
<i>Q</i>	náboj	[C]
<i>Q</i> _{pa}	náboj vypočítaný z plochy anodického píku	[C]
<i>Q</i> _{pk}	náboj vypočítaný z plochy katodického píku	[C]
<i>R</i>	odpor	[Ω]
SAPG	tlakem žíhaný pyrolytický grafit (z angl. stress annealed pyrolytic graphite)	
SCE	nasycená kalomelová elektroda	
Tmtppa	tetrametylovaný tetrapyridinoporfyrazinát	

1 Cíl práce

Cílem předkládané diplomové práce je elektrochemicky, spektroskopicky a mikroskopicky charakterizovat základní rovinu vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) modifikovanou pyridinoporfyrinátovým filmem, doposud téměř nepopsanou v literatuře, s ohledem na využití v elektrochemickém senzoru. Reakce probíhající na povrchu modifikované elektrody jsou založeny na mechanismu přenosu náboje mezi aktivní složkou mediátoru, *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrinát kobaltu, a analytem v roztoku, kterým je v tomto případě zvolen propylen a který nebyl dosud použit k podobným účelům. Tato diplomová práce navazuje na předchozí studii [1].

2 Přehled a rozbor literatury

2.1 Vysoce orientovaný pyrolytický grafit

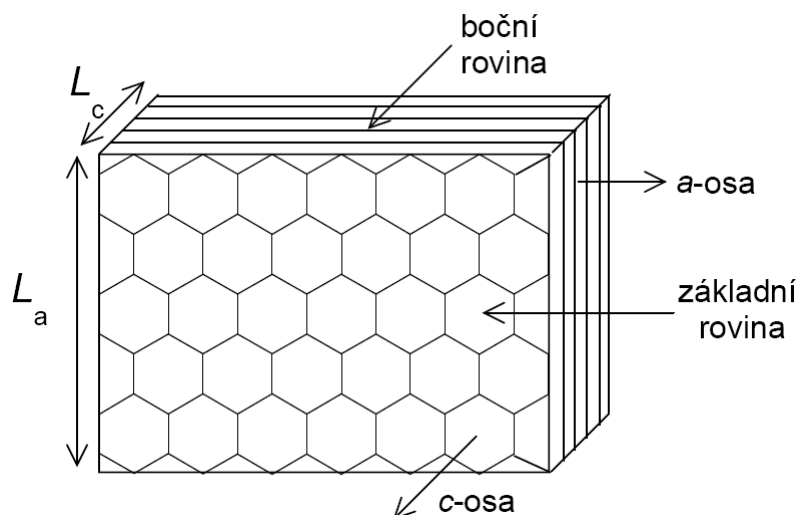
Vysoce orientovaný pyrolytický grafit (HOPG) patří mezi uhlíkové elektrodové materiály, které jsou široce využívány v elektroanalytické chemii [2, 3]. Jejich elektrochemické vlastnosti závisí na přípravě a historii jejich povrchu [4, 5]. Různé druhy uhlíkových materiálů se navzájem liší v adsorpci a kinetice přenosu elektronů [4]. Obecně však poskytují dobrou měrnou elektrickou vodivost, tepelnou a mechanickou stabilitu, široké potenciálové okno a v mnoha případech i elektrokatalytickou aktivitu [2].

2.1.1 Příprava vysoce orientovaného pyrolytického grafitu

Z pyrolytického grafitu, který vzniká vysokoteplotním rozkládáním plynných uhlovodíků, často acetylenu, se lisováním na jeho zahřátém povrchu za vysokého tlaku a teploty vyrábí vysoce orientovaný pyrolytický grafit [2, 6], který je proto v některých publikacích označován jako SAPG neboli pod tlakem žíhaný pyrolytický grafit [7–10]. Těmito procesy se zvýší uspořádanost struktury, dojde k rozsáhlému odstranění poruch přítomných na povrchu materiálu a HOPG získá charakter polokovu [4].

2.1.2 Struktura vysoce orientovaného pyrolytického grafitu

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit (obr. 2.1) je zvláštní druh grafitu podobný monokrystalu kovu, tvořený hexagonální strukturou s atomy uhlíku uspořádanými v sp^2 hybridizaci [3, 4, 6]. Spojení atomů uhlíku s délkou vazby 0,142 nm vytváří HOPG paralelně uspořádané vrstvy grafenu s mezirovinnou vzdáleností $d = 0,34$ nm [4, 6, 10]. Šířka vrstvy roviny, $L_a \geq 10^3$ nm, představuje průměrné číslo grafitových mikrokrystalů podél a -osy, které leží v rovině hexagonální mřížky. Výška vrstvení, $L_c \geq 10^4$ nm, je souvislá délka listu grafenu vrstveného ve směru kolmém k L_a [3, 4, 6]. Hodnoty těchto parametrů se získávají měřením rentgenové difrakce nebo Ramanovou spektroskopií [3, 6]. Nekrytý hexagonální povrch, který je kolmý k c -ose, se nazývá základní rovina, zatímco průřez povrchu rovnoběžný s c -osou boční rovina [3].



Obr. 2.1 Schéma struktury vysoce orientovaného pyrolytického grafitu
(L_a označuje souvislou délku podél roviny a -osy a L_c podél c -osy)

2.1.3 Vlastnosti vysoce orientovaného pyrolytického grafitu

Mezi boční a základní rovinou HOPG jsou značné rozdíly v povrchové morfologii, chemických, ale také fyzikálních a elektrochemických vlastnostech [6], které jsou vysoce anizotropní díky systému π elektronů [3]. Bylo zjištěno, že tyto odlišnosti způsobují poruchy na základní rovině a nikoliv funkční skupiny nebo chemické struktury na elektrodě [4, 11].

Základní rovina je poměrně křehký materiál a množství přítomných defektů závisí na přípravě a fyzickém zacházení [3, 4, 6]. Vyskytují se proměnlivě okolo 1–10 % a jejich množství je možné snížit, ale nikdy je nelze úplně odstranit [11]. Patří sem póry, trhliny a schody pozorovatelné mikroskopickými technikami jako skenovací tunelová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil a skenovací elektronová mikroskopie [4].

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit se vyznačuje vyšší tuhostí podél a -osy díky σ vazbě mezi atomy uhlíku a v této ose má i kovovou vodivost. Podél c -osy jej drží pohromadě slabé van der Waalsovy síly a má vodivostní charakter polokovu [3]. Boční rovina HOPG je charakterizována hrubým, zdrsňným povrchem, zatímco základní rovina je atomárně hladká [6].

Základní rovina HOPG je oproti boční charakterizována nízkou kapacitancí i nízkou rychlostí přenosu elektronů pro mnoho redoxních systémů. Mnohými studii bylo zjištěno, že důvodem je nízká hustota elektronových stavů a polokovový charakter [4, 12]. Její elektrochemická aktivita závisí na redoxním páru a historii povrchu [6, 13]. Adsorpce látek na povrchu elektrody je kvůli neúčasti permanentních dipólů, elektrostatických nábojů nebo nevyrovnaného mocenství relativně slabá [6, 11]. Avšak vyskytující se defekty zvyšují kapacitanci stejně jako zrychlují kinetiku přenosu elektronů a na těchto místech dochází přednostně k adsorpci látek [4, 12, 13].

2.1.4 Využití vysoce orientovaného pyrolytického grafitu

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit je často používán pro jeho podobnost s jinými uhlíkovými materiály, ale hlavně díky přesně definované struktuře, atomicky hladkému a snadno obnovitelnému povrchu [14], který lze získat sloupnutím vrchních grafenových listů lepící páskou nebo ostrou čepelí nože bez mikrostrukturálního poškození [3].

Nachází široké uplatnění v elektrochemických technikách pro studium rychlosti přenosu elektronů v mnoha procesech [12, 13]. Je vhodným substrátem pro mikroskopické techniky ke zjišťování morfologie a vodivosti deponovaných monovrstev či molekulárních filmů včetně Langmuir-Blodgettova filmu u ftalocyaninů [15] nebo trimeru porfyrinu zinku [16], k objasnění mechanismu elektrochemické interkalace iontů při práci *in situ* [17] a pro sledování nanobublin vytvořených na jeho hydrofobním povrchu [18]. Dále bylo zjištěno, že na povrchu HOPG dochází k odlišnému uspořádání molekulárních struktur ftalocyaninů oproti hydrofilním substrátům [19] a dopovaný atomy dusíku zvyšuje katalytickou aktivitu nanočástic platiny deponovaných na svém povrchu s využitím pro palivové články [10]. Byl použit pro sledování účinků elektrochemických vlastností záporných elektrod v lithiových bateriích [21], pro výzkum katalytických reakcí vodíku na nanočásticích platiny [20] a pro mnoho jiných aplikací.

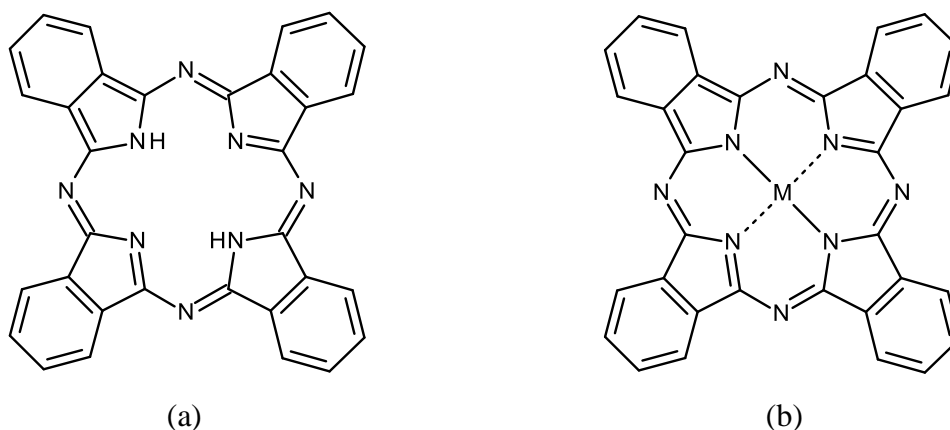
Právě sp^2 uhlík, díky kterému HOPG vytváří kovalentní vazby a umožňuje molekulovou adsorpci, poskytuje podklady pro vytvoření chemicky modifikovaných elektrod [4], čehož bylo využito v této diplomové práci.

2.2 Ftalocyaninové deriváty

Ftalocyaniny patří mezi syntetické sloučeniny [22], které byly v roce 1907 náhodně připraveny [24, 23] Braunem a Tcherniacem jako vedlejší produkt během průmyslové výroby *o*-kyanobenzamidu. Jejich strukturou se prostřednictvím rentgenové difrakce začal v roce 1929 zabývat Robertson. Na tento výzkum navázal v roce 1934 Linstead, který se svými kolegy publikoval celou řadu studií zaměřených na ftalocyaniny a metaloftalocyaniny. Od té doby byly ftalocyaniny syntetizované téměř se všemi kovovými ionty z periodické tabulky [22].

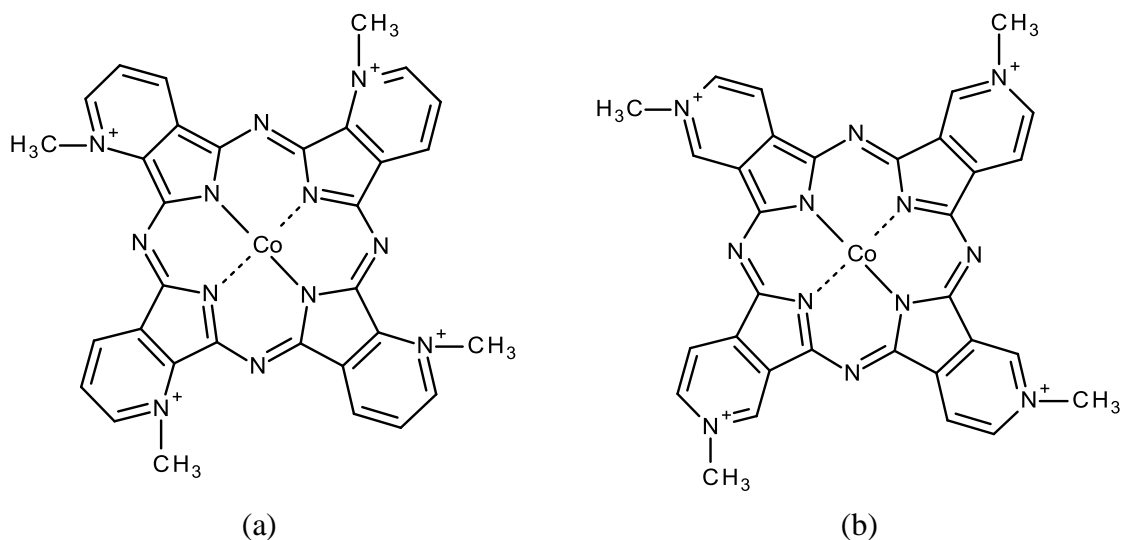
2.2.1 Struktura ftalocyaninů

Ftalocyaniny (obr. 2.2 a) jsou makrocyclické konjugované sloučeniny s osmnácti π elektrony, které mají uprostřed centrální dutiny dva volné atomy vodíku, které mohou být nahrazeny různými kovovými ionty a vytvářet tak metaloftalocyaniny (obr. 2.2 b) [23]. Kation kovu je uvnitř makrocyccklu vázán kovalentní vazbou mezi dvěma dusíky a dále koordinační vazbou prostřednictvím volných elektronových párů zbývajících dusíků [25]. Tyto makrocycckly mohou dále tvořit velké množství derivátů díky šestnácti volným atomům vodíku umístěným na čtyřech vnějších benzenových kruzích [23].



Obr. 2.2 Struktura (a) ftalocyaninu, (b) metaloftalocyaninu

Substitucí benzenových jader heterocykly pyridinu s methylovanými atomy dusíku vznikají N,N',N'',N''' -tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporfyrazináty syntetizované s kovy kobaltu (obr. 2.3 a) [26–28], mědi [26, 27, 29, 30], zinku [26, 31], niklu [26], cínu, germania a křemíku [32]. Obdobně jsou syntetizované N,N',N'',N''' -tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazináty s kovovými ionty kobaltu (obr. 2.3 b) [7, 28, 29, 33–39], mědi [29, 30, 40] a zinku [29, 39].



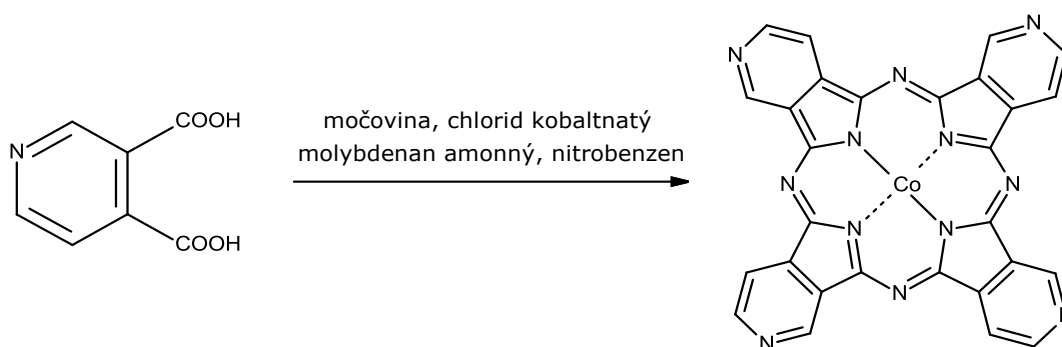
Obr. 2.3 Struktura (a) N,N',N'',N''' -tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporfyrazinát kobaltu, (b) N,N',N'',N''' -tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu

2.2.2 Syntéza tetramethylovaných pyridinoporfyrazinátů

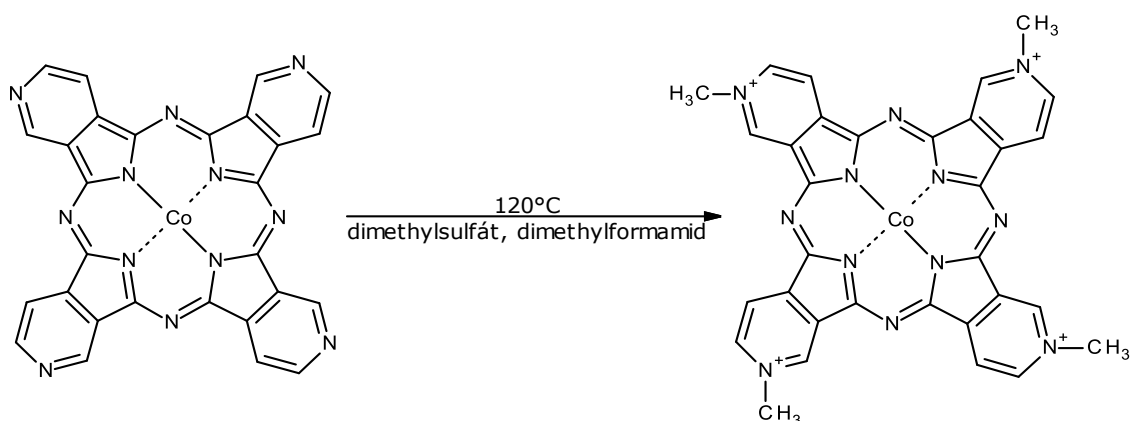
Ve vodě rozpustná sůl, N,N',N'',N''' -tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu (CoTmt-3,4-ppa), lze připravit dvěma po sobě následujícími procesy. V prvním kroku (obr. 2.4) je standardní metodou pro přípravu metaloftalocyaninů syntetizován tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu (CoT-3,4-ppa), jehož alkyací ve druhém kroku (obr. 2.5) vzniká výsledný produkt $\text{Co}(\text{Tmt-3,4-ppa})(\text{CH}_3\text{SO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [7, 27, 33].

Tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu se syntetizuje ze směsi močoviny, chloridu kobaltnatého a 3,4-pyridindikarboxylové kyseliny zahříváním po dobu 4 hodin [33] respektive 20 hodin [7] pod zpětným chladičem v nitrobenzenu za přítomnosti katalyzátoru molybdenanu amonného [7, 33]. Tento surový produkt je dále promýván zředěným roztokem hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové [7] nebo vodou a etanolem [33] a přečištěn extrakcí s acetonem, vodou [7] popřípadě rekrystalizací z koncentrované kyseliny chlorovodíkové [41]. Následuje methylace CoT-3,4-ppa s použitím dimethylsulfátu

v dimethylformamidu při 120 °C a postupná rekrystalizace z vody a z acetonu [7, 27, 33, 41]. *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporfyrizinát kobaltu (CoTmt-2,3-ppa) se syntetizuje obdobným způsobem, kde výchozí látkou je 2,3-pyridindikarboxylová kyselina [26, 27, 31] a methylace dusíkových atomů probíhá snadněji na CoT-3,4-ppa než na CoT-2,3-ppa [31].



Obr. 2.4 Schéma prvního kroku syntézy *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrizinát kobaltu



Obr. 2.5 Schéma druhého kroku syntézy *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrizinát kobaltu

2.2.3 Vlastnosti tetramethylovaných pyridinoporfyrizinátů

Tetramethylované pyridinoporfyriziny (Tmtppa) patří mezi heterocyklické deriváty častěji studovaných a známějších ftalocyaninů [34]. Právě přítomnost čtyř kladných nábojů lokalizovaných na aza skupinách elektronově deficitního pyridinu (obr. 2.3) ovlivňuje celou řadu jejich vlastností, kterými se do určité míry odlišují od ftalocyaninů. Mezi ně patří velmi dobrá rozpustnost ve vodě [27, 28, 32], ve které netvoří agregáty na rozdíl od

negativně nabitých tetrasulfonovaných ftalocyaninů [27, 28, 31, 32, 38]. Z toho důvodu nebylo pozorováno žádné odchýlení od Lambert Beerova zákona měřené pro CoTmt-3,4-ppa v koncentračním rozsahu od 1×10^{-7} do 8×10^{-4} mol dm^{-3} [28]. Náhlé shlukování molekul porfyrinu v roztoku bylo potvrzeno pouze při neúplné kvarterizaci vnějších dusíkových atomů za přítomnosti trialkylových sloučenin [31].

Stabilita těchto komplexů závisí na pH prostředí. Protože jejich vodné roztoky silně absorbují ve viditelné oblasti spektra, mohla být stabilita sledována spektrofotometrickou titrací, která odhalila jejich stálost v širokém rozsahu kyselých roztoků charakteristických výraznou sytě modrou barvou. S rostoucí hodnotou pH probíhala reverzibilní reakce doprovázená barevnou změnou na fialovou, ale již v mírně zásaditém prostředí došlo k rozkladu na vodu nerozpustný tmavě hnědý produkt [27]. Spektroskopická studie také přispěla ke zjištění vlivu pozice heterocyklického dusíku v molekule na výsledné absorpční spektrum. Neboť komplex CoTmt-3,4-ppa vykazuje Q pás s výraznějším píkem při 659 nm, zatímco CoTmt-2,3-ppa absorbuje při mnohem nižších vlnových délkách 622 nm [28].

Dalším důsledkem pozitivního náboje aza skupin je, že sloučeniny porfyrinu velmi snadno podléhají redukci, ale zato jsou obtížně oxidovatelné s vysokou odolností k řadě oxidovadel. Tento efekt lze vysvětlit asymetrickým zvýšením elektronové hustoty z centra makrocyklu směrem k pozitivně nabitým aza skupinám, což ztěžuje odstranění elektronu z kruhu a zvyšuje tak oxidační potenciál [42]. Pro redukované formy také platí, že se těžko rozpouští ve vodě i běžných organických rozpouštědlech [26]. Takže je-li CoTmt-3,4-ppa redukován na povrchu elektrody, odolává jakémukoli pH a zpětná desorpce do roztoku může nastat pouze za přítomnosti kyslíku, který pozvolna oxiduje redukováný komplex nebo tehdy, jeli elektroda ve velmi silné kyselině nebo zásadě polarizována pozitivněji než je přibližně hodnota potenciálu 1,00 V [34]. Dále byla objevena vyšší vodivost redukováných forem a to o dva až čtyři řády při 20 °C. Pro centrální ionty kobaltu, zinku, niklu a mědi dosahuje hodnot $8,8 \times 10^{-8}$ – $1,8 \times 10^{-5}$ S cm^{-1} , která byla přisouzena úhlu mezi dvěma makrocykly. Přičemž vyšší vodivosti dosahovaly redukováné komplexy mědi a niklu shodující se s jejich malou aktivační energií [26].

Tetrametylované pyridinoporfyriny mohou být redukovány elektrochemicky prostřednictvím adsorpce [28, 34–36] či elektrochemické depozice [33] nebo chemicky použitím vhodného dárce elektronů jakým může být např. askorbová kyselina [27, 37]. Rozsáhlou elektrochemickou studií [34] věnovanou filmu CoTmt-3,4-ppa deponovanému na povrchu elektrody se ukázalo, že jde o vícenásobný redox a jeho reakcí, které probíhají

na ligandu nebo na centrálním kovu, se účastní jeden nebo více elektronů. Procesy zahrnující redukci centrálního iontu jsou posunuty k více pozitivním potenciálům až o 0,5 V oproti ostatním nesubstituovaným ftalocyaninům opět kvůli pozitivnímu náboji a přesto si ponechávají rozmanitou elektrokatalytickou aktivitu. Pro CoTmt-3,4-ppa bylo při nízké hodnotě pH pozorováno pět reverzibilních píků, označených v literatuře I, II, III s jednoelektronovými procesy a dále IV, V souvisejícími s dvouelektronovými přechody. Následně bylo objasněno, že procesy uskutečňující se na centrálním kovu odpovídají píkům I, II, zatímco píky III, IV jsou důsledkem reakcí na ligandu. Výsledné vlny jsou zpravidla pH závislé a směrnice závislosti potenciálu na pH jsou publikované jako Pourbaixův diagram pro CoTmt-3,4-ppa [34] a CuTmt-3,4-ppa [40] s konkrétními redoxními daty.

Důležitou vlastností těchto komplexů je katalytická aktivita, která závisí na iontu přítomného centrálního kovu [28]. Pro centrální ionty kobaltu, niklu a mědi je v roztoku charakteristická první jednoelektronová redukce právě na centrálním kovu, zatímco v případě komplexu zinku byla sledována redukce na ligandu [26]. Výsledkem je, že sloučeniny s elektroaktivními centrálními ionty poskytují lepší katalytickou odpověď než komplexy u nichž jsou elektroaktivnější ligandy [28]. Avšak nejvyšší elektrokatalytickou aktivitu vykazují kobaltnaté či železnaté komplexy [37].

2.2.4 Využití tetramethylovaných pyridinoporfyrinů

Tetramethylované pyridinoporfyriny byly aktivně sledovány pro mnoho potenciálních aplikací, avšak široké uplatnění našly především v elektrochemických senzorech. Na povrchu elektrod jakými mohou být skelný uhlík [28, 40], pyrolytický grafit [34–36] nebo vysoce orientovaný pyrolytický grafit [7, 33, 37] ochotně vytváří elektricky vodivý film, který působí jako mediátor přenosu elektronů mezi elektrodou a analytem v roztoku [43]. Tyto sloučeniny jsou efektivními všestrannými elektrokatalyzátory a významně přispívají ke snížení přepětí mnoha elektrochemických reakcí. Lepších katalytických účinků však dosahují tehdy, pokud jsou imobilizovány na povrchu elektrod jako heterogenní katalyzátory než v homogenních reakcích v roztoku [28].

Elektrody modifikované tenkým filmem CoTmt-3,4-ppa byly použity pro potenciometrické stanovení koncentrace sulfidových a thiolových iontů v odpadních vodách v přítomnosti kyslíku. Při stabilním pH, teplotě a konstantní koncentraci kyslíku je

potenciál elektrody určen poměrem koncentrace oxidované $[\text{Co(II)Tmt-3,4-ppa(2+)}]^{4+}$ a redukované $[\text{Co(I)Tmt-3,4-ppa(2+)}]^{3+}$ formy komplexu, která je funkcí koncentrace analytu. Tato iontově selektivní elektroda ukázala rychlou a přesnou odezvu s detekčním rozsahem od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} mol dm^{-3} [7, 33]. Na podobném principu funguje potenciometrický senzor pro monitorování koncentrace askorbové kyseliny *in vivo*, vytvořený na uhlíkové mikroelektrodě. Tento senzor vyniká rychlou a stabilní potenciálovou odezvou v širokém rozsahu koncentrací od 1×10^{-6} do 1×10^{-2} mol dm^{-3} s detekčním limitem 1×10^{-7} mol dm^{-3} [37]. Rotační grafitová elektroda modifikovaná CoTmt-3,4-ppa byla studována pro redukci oxidu uhličitého ve vodném prostředí, který byl analyzován v koncentračním rozsahu od $3,2 \times 10^{-4}$ do 1×10^{-2} mol dm^{-3} se současnou detekcí vzniklého oxidu uhelnatého na platinovém disku [36]. Studie katalytické redukce dusitanů na amoniak ukázala nejvyšší katalytickou aktivitu u smíšeného komplexu CoTmt-3,4-ppa s tetrasulfonovaným ftalocyaninovým anionem, neboť byly získány větší proudy pro nižší koncentrace dusitanů v rozsahu od 1×10^{-10} do 7×10^{-9} mol dm^{-3} oproti samostatným komplexům a dále vyšší proudovou účinnost projevil CoTmt-2,3-ppa oproti CoTmt-3,4-ppa [28]. Procesy zahrnující přenos více elektronů byly sledovány u čtyřelektronové oxidace hydrazinu a dvouelektronové hydroxylaminu, kde větší elektrokatalytické proudy byly pozorované při vyšším pH [35].

Komplexy obsahující ionty germania, cínu, křemíku a zinku jsou schopny vytvářet radikály po ozáření viditelným světlem a proto byly studovány jako možné fotosenzibilizující látky pro fotodynamickou léčbu rakoviny zahrnující 2,3- i 3,4-izomery tetramethylovaných pyridinoporfyrasinátů [32]. Pro podobné účely byly vyšetřovány interakce měďnatých, kobaltnatých a zinečnatých komplexů s lidským sérovým albuminem [29] nebo iontové interakce s deoxyribonukleovou kyselinou telecího brzlíku [30, 39]. Bylo ověřeno, že vlivem bazických dusíků ve vnějším kruhu přispívají i k fotodynamické inaktivaci bakterií [31]. Fotoredoxní reakce zinečnatého tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporfyrasinátu byly studovány pro případné ukládání sluneční energie, která se nakonec ukázala jako velmi málo efektivní z důvodu velmi krátké doby života π radikálového anionu důsledkem jeho rychlé disproportionace [42].

2.3 Chemicky modifikované elektrody

Po mnoho let byly studovány procesy chemické modifikace povrchu elektrod, které zahrnovaly adsorpci látek přítomných v roztoku. Zájem o záměrnou a kontrolovanou chemickou modifikaci nastal až v letech 1970 [44] a o pět let později zavedl Murray se svými kolegy název chemicky modifikované elektrody (CME), které měly na svém povrchu vázané nepohyblivé molekuly [45]. Původně byly elektrody povrchově upraveny adsorpci nebo kovalentním navázáním určitých organických molekul [44, 45]. Teprve později přišly na řadu polymerními filmy a anorganické vrstvy [44].

2.3.1 Základní uspořádání chemicky modifikovaných elektrod

Základem CME je vodivý nebo polovodivý materiál pokrytý tenkou vrstvou chemického modifikátoru tvořeného molekulami, ionty nebo polymery [46]. Jako vodiče jsou vhodné elektrody s dobrou mechanickou a chemickou stabilitou na bázi kovů jako jsou platina, zlato nebo uhlík a polovodiče jako oxid ciničitý. Důležitým substrátem je i HOPG díky svému extrémně hladkému, relativně inertnímu povrchu a možnostmi obnovy povrchu odlupováním grafénových listů. Podobně jsou používány krystaly kovu a kovové filmy napařené na slídě nebo na skle. Tyto materiály lze před vlastní modifikací snadno obnovit leštěním, zahřevem (anelací) chemickými nebo elektrochemickými postupy [44].

Modifikovaná elektroda na mezifázi zprostředkovává přenos náboje nebo potenciálový rozdíl a tím udává chemické, elektrochemické, elektrické, transportní anebo optické vlastnosti daného filmu [46].

2.3.2 Způsoby modifikace elektrod

Modifikace povrchu elektrod je možné provádět různými technikami, které se liší pracností a spolehlivostí [5]. Na povrch elektrody mohou být nanášeny monovrstvy, multivrstvy, polymery, anorganické filmy i biologické materiály [44].

Jednoduché vrstvy se na aktivní ploše elektrody vytvářejí ireverzibilní adsorpcí a kovalentním vazbou, pro kterou je důležitý vhodný výběr funkční skupiny modifikátoru [5, 44]. Dalšími způsoby pro vytváření uspořádané tenké vrstvy organických molekul jsou filmy vytvořené Langmuir-Blodgettovou technikou [19].

Polymerní film na povrchu elektrody vzniká ponořením do polymerního roztoku, nanesením tohoto roztoku na elektrodu, namočením elektrody s následným odstředěním, elektrolytickým pokovováním, kovalentním připojením přes reaktivní skupiny a nebo elektropolymerizací v přítomnosti rozpuštěného monomeru. Jedná se pak o tepelnou, elektrochemickou, fotochemickou polymeraci nebo polymeraci plasmou. Možné jsou i modifikace samouspořádanými filmy ve formě nanotrubiček a nanočástic. Existují filmy, které umožňují prekoncentraci analytu a nebo znemožňují přístup interferující látky k povrchu elektrody [5, 44].

Silná a někdy ireverzibilní adsorpce látky na povrch elektrody často změni elektrochemické chování na elektrodě nebo může změnit rychlost přenosu elektronů na povrchu elektrody [44]. Avšak záměrnou modifikací elektrod lze docílit zvýšení citlivosti a selektivity stanovení či zrychlení elektrodového děje [5, 47]. Usnadní se přístup či akumulace látky na elektrodu nebo se v opačném případě zamezí jejímu vstupu, čímž se zabrání případnému zablokování jejího povrchu interferujícími látkami [5].

2.3.3 Využití chemicky modifikovaných elektrod

Povrchovou úpravou vznikají elektrody s novými a zajímavými vlastnostmi a relativně širokým spektrem použitelnosti [2, 44].

Elektrody modifikované různými deriváty ftalocyaninů byly úspěšně použity pro snižování přepětí mnoha reakcí [33, 47, 48]. Jsou velice slibnými kandidáty katalyzátorů pro palivové články díky jejich dobré elektrokatalytické schopnosti redukce kyslíku, elektrické vodivosti a nízké ceně [49–52]. Jejich polovodičový charakter, senzibilizující vlastnosti s vysokým absorpčním koeficientem, chemická stálost a dobrá kompatibilita s oxidem zinečnatým byla využita k přípravě fotokatod pro solární články [53]. Studovány byly ve formě aktivních tenkých vrstev v tranzistorech řízených polem pro možné aplikace LED diod pro displeje a senzory [23, 54].

Velkou skupinu CME s deriváty ftalocyaninů tvoří elektrody s elektrokatalytickou aktivitou k velkému množství reakcí včetně detekce askorbové kyseliny [55], kyanidů [56], šťavelové kyseliny a α -keto kyselin [57]. Dále jsou aktivní k redukcí molekulového kyslíku [9, 58–60], peroxidu vodíku [60], oxidu dusného [61] stejně jako k oxidaci glukosy [62, 63], sulfidů [64] a dalších organických sloučenin obsahující síru jako cystein [48, 65], glutathion [48, 65] a 2-merkptoethanol [64, 65].

2.4 Metody stanovení propylenu

Propylen je důležitou organickou látkou, neboť jeho částečnou oxidací vznikají meziprodukty významné pro petrochemický průmysl jako akrolein, akrylová kyselina, akrylonitril, propylenoxid, isopropanol a další [66, 67]. Propylen je ovšem také považován za typickou látku znečišťující ovzduší kvůli silné fotochemické reaktivitě vedoucí k fotochemickému smogu s dopady na životním prostředí a ekosystém. Do okolí se dostává převážně spalováním organické hmoty, tj. i výfuky motorových vozidel. Proto je výzvou rozvoj senzorů pro monitorování a kontrolu emise plynů, které požadují vysoce citlivé, spolehlivé plynové senzory schopné sledovat nejen oxidy dusíku a uhlíku ale také lehké nasycené a nenasycené uhlovodíky a to často za vysoké teploty a v drsných podmínkách okolí nad 600 °C. Primárním cílem výzkumu těchto senzorů je zvýšení selektivity, citlivosti, chemické i mechanické stability a měření v podmínkách *in situ* [68–71].

Vzhledem k vysoké citlivosti k propylenu, snadné přípravě a manipulaci ukazují vynikající vlastnosti senzory založené na yttriem stabilizovaném oxid zirkoničitý vyvíjené s různými typy snímacích elektrod. Tyto snímací elektrody zahrnující kovy jako čisté zlato a jeho koloidní roztoky [69], dále platinu, která spolu se zlatem vytváří miniaturní planární dvouprostorově oddělené elektrody v amperometrickém [73] nebo potenciometrickém [74] uspořádání. Dále oxidy kovů stabilních při pracovní teplotě 600 °C jako oxid kademnatý [71], oxid zinečnatý v impedančním [75] nebo amperometrickém módu [76], oxid nikelnatý nebo smíšené oxidy niklu a zlata [68], oxid ciničitý nebo jako směs se zinkem [77]. Při 700 °C ukázal stabilitu i oxid niobičný v potenciometrickém uspořádání [70] a při teplotě 900 °C oxid inditý v impedančním módu [78]. Zařízení jako Schottkyovy diody, které jsou výhodné kvůli jednoduchému elektrickému obvodu na principu Pt/WO₃/SiC prezentují plyný senzor pro propylen a současně vodík s rozdílem potenciálů 1 V při provozní teplotě 300 až 700 °C [79]. Dále byl vyvinut senzor založený na oxidu titaničitém s nanočásticemi stříbra s neobvyklou fotoindukovanou adsorpcí a desorpcí propylenu pod ozářením viditelným světlem [80] a infračervený senzor pro detekci uhlovodíků používaný v širokém okruhu průmyslových aplikací [81].

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Studovanou látkou v této práci je ve vodě rozpustná sůl komplexu $\text{Co(II)Tmtppa}(\text{CH}_3\text{SO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ s molární hmotností $1116,8 \text{ g mol}^{-1}$ (dále uvedená jako CoTmt-3,4-ppa) syntetizovaná a přečištěná na York University v Torontu shodně podle metody uvedené v literatuře [33]. Rozpuštěním odváženého množství CoTmt-3,4-ppa v roztoku $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a $\text{pH} = 4,3$ byl připraven zásobní roztok porfyrzinu o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Dále byl připraven roztok elektrolytu $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, Německo, čistota p.a.) o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a $\text{pH} = 4,3$ rozpuštěním odváženého množství této látky v destilované vodě. V případě potřeby bylo výsledné pH upraveno pomocí roztoku hydroxidu sodného (Lachema, ČR, čistota p.a.) a roztoku kyseliny fosforečné (Lachema, ČR, čistota p.a.) o koncentracích $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Plyny použité v této práci zahrnovaly argon (Messer, ČR, čistota 99,99 %) k míchání a k odstranění kyslíku z roztoku a propylen (Linde, ČR, čistota 99,99 %), který byl použit jako modelový analyt.

K přípravě roztoků byla použita destilovaná voda, která byla připravená na zařízení MilliQ (Millipore). Měření pH bylo prováděno pH-metrem typu 3510 (Jenway) s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Všechny připravené roztoky byly uchovány ve skle a ponechány na temném místě při laboratorní teplotě.

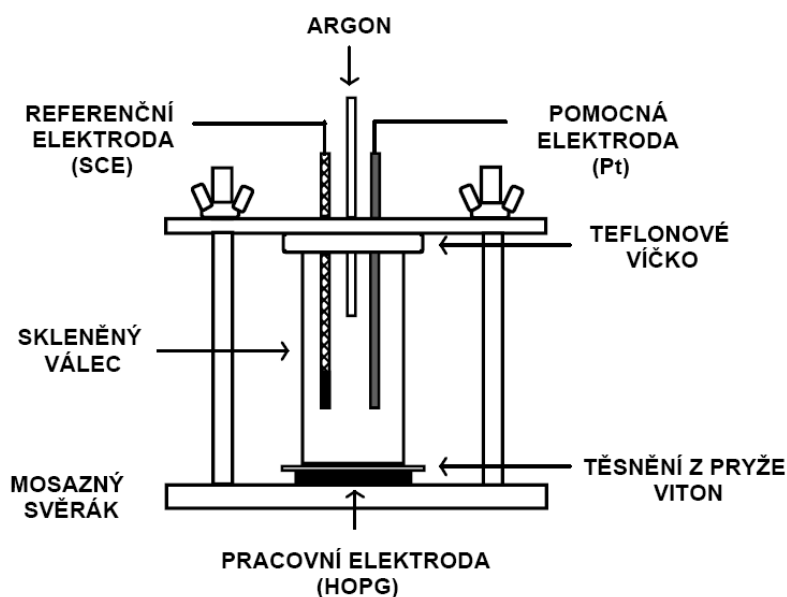
3.2 Použité přístroje

3.2.1 Cyklická voltametrie

Všechna voltametrická měření byla prováděna na potenciostatu/galvanostatu typu Wenking POS 2 (Bank Elektronik, Německo). Pro studium elektrochemického chování porfyrzinu bylo využito nové uspořádání elektrochemické cely, která byla realizována

v klasickém tříelektrodovém systému [82]. Elektrochemická cela (obr. 3.1) byla složena z mosazného svěráku, skleněného válce o výšce 34 mm s vnitřním průměrem 7 mm, těsnění z pryže Viton s otvorem o průměru 4 mm a teflonového víčka s vnitřním průměrem 7 mm. Na střed dna svěráku byla vkládána pracovní elektroda, kterou představovala bazální rovina vysoce orientovaného pyrolytického grafitu 12 mm × 12 mm × 2 mm (HOPG ZYB Grade, Structure Probe, USA). Na HOPG byla vložena těsnicí podložka (Viton) s kruhovým výřezem a nasazen skleněný válec s teflonovým víčkem opatřeným třemi otvory o průměru 2 mm. Po osovém vycentrování byla cela horním dílem zatěsněna do svěráku. Jednotlivé otvory ve víčku sloužily ke vkládání referenční nasycené kalomelové mikroelektrody (SCE), platinového drátku zataveného ve skleněné kapiláře jakožto pomocné mikroelektrody a posledním otvorem byl přiváděn skleněnou kapilárou argon. Z důvodu odstranění kyslíku byl roztok před každým měřením probubláván argonem po dobu 10 minut a v průběhu měření byl argon zaváděn nad hladinu roztoku.

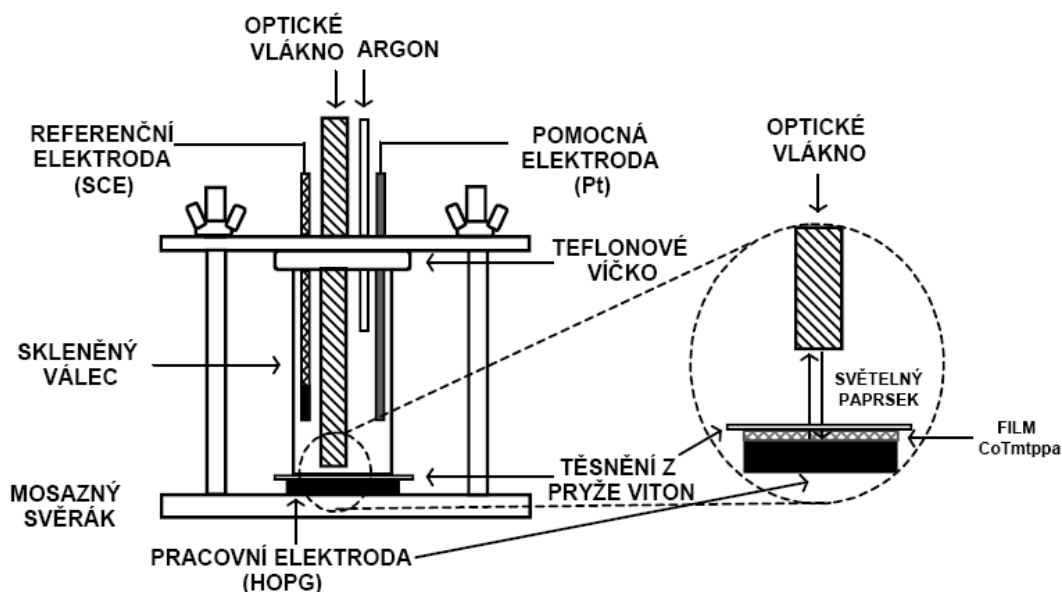
Po každém měření byly skleněný válec, těsnění z pryže Viton, teflonové víčko a pomocná elektroda opláchnuty acetonem a destilovanou vodou. Nasycená kalomelová mikroelektroda byla omyta pouze destilovanou vodou. Povrch HOPG elektrody byl očištěn sloupnutím povrchových vrstev elektrody za použití lepicí pásky (Scotch Tape). Naměřená data byla průběžně sbírána a zpracována programem CPC-DA verze 4.1 (Bank Elektronik, Německo).



Obr. 3.1 Nákres základního uspořádání elektrochemické cely

3.2.2 Reflexní spektroelektrochemie

K měření absorpčních spekter bylo použito optické vlákno Fiber Optic SD 1000 (Ocean Optics, Nový Zéland), jako zdroj sloužila halogenová lampička Fiber-Lite PL-800 (Dolan-Jenner, USA). Spektra v rozsahu vlnových délek 400–800 nm byla měřena odrazem od povrchu HOPG elektrody v spektroelektrochemické cele v průběhu cyklické voltametrie. Spektroelektrochemická cela (obr. 3.2) byla konstruována úpravou elektrochemické cely, do které bylo zavedeno optické vlákno a jeho poloha byla stabilizována vůči pracovní elektrodě. Světelný paprsek procházel vrstvou deponovaného filmu CoTmt-3,4-ppa, ve kterém byl částečně adsorbován a částečně pronikl na povrch HOPG elektrody, kde došlo k jeho odrazu, jak je detailně znázorněno na obr. 3.2. Naměřená spektra byla zpracována řídicím softwarem OOI Base Operating 1.52 (Ocean Optics, Nový Zéland).



Obr. 3.2 Nákres základního uspořádání spektroelektrochemické cely

3.2.3 Mikroskopie atomárních sil

Povrch HOPG elektrody byl studován *ex situ* mikroskopem atomárních sil (AFM) typu Multimode Nanoscope IIIa (Veeco, USA) v kontaktním a semikontaktním (tapping) režimu. Povrch elektrody byl snímán křemíkovým pyramidálním hrotem typu OTESPA (Brucker, USA), který osciloval na rezonanční frekvenci přibližně 300 kHz a skenování povrchu probíhalo frekvencí 0,5, 1,0 a 2,0 Hz. Povrch elektrody byl analyzován komerčním programem Nanoscope III (Veeco, USA) a vyhodnocen offline obrazovým softwarem Nanoscope (Reference Manual, verze 5.12r5 (Veeco, USA)).

3.3 Modifikace povrchu elektrody

Modifikace povrchu HOPG elektrody zahrnovala adsorpci a elektrochemickou depozici CoTmt-3,4-ppa přítomné ve vodném roztoku jako Co(II)Tmt-3,4-ppa, která přechází na nerozpustný vodivý film Co(I)Tmt-3,4-ppa vyloučený na povrchu elektrody.

První použitou metodou deponování porfyrazinu byla adsorpce, která probíhala následovně:

- 1) na povrch pracovní elektrody byla nanášena kapka vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ nebo $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Adsorpce probíhala po dobu 30 nebo 60 minut na vzduchu. Přebytečný roztok byl z povrchu elektrody odstraněn sfouknutím argonem a omyt roztokem elektrolytu.
- 2) do elektrochemické cely byl odpipetován vodný roztok elektrolytu, nasycen argonem a byl přidán definovaný objem CoTmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, tak aby celková koncentrace v cele odpovídala $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nebo $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Adsorpce probíhala po dobu 30 nebo 60 minut v argonové atmosféře. Poté byla cela vymyta roztokem elektrolytu.

Druhou metodou modifikace elektrody byla elektrochemická depozice, kdy do elektrochemické cely byl odpipetován vodný roztok dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a $\text{pH} = 4,3$, nasycen argonem a přidán definovaný objem CoTmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, tak aby celková koncentrace v cele odpovídala $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ nebo $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Následně byla elektrochemická depozice uskutečněna dvěma možnými způsoby:

- 1) byla provedena cyklická voltametrie v rozsahu od $-0,8$ do $-0,1 \text{ V}$ (proti SCE) při zvolené rychlosti vkládání potenciálu a po vybranou dobu.
- 2) byla provedena cyklická voltametrie za zvoleného konstantního potenciálu (proti SCE) po dobu 5 minut.

Po každém kroku modifikace elektrody byla elektrochemická cely vypláchnuta vodným roztokem dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a $\text{pH} = 4,3$, ze kterého byl předtím odstraněn kyslík. Následně proběhlo měření v čistém roztoku elektrolytu a byl porovnáván poslední voltamogram depozici CoTmt-3,4-ppa s prvním v čistém elektrolytu.

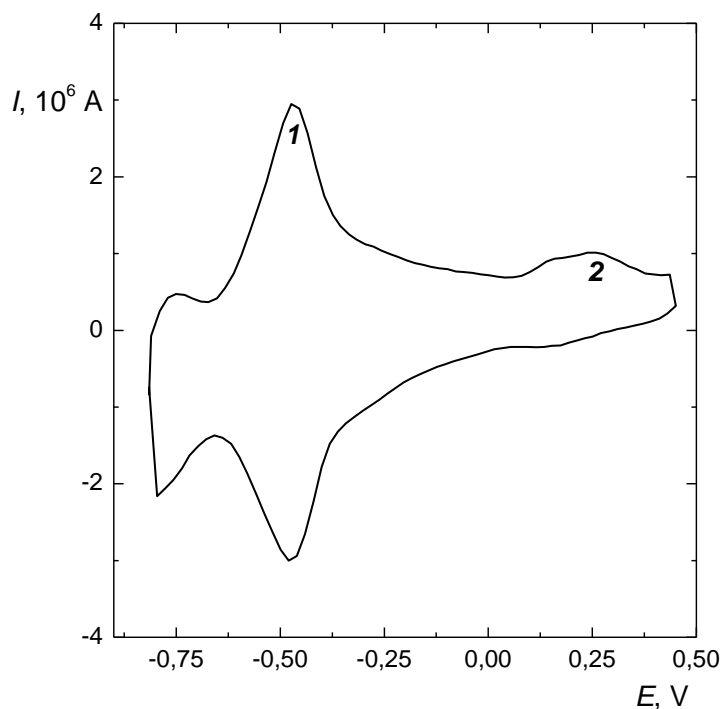
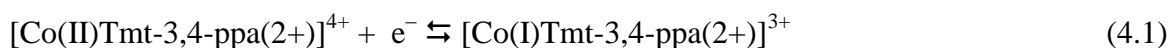
3.4 Zpracování naměřených dat

Naměřená data byla vyhodnocena v softwarovém programu Origin 6.1 (Microcal) a získány hodnoty základních parametrů elektrochemické reakce jako je proud, potenciál a náboj. Jako výsledky byly brány jejich mediány. Dále byl použit Microsoft Excel 2000 (Microsoft), ve kterém byly prováděny výpočty. Tam, kde to bylo potřeba, byla data zpracována obvyklými statistickými postupy [83].

4 Výsledky a diskuse

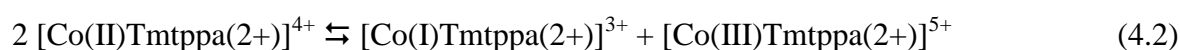
4.1 Modifikace povrchu elektrody

Cyklický voltamogram na obr. 4.1 zobrazuje elektrochemickou depozici CoTmt-3,4-ppa z vodného roztoku o koncentraci 1×10^{-4} mol dm^{-3} opakovaným vkládáním potenciálu v rozsahu od $-0,8$ do $0,5$ V. Pík při potenciálu $0,250$ V odpovídá první jednoelektronové redukci centrálního kovu ve vodě rozpustné oxidované formy Co(II)Tmt-3,4-ppa na nerozpustný vodivý film Co(I)Tmt-3,4-ppa podobně pozorované v pracích [33, 34, 37] podle rovnice

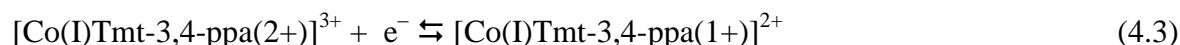


Obr. 4.1 Cyklický voltamogram elektrochemické depozice CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} , pH = 4,3, $\nu = 0,1$ V s^{-1} , HOPG, SCE, Pt, Ar). Píky (1) elektrochemická detekce, (2) modifikace povrchu elektrody.

Je-li oxidační stav centrálního kovu (II) a ligandu (2+), je celkový náboj molekuly 4+ jak je uvedeno v horním indexu za hranatou závorkou. Z Pourbaixova diagramu zpracovaném v literatuře [34] vyplývá, že pík při potenciálu 0,250 V nezávisí na pH a proto je hodnota potenciálu 0,250 V odečtená z obr. 4.1 v dobré shodě s literaturou [33] měřené na HOPG elektrodě proti SCE při jiných podmínkách depozice. Výsledkem modifikace elektrody adsorpce z roztoku je rovněž vytvoření elektrochemicky vodivé vrstvy Co(I)Tmt-3,4-ppa na povrchu elektrody. Přesný mechanismus adsorpce však není doposud zcela objasněn a proto se v literatuře [34, 40] zavádí termín spontánní jednoelektronová redukce na elektronově bohatých površích grafitových elektrod. Stejně tak by se dala předpokládat doposud neuvažovaná disproportionace podle následující rovnice



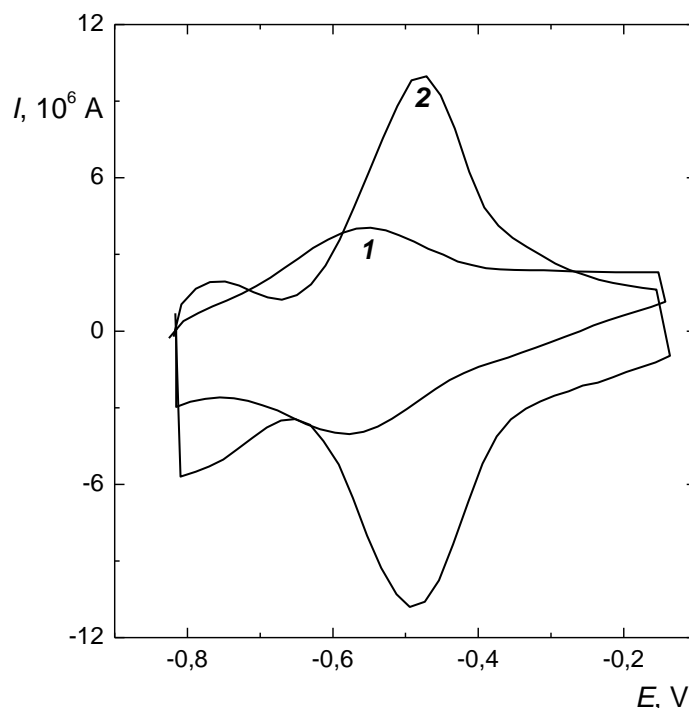
Protože je pík při potenciálu 0,250 V částečně překrýván píkem při 0,150 V, bylo studium elektrochemických vlastností modifikovaného povrchu zaměřeno na detekci píku při potenciálu – 0,470 V, který se vztahuje k jednoelektronové redukci na ligandu vázaného na jednomocný kobalt podle rovnice



Pár tohoto píku je pH závislý a z Pourbaixova diagramu [34] vyplývá, že s rostoucí hodnotou pH dochází k posunu potenciálu směrem k negativnějším hodnotám se směrnici – 0,073 V připadající na jednotku pH. Proto je hodnota – 0,470 V v dobrém souladu s prací [33], která uvádí – 0,440 V při pH = 4,0 měřené rovněž elektrochemickou depozicí na HOPG elektrodě proti SCE.

4.1.1 Adsorpce tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinátu kobaltu

Adsorpce CoTmt-3,4-ppa na povrch HOPG elektrody sloužila pro srovnání s elektrochemickou depozicí a ke zjištění možného vlivu vzdušného kyslíku na průběh depozice. Na obr. 4.2 jsou znázorněny cyklické voltamogramy po hodině adsorpce vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa o koncentraci 1×10^{-4} mol dm^{-3} uskutečňující se na vzduchu nebo v argonové atmosféře následně měřené ve vodném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci 0,1 mol dm^{-3} . Adsorpce v přítomnosti vzdušného kyslíku je charakterizována hodnotou katodického píku při $-0,569$ V, zatímco v argonu při $-0,485$ V. Posun těchto potenciálů může být vysvětlen vzájemným působením kyslíku a CoTmt-3,4-ppa, který má schopnost vázat až dvě molekuly jako axiální ligandy. Samotný komplex na elektrodě se pak vyznačuje jinou hodnotou potenciálu ($-0,485$ V) než komplex s kyslíkem vázaný na povrchu elektrody ($-0,569$ V). Přehled parametrů z cyklických voltamogramů včetně nábojů, představující ekvivalentní množství vyloučeného mediátoru na elektrodovém povrchu, které jsou vyhodnocené integrací plochy píku ze závislosti proudu na čase, shrnuje tabulka 4.1. Z tabulky 4.1 jsou patrné téměř trojnásobně nižší množství imobilizovaného mediátoru při adsorpci na vzduchu oproti v argonu. Pokles může být způsoben zablokováním obou axiálních míst makrocycly dvěma kyslíky najednou, takže se nemůže paralelně orientovat svými pozitivními náboji k elektronově bohatému grafitovému povrchu a nedochází k jeho imobilizaci na elektrodu. Podobně bylo popsáno pro axiální ligand hydroxidové skupiny [34].



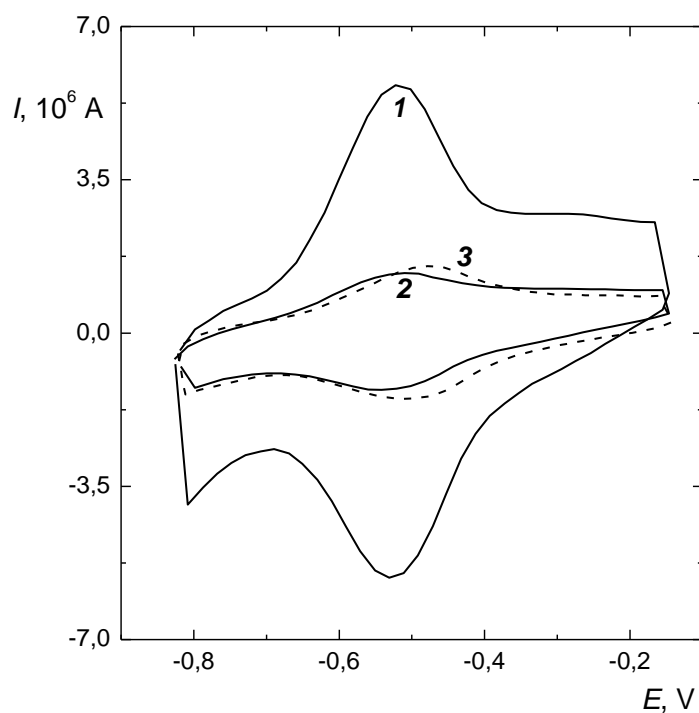
Obr. 4.2 Cyklické voltamogramy HOPG elektrody modifikované filmem CoTmt-3,4-ppa adsorpcí z roztoku ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, po dobu 60 min) (1) na vzduchu, (2) v argonu. Voltametrie elektrody měřena v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$), $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar.

Tab 4.1 Hodnoty parametrů (E , I , Q) cyklických voltamogramů adsorpce CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, 60 min)

prostředí	E_{pa} , V	E_{pk} , V	I_{pa} , 10^6 A	I_{pk} , 10^6 A	Q_{pa} , 10^6 C	Q_{pk} , 10^6 C
vzduch	-0,566	-0,569	2,97	2,77	3,78	3,69
argon	-0,479	-0,485	8,58	8,08	11,24	10,68

Na obr. 4.3 jsou cyklické voltamogramy modifikované HOPG elektrody adsorpce CoTmt-3,4-ppa prováděné v argonové atmosféře. Elektroda byla před každou adsorpcí pyridinoporfyrazinátu z vodného roztoku o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ vystavena po dobu deseti minut konstantnímu potenciálu $-0,8 \text{ V}$, 0 V a $0,8 \text{ V}$ ve vodném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, ze kterého byl kyslík rovněž odstraněn argonem. Parametry těchto cyklických voltamogramů s odpovídajícími náboji jsou v tabulce 4.2. Porovnáním naneseného množství mediátoru na elektrodovém povrchu u adsorpce s předúpravou jejího povrchu vloženým potenciálem a bez ní dokazuje, že aplikace jakékoli hodnoty potenciálů před vlastní modifikací snižuje množství látky

imobilizované na elektrodě, což patrně odráží změny odehrávající se na základní rovině HOPG. Čím pozitivnější je hodnota vloženého potenciálu před adsorpcí, tím je množství adsorpcí deponované látky nižší. Posun potenciálů lze přičíst interakci mediátoru již deponovaného na elektrodě s molekulami zbytkového kyslíku, které mohou obsazovat povrch elektrody a ovlivnit kinetiku přenosu náboje.



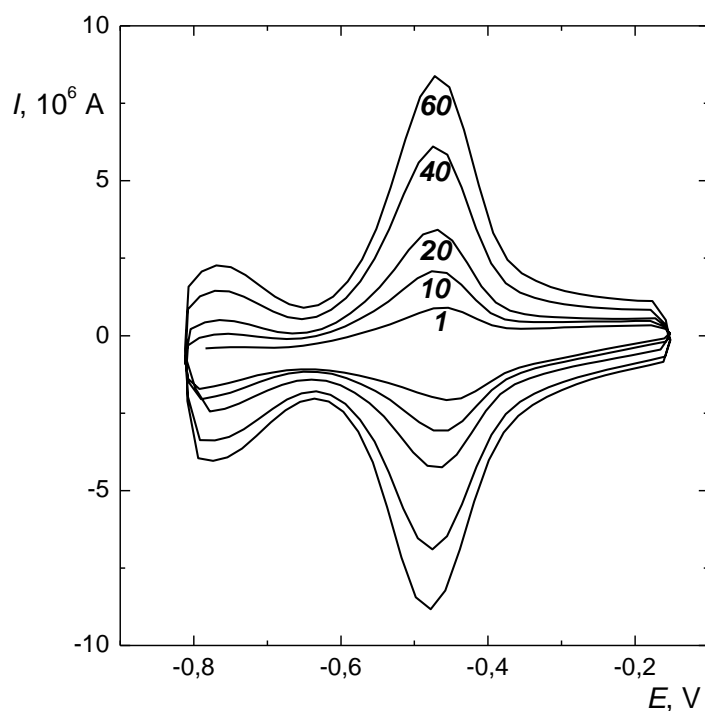
Obr. 4.3 Cyklické voltamogramy adsorpce CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, Ar, doba adsorpce 60 min) na HOPG elektrodě předupravené vložením potenciálu po dobu 10 min na hodnotě (1) $-0,8 \text{ V}$, (2) $0,8 \text{ V}$, (3) 0 V . Měřeno v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3), $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar.

Tab 4.2 Hodnoty parametrů (E , I , Q) cyklických voltamogramů adsorpce CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3) s předupravenou HOPG elektrodou podle obr. 4.3

E_{konst} V	E_{pa} V	E_{pk} V	I_{pa} 10^6 A	I_{pk} 10^6 A	Q_{pa} 10^6 C	Q_{pk} 10^6 C
-0,8	-0,520	-0,523	3,57	3,39	4,96	5,01
0,8	-0,529	-0,527	0,65	0,61	0,90	0,92
0	-0,489	-0,499	1,47	1,45	2,14	2,05

4.1.2 Elektrochemická depozice tetramethyl-tetra-3,4-pyridino-porfyrinátu kobaltu

Dalším způsobem modifikace HOPG byla elektrochemická depozice CoTmt-3,4-ppa, při potenciálu negativně od hodnoty 0,250 V. Elektrochemická depozice probíhala ve vodném roztoku Co(II)Tmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ve zvoleném rozsahu potenciálů nebo při konstantním potenciálu. Opakovaným vkládáním potenciálů v rozsahu $-0,8$ až $-0,1$ V mělo za následek nárůst proudů píků při $-0,470$ V se vzrůstajícím počtem cyklů (obr. 4.4). Výsledkem je postupné vytváření elektrochemicky aktivního vodivého filmu Co(I)Tmt-3,4-ppa na povrchu HOPG elektrody. Hodnoty parametrů z cyklických voltamogramů shrnuje tabulka 4.3.



Obr. 4.4 Cyklické voltamogramy elektrochemické depozice CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar). Jednotlivá čísla odpovídají počtu cyklů při depozici.

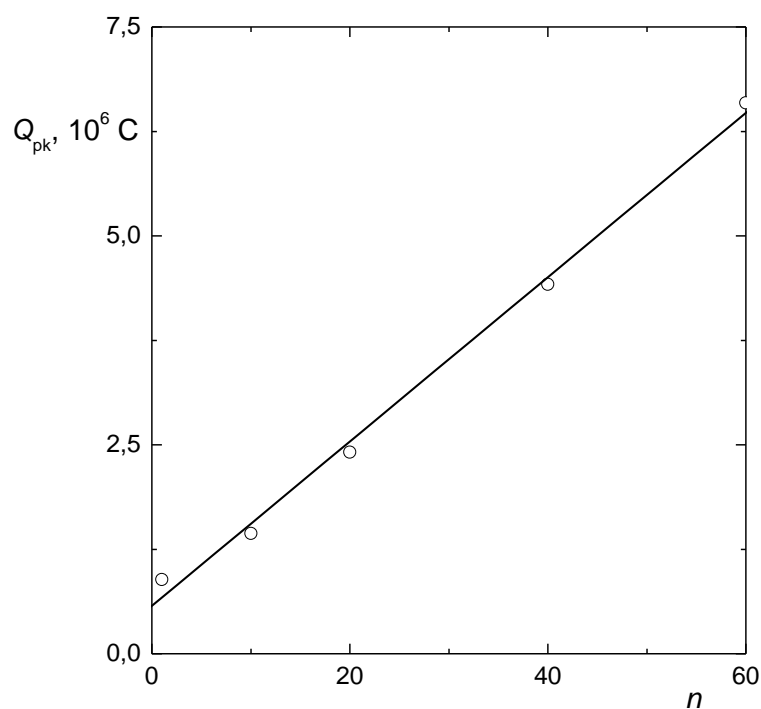
Tab 4.3 Hodnoty parametrů (E , I , Q) cyklických voltamogramů elektrochemické depozice filmu CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar)

cyklus	E_{pa} V	E_{pk} V	I_{pa} 10^6 A	I_{pk} 10^6 A	Q_{pa} 10^6 C	Q_{pk} 10^6 C
1	-0,458	-0,454	0,91	1,06	0,86	0,89
10	-0,468	-0,465	1,95	2,12	1,36	1,44
20	-0,470	-0,470	3,16	3,19	2,48	2,41
40	-0,472	-0,476	5,50	5,47	4,49	4,42
60	-0,468	-0,478	7,37	7,29	6,68	6,59

Vynesením náboje katodického píku (tab. 4.3) na počtu cyklů n byla získána lineární závislost, ze které vyplývá stejnoměrné vylučování CoTmt-3,4-ppa po celý průběh elektrochemické depozice (obr. 4.5). Přímkou lze popsat následující rovnicí

$$Q_{\text{pk}} [\text{C}] = 0,098 n + 0,57 \times 10^6 [\text{C}] \quad (4.4)$$

$$r = 0,9978$$



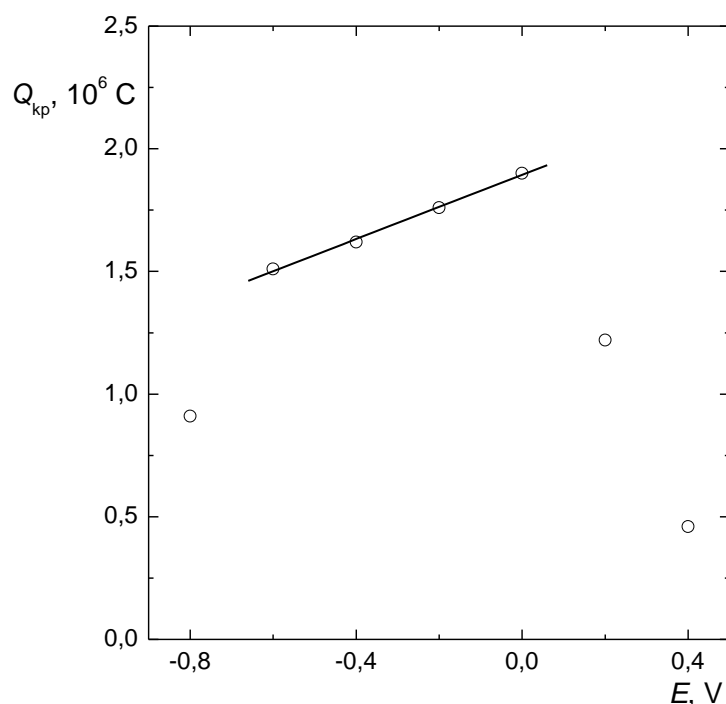
Obr. 4.5 Závislost náboje katodického píku na počtu cyklů při elektrochemické depozici CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar).

Vyhodnocením závislosti náboje katodického píku na hodnotě potenciálu elektrochemické depozice probíhající při konstantním potenciálu (z vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) po dobu pěti minut (obr. 4.6) lze stanovit množství látky vyloučené za daný čas při konkrétní hodnotě potenciálu, jinými slovy rychlost elektrodepozice při daném potenciálu. Při negativním potenciálu $-0,8 \text{ V}$ je zřejmý pokles způsobený vývojem vodíku, který mechanicky odstraňuje vyloučený film, zatímco při pozitivních potenciálech od $0,2 \text{ V}$ již dochází k elektrochemické oxidaci deponovaného filmu, který se částečně zpětně rozpouští do roztoku. V potenciálovém rozsahu $-0,6 \text{ V}$ do $0,0 \text{ V}$ platí lineární nárůst rychlosti elektrochemické depozice, který ukazuje, že rychlost depozice mediátoru je v daném rozmezí limitována povrchovou reakcí s největším prošlým nábojem odpovídajícím největšímu množství deponované látky při potenciálu 0 V .

Přímku lze popsat následující rovnicí

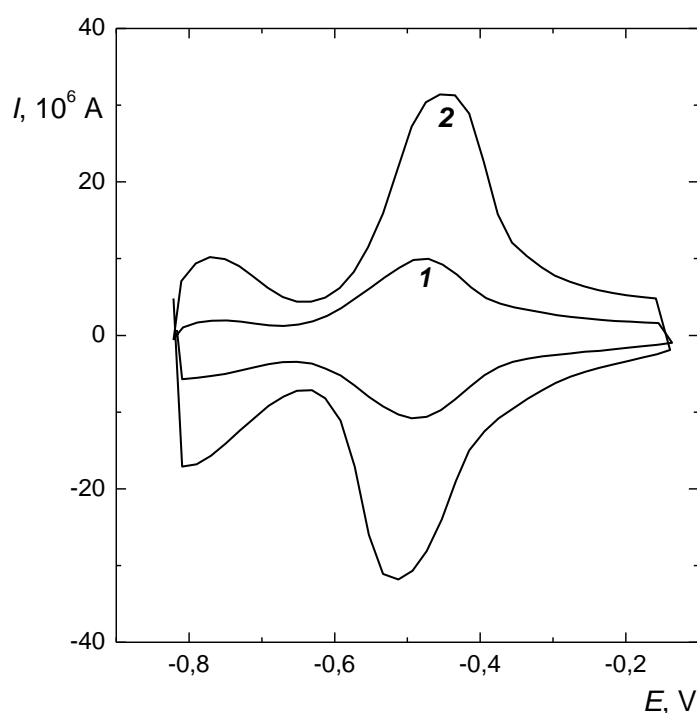
$$Q_{pk} [\text{C}] = 0,655 E + 1,89 \times 10^6 [\text{C}] \quad (4.5)$$

$$r = 0,9984$$



Obr. 4.6 Závislost náboje katodického píku Q_{pk} elektrochemické depozice CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$) po dobu 5 minut při konstantním potenciálu E . Měřeno v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar).

Porovnáním adsorpce s elektrochemickou depozicí probíhající za stejných podmínek, tj. z vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ po dobu 60 minut v argonové atmosféře (obr. 4.7) lze konstatovat, že elektrochemickou depozicí bylo vyloučeno přibližně třikrát větší množství látky než v případě adsorpce. Hodnoty parametrů z těchto cyklických voltamogramů obsahuje tabulka 4.4. Poměrně silná vrstva naneseného mediátoru na povrchu elektrody po elektrochemické depozici přispívá k posunu potenciálů k negativním respektive pozitivním hodnotám s rozdílem $-0,057 \text{ V}$, což lze vysvětlit úbytkem ohmického napětí (IR spád) a zpomalením přenosu náboje vrstvou deponovaného filmu vysvětlené v publikaci [33].



Obr. 4.7 Cyklické voltamogramy HOPG elektrody modifikované (1) adsorpcí, (2) elektrochemickou depozicí filmu CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, po dobu 60 minut) $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar.

Tab 4.4 Hodnoty parametrů (E , I , Q) cyklických voltamogramů adsorpce a elektrochemické depozice CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, 60 minut, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar).

modifikace	E_{pa} V	E_{pk} V	I_{pa} 10^6 A	I_{pk} 10^6 A	Q_{pa} 10^6 C	Q_{pk} 10^6 C
adsorpce	-0,479	-0,485	8,58	8,08	11,24	10,68
elektrodepozice	-0,512	-0,455	24,68	24,43	34,80	35,09

4.2 Charakterizace modifikované elektrody

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit modifikovaný adsorpcí nebo elektrochemickou depozicí byl charakterizován cyklickou voltametří, reflexní spektroskopií ve spojení s cyklickou voltametří a mikroskopickou technikou AFM.

4.2.1 Nábojová reverzibilita reakce

Poměr nábojů vypočítaných z plochy anodického a katodického píku respektive poměr proudů a rozdíl potenciálů jsou pro adsorpci z obr. 4.2 a elektrochemickou depozici z obr. 4.4 uvedeny v tabulce 4.5. Obě metody depozice s téměř jednotkovými hodnotami pro poměry proudů i nábojů potvrzují, že se redox systém při daných podmínkách měření chová reverzibilně. Z rozdílů potenciálů, které jsou menší než 0,010 V, lze konstatovat, že se jedná o rychlé povrchové redoxní reakce uskutečňující se na povrchu modifikovaného vysoce orientovaného pyrolytického grafitu.

Tab 4.5 Hodnoty parametrů (E , I , Q) adsorpce CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³, pH = 4,3, 60 min) a elektrodepozice CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³, pH = 4,3, $\nu = 0,1$ V s⁻¹, HOPG, SCE, Pt, Ar)

modifikace	prostředí	$(E_{pa} - E_{pk})$ V	I_{pa}/I_{pa}	Q_{pa}/Q_{pk}
	cyklus			
adsorpce	vzduch	0,003	1,07	1,02
	argon	0,006	1,06	1,05
elektrochemická depozice	1	0,004	0,86	0,97
	10	0,003	0,92	0,94
	20	0,000	0,99	1,03
	40	0,004	1,01	1,02
	60	0,010	1,01	1,01

4.2.2 Závislost faradaického proudu reakce na rychlosti vkládání potenciálu

Elektroda z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu byla modifikována elektrochemickou depozicí filmu CoTmt-3,4-ppa z roztoku o koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ v rozsahu potenciálů $-0,8$ až $-0,1 \text{ V}$ po dobu pěti minut. Takto modifikovaná elektroda byla ve vodném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ studována cyklickou voltametří při různých rychlostech vkládání potenciálu. Vyhodnocením píku katodického proudu I_{kp} na rychlosti vkládání potenciálu v (obr. 4.8) je patrná lineární závislost, která ukazuje na povrchovou reakci.

Byly nalezeny tři oblasti s odlišnými závislostmi $I_{kp} = f(v)$ vyjádřené rovnicemi pro:

a) v v rozsahu $0,01 - 0,04 \text{ V s}^{-1}$

$$I_{pk} [\text{A}] = 11,87 v + 0,11 \times 10^6 [\text{A}] \quad (4.6)$$

$$r = 0,9811$$

b) v v rozsahu $0,05 - 0,30 \text{ V s}^{-1}$

$$I_{pk} [\text{A}] = 9,27 v + 0,47 \times 10^6 [\text{A}] \quad (4.7)$$

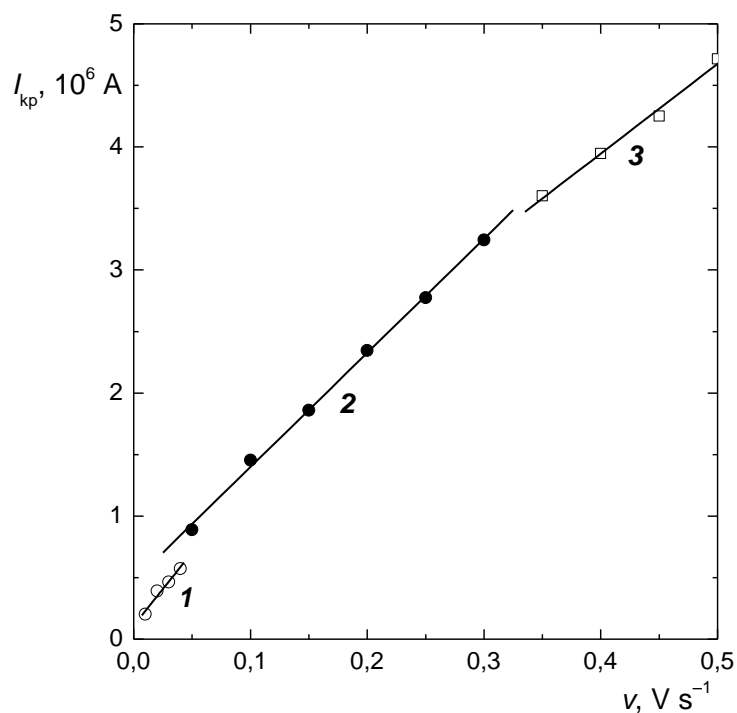
$$r = 0,9992$$

c) v v rozsahu $0,35 - 0,50 \text{ V s}^{-1}$

$$I_{pk} [\text{A}] = 7,29 v + 1,03 \times 10^6 [\text{A}] \quad (4.8)$$

$$r = 0,9958$$

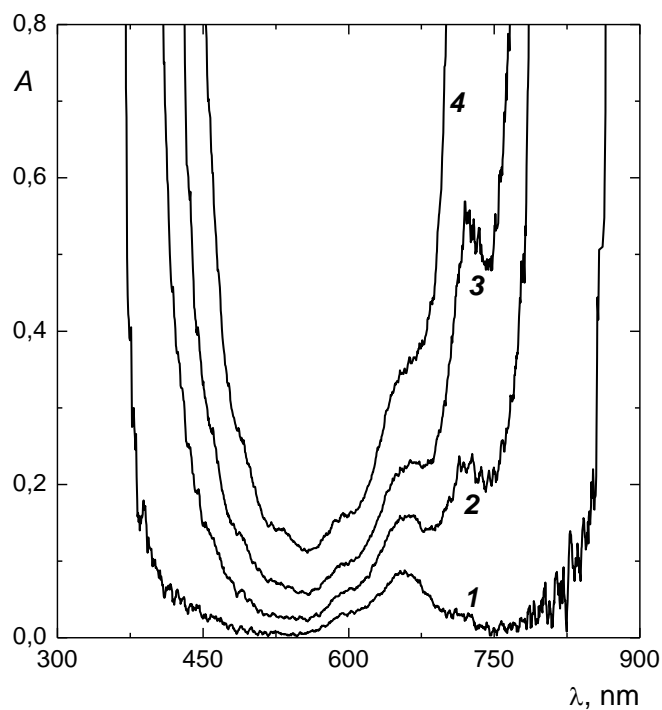
Největší spolehlivost vykazuje rozsah rychlostí vkládání potenciálu od $0,05$ do $0,30 \text{ V s}^{-1}$. Zmenšení hodnoty směrnice závislosti $I_{kp} = f(v)$ pro nejvyšší rozsah rychlostí lze vysvětlit nárůstem IR v deponovaném filmu při vyšších hodnotách I_{kp} resp. vlivem pomalejší kinetiky reakce přenosu náboje, která se projeví právě při vysokých rychlostech vkládání potenciálu v .



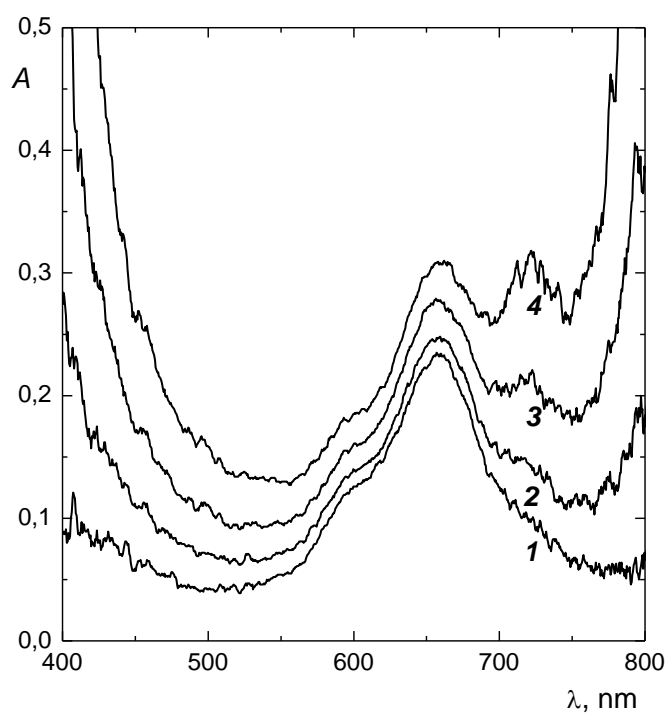
Obr. 4.8 Závislost proudu katodického píku na rychlosti ukládání potenciálu po elektrochemické depozici CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, 5 minut). Měřeno v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar).

4.2.3 Průběh depozice

Absorpční spektra vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa o koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (obr. 4.9 a 4.10) vykazují ve viditelné oblasti typický Q pás s absorpčním maximem při 659 nm jak bylo uvedeno výše v kap. 2.2.3 a menším píkem při 591 nm. V průběhu postupné adsorpce na vzduchu (obr. 4.9) nebo elektrochemické depozice za konstantního potenciálu $-0,650 \text{ V}$ (obr. 4.10) se objevuje maximum při $\sim 725 \text{ nm}$, které odpovídá deponovanému filmu. Zároveň se vzrůstajícím množstvím vyloučeného mediátoru se postupně zužuje absorpční okno v důsledku zhoršené prostupnosti světelného paprsku deponovaným filmem a současně dochází k poklesu odrazivosti povrchu HOPG. Výraznější zúžení absorpčního okna je pozorované pro adsorpci, při které se za daných podmínek deponuje více látky ($Q \sim 4 \mu\text{C}$, tab. 4.1) než při elektrochemické depozici probíhající za konstantního potenciálu $-0,650 \text{ V}$ ($Q \sim 1 \mu\text{C}$, obr. 4.6).



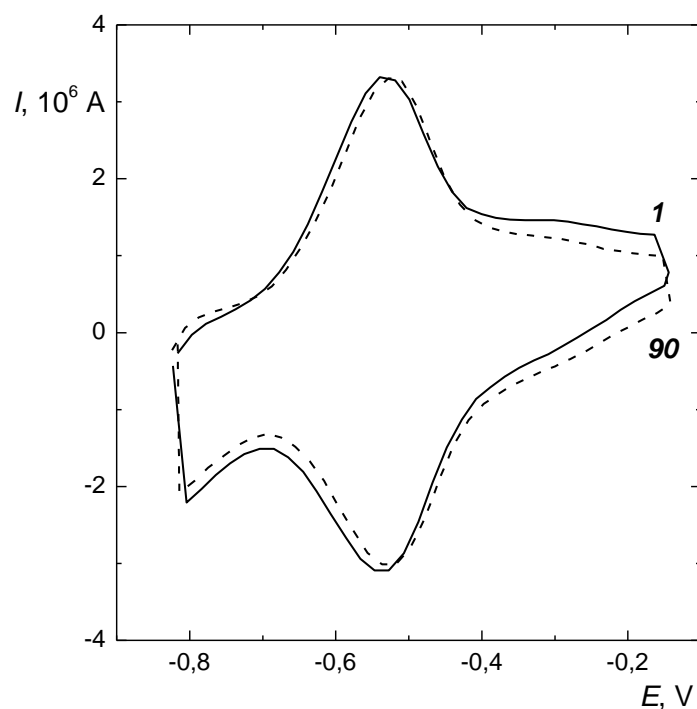
Obr. 4.9 Absorpční reflexní spektra vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$) po (1) 1 min, (2) 15 min, (3) 30 min a (4) 60 min adsorpce na HOPG za přítomnosti vzduchu.



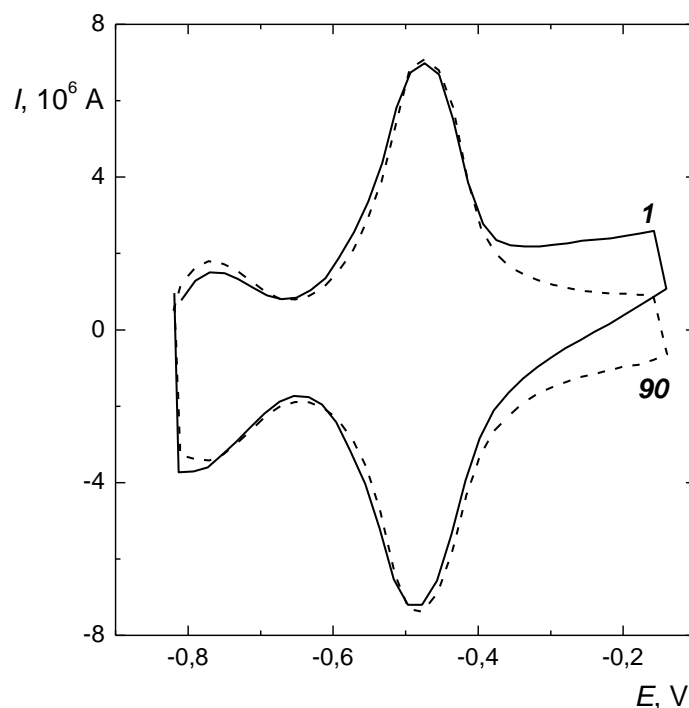
Obr. 4.10 Absorpční reflexní spektra vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$) po (1) 1 min, (2) 15 min, (3) 30 min a (4) 60 min elektrochemické depozice za konstantního potenciálu $-0,650 \text{ V}$ na HOPG, při $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar.

4.2.4 Stabilita filmu

Stabilita filmu byla studována cyklickou voltametrií měřením úbytku deponované vrstvy modifikované elektrody mezi prvním a devadesátým cyklem ve vodném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ bez přítomnosti CoTmt-3,4-ppa. Lze prohlásit, že elektrody modifikované 30 minutovou adsorpcí z roztoku $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ CoTmt-3,4-ppa (obr. 4. 11) nebo elektrochemickou depozicí z roztoku $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ CoTmt-3,4-ppa trvajícím 5 minut v rozsahu potenciálů $-0,8$ až $-0,1 \text{ V}$ (obr. 4. 12), opláchnuté a ponořené do čistého roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného jsou stabilní, neboť nedochází k poklesu hodnot proudů a tudíž k žádnému úbytku filmu.

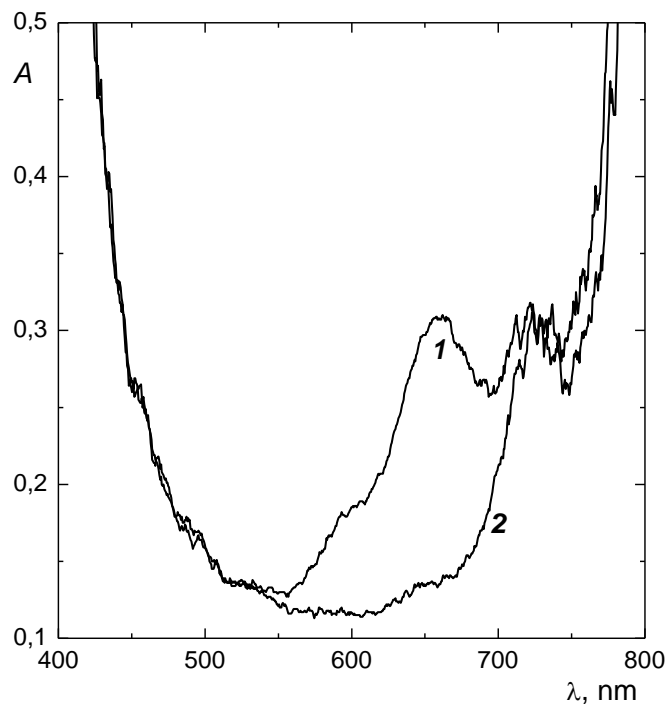


Obr. 4.11 Cyklický voltamogram HOPG elektrody modifikované adsorpcí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, Ar, 30 min). Jednotlivá čísla odpovídají počtu cyklů při cyklování v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, $\nu = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar).



Obr. 4.12 Cyklický voltamogram HOPG elektrody modifikované elektrochemickou depozicí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, 5 min, -0,8 až -0,1 V). Jednotlivá čísla odpovídají počtu cyklů při cyklování v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar).

Spektroelektrochemicky potvrzená stabilita filmu je patrná z obr. 4.13, na kterém jsou absorpční spektra po elektrochemické depozici komplexu o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ probíhající hodinu při konstantním potenciálu -0,650 V s charakteristickými píky 659 nm patřící CoTmt-3,4-ppa v roztoku a 725 nm vztahující se CoTmt-3,4-ppa deponovanému na elektrodě. Po opláchnutí a hodině stání modifikované elektrody v čistém roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ nedošlo k vymizení píku při 725 nm připadající deponovanému filmu, což ověřuje stabilitu vrstvy. Zároveň není vidět pík při 659 nm odpovídající čistému roztoku bez přítomnosti CoTmt-3,4-ppa.



Obr. 4.13 Absorpční reflexní spektra vodného roztoku CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$);

(1) po elektrochemické depozici za konstantního potenciálu $-0,650 \text{ V}$,

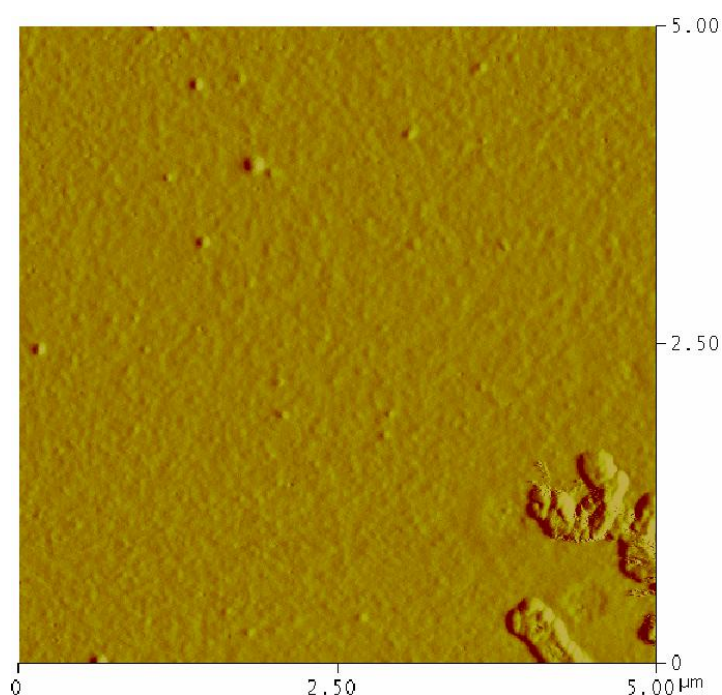
(2) po 60 min v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, Ar).

4.2.5 Nanomorfologie povrchu elektrody

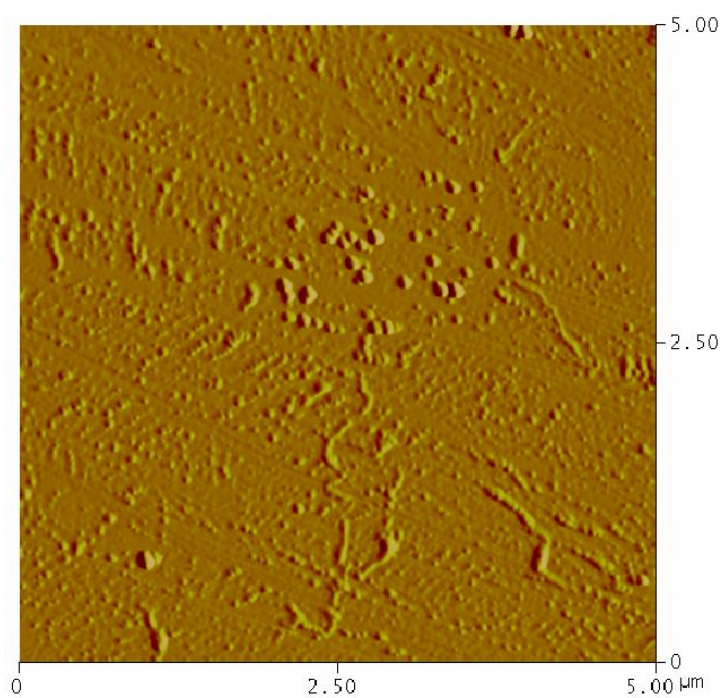
Nanomorfologie povrchu vysoce orientovaného pyrolytického grafitu modifikovaného depozicí CoTmt-3,4-ppa byla studována mikroskopií atomárních sil (AFM) jak ukazují obr. 4.14 až 4.16. Konkrétně šlo o modifikace adsorpcí (obr. 4.14) CoTmt-3,4-ppa z roztoku o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ prováděné na vzduchu po dobu jedné hodiny nebo elektrochemickou depozicí CoTmt-3,4-ppa z roztoku o koncentraci $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ šedesáti potenciálovými cykly v rozsahu $-0,8$ až $-0,1 \text{ V/SCE}$ (obr. 4.15) a nebo za konstantního potenciálu 0 V/SCE po dobu 5 minut (obr. 4.16). Ve všech případech je patrné vytvoření filmu mediátoru a změna morfologie povrchu ve srovnání s obr. 4.17 čistého povrchu bazální roviny HOPG, na které jsou pozorovatelné pouze jedno- nebo víceatomární schody mezi jednotlivými grafenové listy.

Jak bylo uvedeno výše v kap. 2.1.3, na defektech vyskytujících se na základní rovině HOPG, jako jsou například schody jednotlivých grafenových vrstev (obr. 4.17), dochází k prvotní depozici látek, což lze pozorovat na obrázku 4.15, který ukazuje počáteční stadium imobilizace pyridinoporfyrinátu kobaltu. Z obr. 4.15 a 4.16 dále vyplývá, že

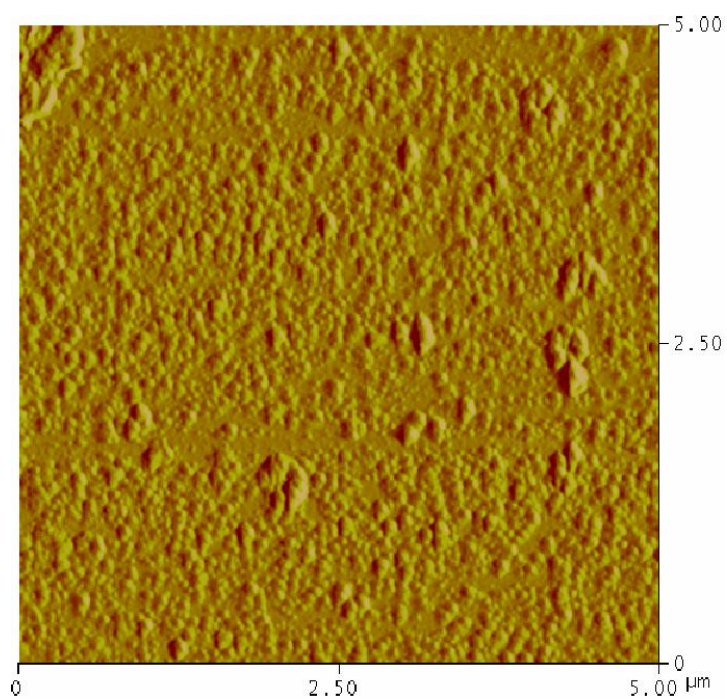
molekuly CoTmt-3,4-ppa agregují u povrchových poruch a u těchto agregátů, které působí jako nukleační zárodky, dochází k přednostnímu růstu vrstvy. Tento mechanismus růstu vrstev je častý při deponování jak z kapalně tak z plynné fáze pozorovaný v literatuře pro oxid zinečnatý [84]. Pozoruhodná je nízká drsnost vrstev vzniklých adsorpcí (obr. 4.14) ukazující na postupné zaplňování volného povrchu (růst 2D - vrstva po vrstvě). Naproti tomu elektrochemická depozice (obr. 4.15 a 4.16) vede k vyšší drsnosti filmu vlivem růstu v 3D, který je podporován nehomogenním elektrickým polem na zárodcích a poruchách na povrchu elektrody.



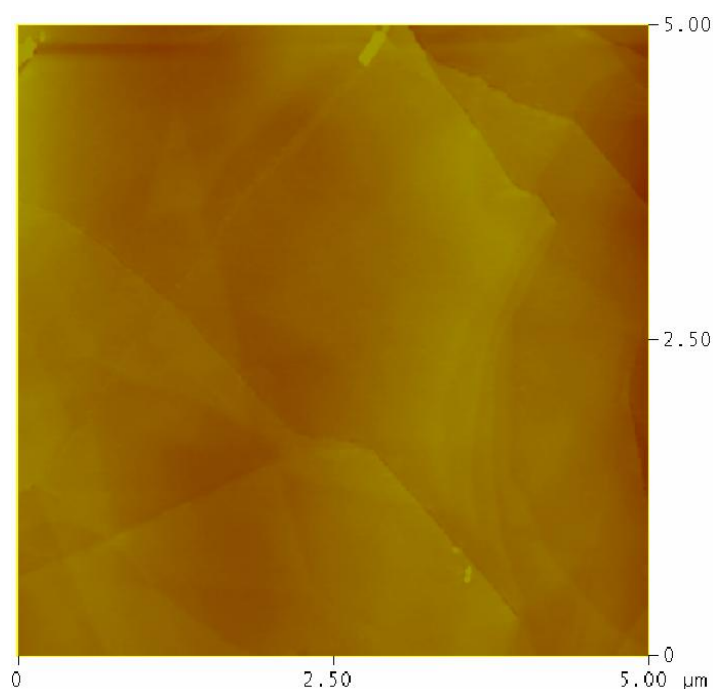
Obr. 4.14 AFM topografie (tapping) povrchu elektrody HOPG modifikované adsorpcí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, doba adsorpce 60 minut).



Obr. 4.15 AFM topografie (tapping) elektrody HOPG modifikované elektrochemickou depozicí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, 60 cyklů, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, Pt, Ar) v rozsahu potenciálů od $-0,8$ do $-0,1 \text{ V/SCE}$.



Obr. 4.16 AFM topografie (tapping) elektrody HOPG modifikované elektrochemickou depozicí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, 5 min, Pt, Ar) za konstantního potenciálu 0 V/SCE .



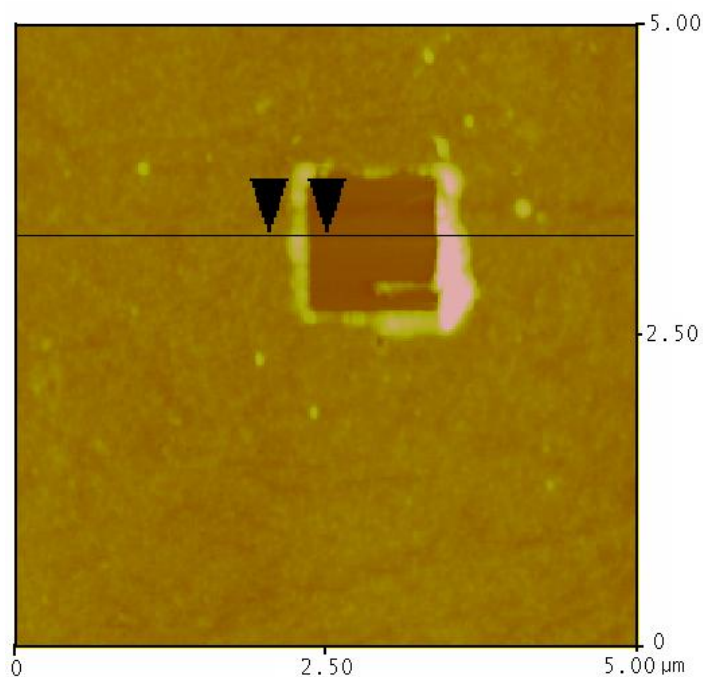
Obr. 4.17 AFM topografie (tapping) základní roviny vysoce orientovaného pyrolytického grafitu.

4.2.6 Tloušťka filmu

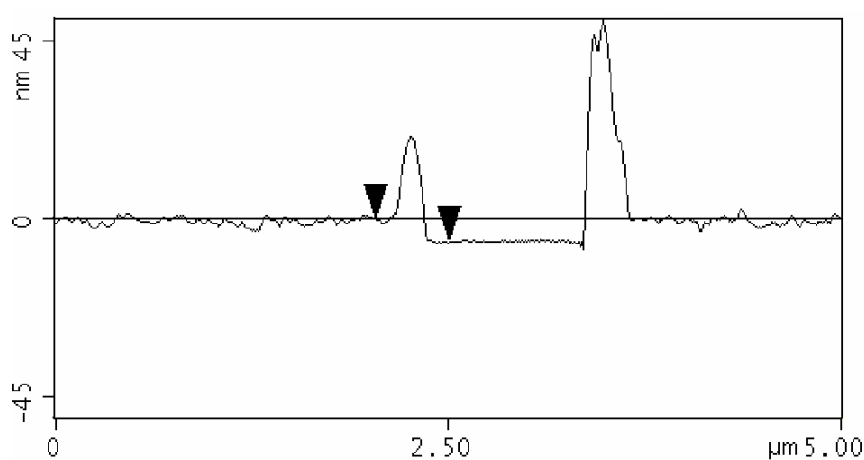
Odstraněním vrstvy filmu hrotem sondy AFM (tzv. nanoshaving) v kontaktním režimu v oblasti o rozměru $1 \mu\text{m}^2$ až na základní rovinu HOPG (obr. 4.18) a z následné profilové analýzy (obr. 4.19) byly zjištěny tloušťky deponovaných vrstev (tab. 4.6). Pro různé způsoby depozice se tloušťky vrstvy pohybují řádově v jednotkách nanometrů a jejich topografické zobrazení povrchu AFM s podmínkami deponování jsou uvedeny výše v kapitole 4.2.5.

Tab 4.6 Tloušťky filmů vytvořených adsorpcí a elektrochemickou depozicí CoTmt-3,4-ppa na HOPG

depozice	podmínky	l , nm
adsorpce	60 min	5
elektrochemická depozice	- 0,8/- 0,1 V	6
	- 0,8 V	1
	- 0,4 V	7
	0,0 V	8

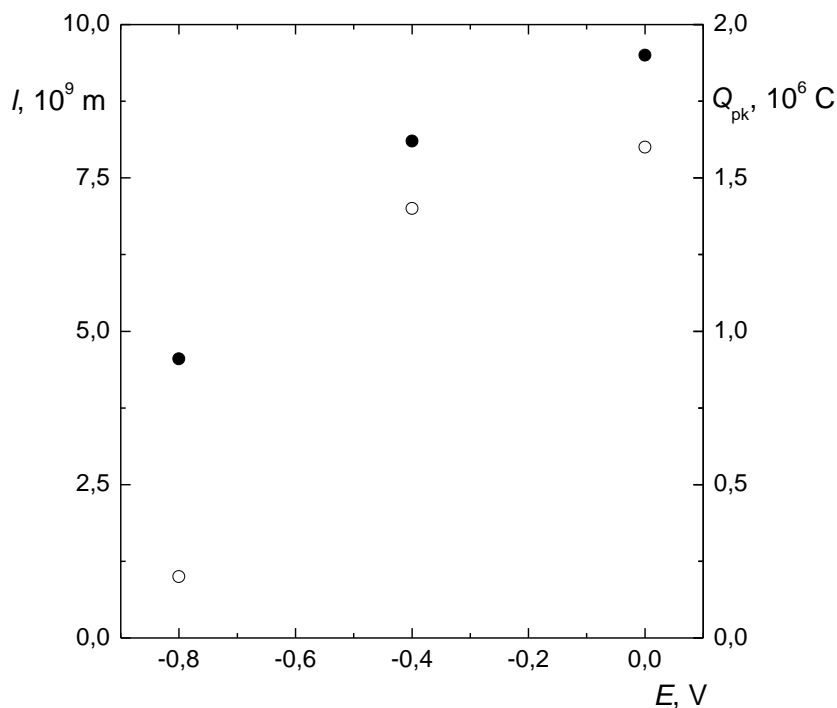


Obr. 4.18 AFM topografie (kontaktní režim) povrchu HOPG elektrody modifikované adsorpcí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, 60 min) a částečně odstraněného hrotem sondy AFM.



Obr. 4.19 Povrchová analýza profilu HOPG elektrody modifikované adsorpcí CoTmt-3,4-ppa ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, 60 min) částečně odstraněného hrotem sondy AFM.

Vynesením závislosti tloušťky filmů a nábojů na hodnotě potenciálů elektrochemické depozice při konstantním potenciálu z vodného roztoku $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ CoTmt-3,4-ppa prováděné po dobu pěti minut (obr. 4.20) je patrný podobný trend mezi nábojem získaným z cyklické voltametrie (obr. 4.6) a tloušťkou filmů z AFM (tab. 4.6).



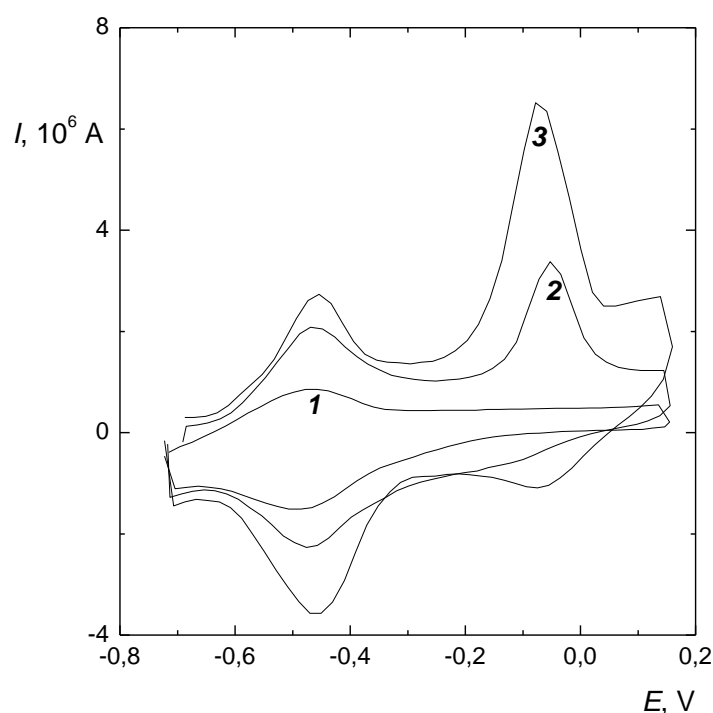
Obr. 4.20 Závislost tloušťky filmu (○) a velikosti náboje (●) na potenciálu elektrochemicky deponovaného CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol dm $^{-3}$, pH = 4,3) po dobu 5 minut při konstantním potenciálu E .

4.3 Elektrokatalytické vlastnosti modifikované elektrody

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit modifikovaný elektrochemickou depozicí CoTmt-3,4-ppa o koncentraci 1×10^{-5} mol dm $^{-3}$ v rozsahu potenciálů $-0,8$ až $-0,1$ V po dobu pěti minut (obr. 4.21, křivka 1) vykazoval elektrokatalytickou aktivitu k roztoku saturovanému propylenem (obr. 4. 21). Z literatury [85] bylo zjištěno, že nasycení roztoku propylenem při teplotě 20 °C odpovídá výsledné koncentraci propylenu $4,75 \times 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$. Při cyklické voltametii byl pozorovaný vznik ireverzibilního anodického píku při $-0,070$ V přiřazený katalytické oxidaci propylenu na povrchu elektrody a dále byl sledován nárůst anodické vlny nejspíše odpovídající oxidaci propylenu v roztoku.

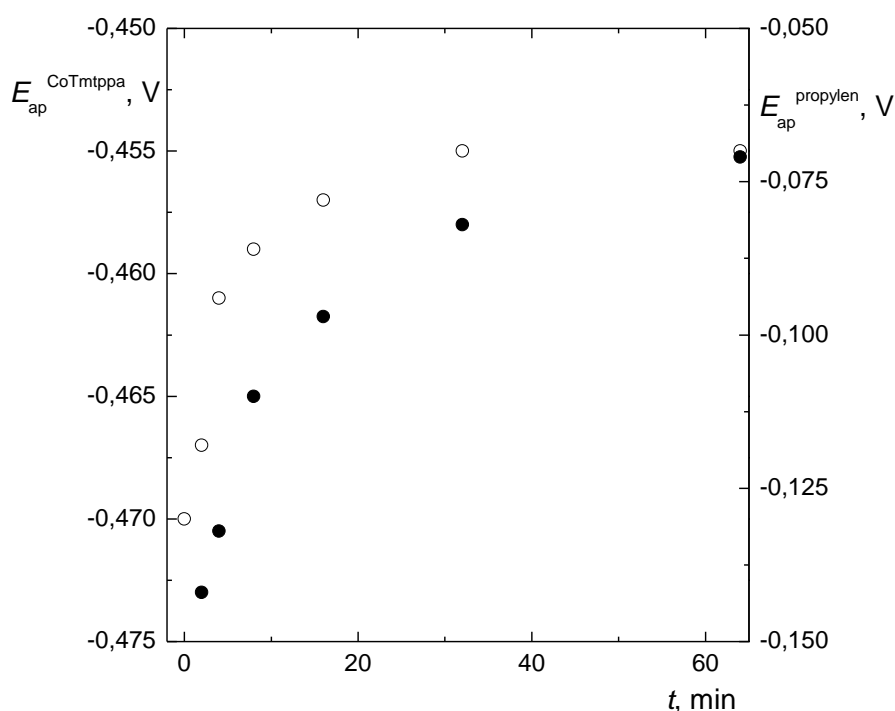
Na základě měření bylo zjištěno, že ke vzniku anodického píku přiřazenému oxidaci propylenu na elektrodě dochází pouze při stání po delší dobu na negativních potenciálech, což je pravděpodobně spojeno s odstraněním stop kyslíku částečně adsorbovaného na povrchu elektrody, resp. přítomného v roztoku v blízkosti elektrody. Kyslík jako axiální ligand blokuje katalyticky aktivní metalické centrum CoTmt-3,4-ppa reakce propylenu, který s největší pravděpodobností prochází oxidační reakcí v podobě axiálního ligandu.

Protože za těchto podmínek již dochází na elektrodě k redukci protonu za vzniku vodíku podobně jako v práci [1], byla provedena řada experimentů s různou dobou stání na potenciálu $-0,650\text{ V}$ za stejných podmínek (roztok dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1\text{ mol dm}^{-3}$) v roztoku saturovaném propylenem a argonem pro vyloučení možné oxidace elektrochemicky vyloučeného vodíku. Při měření slepého pokusu s roztokem nasyceným argonem byl po 60 minutách stání na potenciálu $-0,650\text{ V}$ nalezen pík při hodnotě potenciálu $-0,053\text{ V}$ (obr. 4.21, křivka 2) odpovídající oxidaci elektrochemicky vytvořeného vodíku na povrchu elektrody. Zatímco v roztoku nasyceným propylenem došlo za stejných podmínek k objevení píku při $-0,070\text{ V}$ (obr. 4.21, křivka 3). Proto veškerá další měření byla vždy srovnávána s referenčními výsledky po saturaci argonem. Z obrázku 4.21 je dále patrný posun potenciálů a nárůst hodnot proudů u píku přiřazeném CoTmt-3,4-ppa při $-0,470\text{ V}$, jež je možné vysvětlit restrukturalizací filmu.



Obr. 4.21 Cyklické voltamogramy modifikované HOPG elektrody elektrochemickou deposicí CoTmt-3,4-ppa ($c = 1 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, 5min) (1) a po 10 minutách saturaci (2) argonem, (3) propylenem s následným stáním 60 minut na potenciálu $-0,650\text{ V}$ pro odstranění stop kyslíku z povrchu a okolí elektrody. Měřeno v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, $\nu = 0,1\text{ V s}^{-1}$, SCE, Pt, Ar).

Dále bylo shledáno, že doba vložení potenciálu $-0,650$ V má vliv na posun potenciálů anodického píku přiřazeného propylenu a píku CoTmt-3,4-ppa (obr. 4.22) a ukázala stejný trend obou závislostí. Společný trend posunu píků CoTmt-3,4-ppa a oxidace propylenu a snižování rozdílu jejich potenciálů může indikovat zvyšování rychlosti kinetiky elektrokatalytické oxidace propylenu mediované CoTmt-3,4-ppa. Důvodem může být, jak již bylo naznačeno výše, uvolnění katalyticky aktivních center CoTmt-3,4-ppa blokových kyslíkovým axiálním kyslíkovým ligandem jeho odredukováním na negativním potenciálu a tím umožnění jeho postupné výměny za propylen. Toto vysvětlení má však pouze kvalitativní charakter.



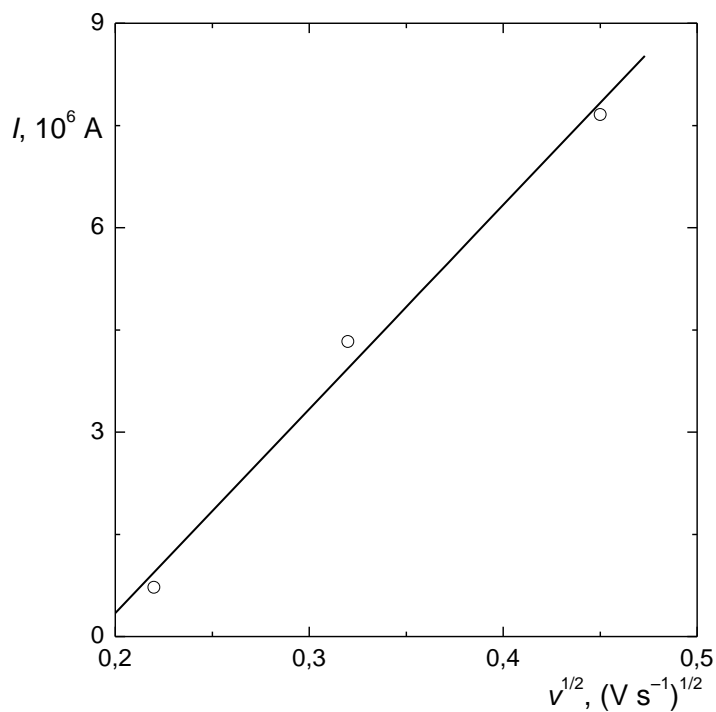
Obr. 4.22 Závislost posunu potenciálů anodického píku CoTmt-3,4-ppa (○) a píku oxidace propylenu (●) na délce časového intervalu vložení potenciálu $E = -0,650$ V.

Ve vodném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, který byl nasycen propylenem a vystaven různým rychlostem vkládání potenciálů je patrná lineární závislost anodického proudu na druhé odmocnině z rychlosti vkládání potenciálu (obr. 4.23), která odráží typické chování pro difúzně řízené procesy.

Přímku lze popsat následující rovnicí

$$I [\text{A}] = 29,95 v^{1/2} - 5,65 \times 10^6 [\text{A}] \quad (4.9)$$

$$r = 0,9952$$



Obr. 4.23 Závislost proudu anodického píku oxidace propylenů na odmocnině rychlosti vkládání potenciálu.

Měřeno v roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$,

$v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$, HOPG, SCE, Pt, Ar) syceném 10 minut propylenem.

5 Závěr

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit modifikovaný pyridinoporfyrinátovým filmem adsorpce nebo elektrochemickou depozicí byl charakterizován cyklickou voltametří, reflexní spektroelektrochemií a mikroskopií atomárních sil. Takto modifikovaná a charakterizovaná elektroda projevila elektrokatalytickou aktivitu k roztoku saturovaném propylenem jak nebylo dosud v literatuře publikováno.

Elektrochemické studium adsorpce a elektrochemické depozice ukázalo reverzibilní chování, rychlou povrchovou reakci a vyhovující stabilitu filmu. Rozdíl použitého způsobu modifikace byl patrný na výsledné množství vyloučeného mediátoru a tím na přenos náboje mezi modifikovanou elektrodou a roztokem. Elektrochemickou depozicí bylo deponováno přibližně třikrát větší množství mediátoru než v případě adsorpce probíhající za stejných podmínek. U adsorpce bylo dále pozorováno snížení pokrytí imobilizovaným CoTmt-3,4-ppa na povrchu elektrody při aplikaci potenciálů před vlastní depozicí a snížení depozice filmu v přítomnosti kyslíku. Kyslík patrně přispívá i k restrukturalizaci molekul ve filmu mediátoru interakcí s CoTmt-3,4-ppa a vytvořením axiálního ligandu.

Reflexní spektroskopií ve spojení s cyklickou voltametří byla nalezena vlnová délka ~ 725 nm, která byla přiřazena deponované vrstvě a která byla použita k ověření stability filmu. Mikroskopickým měřením byly stanoveny tloušťky filmu pohybující se řádově okolo jednotek nanometrů pro různé metody depozice. Byl pozorován nárůst agregátů CoTmt-3,4-ppa u povrchových poruch přítomných na HOPG, které dále působily jako nukleační zárodky, na nichž docházelo k přednostnímu růstu vrstvy. Dále byl sledován vliv depozice na celkovou morfologii filmu a bylo zjištěno, že u vrstev vzniklých adsorpce byla pozoruhodně nízká drsnost s postupným zaplňováním volného povrchu, naproti tomu elektrochemická depozice vedla k vyšší drsnosti filmu vlivem nehomogenního elektrického pole na zárodcích a poruchách přítomných na elektrodovém povrchu.

Elektrokatalytická aktivita elektrody modifikované elektrochemickou depozicí k roztoku saturovaném propylenem byla indikována ireverzibilním anodickým píkem při potenciálu $-0,070$ V přiřazeným katalytické oxidaci propylenu mediované centrálním kovem CoTmt-3,4-ppa na povrchu elektrody, se kterým může propylen vytvářet axiální

ligand a dále byla nalezena anodická vlna patrně připadající oxidaci propylenu z roztoku. Z lineární závislosti anodického proudu oxidace propylenu na druhé odmocnině z rychlosti vkládání potenciálu bylo zjištěno typické chování pro difúzně řízené procesy.

Přehled citované literatury

- [1] Merhoutová, J.: Porfyrizinový film pro použití v elektrochemickém senzoru. *Diplomová práce*. Praha, UK PČF 2010.
- [2] Alkire, R. C., Kolb, D. M., Lipkowsky, J., Ross, P. N.: *Chemically Modified Electrodes*. Germany, Wiley-Vch, 2009, p. 117–118.
- [3] Swain, G. M.: *Solid electrode materials: Pretreatment and activation*. In: *Handbook of Electrochemistry*. Zoski, C. G., Oxford: Elsevier, 2007, p. 114–116.
- [4] McCreery, R. L.: *Electrochemical properties of carbon surfaces*. In: *Interfacial electrochemistry*. Wieckowski, A., New York: Marcel Dekker, 1999, p. 631–647.
- [5] Barek, J., Pecková, K., Vyskočil, V.: Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii. *Chemické listy* **103**, 889–893 (2009).
- [6] McCreery, R. L.: Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews* **108**, 2646–2687 (2008).
- [7] US Pat 5,342,490. Lever, A. B. P., Tse, Y. H., Janda, P.: *Electrolytic detection of sulphur*. 30.8.1994
- [8] Lezna, R. O., Juanto, S., Zagal, J. H.: Electrochromism of methylene blue adsorbed on the basal plane of graphite. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **389**, 197–200 (1995).
- [9] Janda, P., Kobayashi, N., Auburn, P. R., Lam, H., Leznoff, C. C., Lever, A. B. P.: Dioxygen reduction at a graphite electrode modified by mononuclear tetraeneopentoxypthalocyaninatocobalt(II) and related polynuclear species. *Canadian Journal of Chemistry* **67**, 1109–1119 (1989).
- [10] Zhou, Y., Holme, T., Berry, J., Ohno, T. R., Ginley, D., O'Hayre, R.: Dopant-induced electronic structure modification of HOPG surfaces: implications for high activity fuel cell catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 506–515 (2010).
- [11] McDermott, M. T., McCreery, R. L.: Scanning tunneling microscopy of ordered graphite and glassy carbon surfaces: electronic control of quinone adsorption. *Langmuir* **10**, 4307–4314 (1994).
- [12] Cline, K. K., McDermott, M. T., McCreery, R. L.: Anomalously slow electron transfer at ordered graphite electrodes: Influence of electronic factors and reactive sites. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 5314–5319 (1994).
- [13] Edwards, M. A. Bertoncello, P., Unwin, P. R.: Slow diffusion reveals the intrinsic electrochemical activity of basal plane highly oriented pyrolytic graphite electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 9218–9223 (2009)
- [14] Chang, H., Bard, A. J.: Observation and characterization by scanning tunneling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite. *Langmuir* **7**, 1143–1153 (1991).

- [15] Zhou, S., Liu, Y., Qiu, W., Xu, Y., Huang, X., Li, Y., Jiang, L., Zhu, D.: Synthetic molecular rectifier of a Langmuir-Blodgett Film based on a novel asymmetrically substituted dicyano-tri-tert-butylphthalocyanine. *Advanced Functional Materials* **12**, 65–69 (2002).
- [16] Yin, J., Guo, Q., Palmer, R. E., Bampos, N., Sanders, J. K. M.: Supramolecular monolayers of zinc porphyrin trimers on graphite. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 209–216 (2003).
- [17] Alliata, D., Kötz, R., Haas, O., Siegenthaler, H.: In situ AFM study of interlayer spacing during anion intercalation into HOPG in aqueous electrolyte. *Langmuir* **15**, 8483–8489 (1999).
- [18] Janda, P., Frank, O., Bastl, Z., Klementová, M., Tarábková, H., Kavan, L.: Nanobubble-assisted formation of carbon nanostructures on basal plane highly ordered pyrolytic graphite exposed to aqueous media. *Nanotechnology* **21**, 095707, (2010).
- [19] Lei, S. B., Wang, J., Dong, Y. H., Wang, C., Wan, L. J., Bai, C. L.: STM and XRD studies of the adsorption and assembling structures of phthalocyanine and porphyrin. *Surface and Interface Analysis* **34**, 767–771 (2002).
- [20] Brülle, T., Stimming, U.: Platinum nanostructured HOPG – Preparation, characterization and reactivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **636**, 10–17 (2009).
- [21] Doi, T., Takeda, K., Fukutsuka, T., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z.: Surface modification of graphitized carbonaceous materials by electropolymerization of thiophene and their effects on electrochemical properties. *Carbon* **43**, 2352–2357 (2005).
- [22] Bekaroğlu, Ö.: Phthalocyanines Containing Macrocycles. *Applied Organometallic Chemistry* **10**, 605–622 (1996).
- [23] Li, L., Tang, Q., Li, H., Hu, W., Yang, X., Shuai, Z., Liu, Y., Zhu, D.: Organic thin-film transistors of phthalocyanines. *Pure and Applied Chemistry* **80**, 2231–2240 (2008).
- [24] Nalwa, H. S.: Dedication to professor A. B. P. Lever on the occasion of his 60th birthday. *Applied Organometallic Chemistry* **10**, 549–556 (1996).
- [25] Dent, C. E., Linstead, R. P., Lowe, A. R.: Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines. *Journal of the Chemical Society* **217**, 1033–1039 (1934).
- [26] Kasuga, K., Morisada, M., Handa, M.: Conductivity of reduced metallo-tetra-*N*-methyl-2,3-pyridinoporphyrazine complexes. *Inorganica Chimica Acta* **174**, 161–163 (1990).
- [27] Smith, T. D., Livorness, J., Taylor, H.: Physico-chemical study of copper(II) and cobalt(II) chelates of tetra-2,3-pyridinoporphyrazine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **7**, 1391–1400 (1983).
- [28] Thamae, M., Nyokong, T.: Cobalt(II) porphyrazine catalysed reduction of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **470**, 126–135 (1999).
- [29] Asadi, M., Bordbar, A. K., Safaei, E., Ghasemi, J.: Interaction of some water-soluble metalloporphyrazines with human serum albumin. *Journal of Molecular Structure* **705**, 41–47 (2004).
- [30] Asadi, M., Safaei, E., Ranjbar, B., Hasani, L.: A study on the binding of two water-soluble tetrapyridinoporphyrazinato copper(II) complexes to DNA. *Journal of Molecular Structure* **754**, 116–123 (2005).

- [31] Martí, C., Santi, N., Nicolau, M., Torres, T.: Photophysical properties of neutral and cationic tetrapyrrolineporphyrazines. *Photochemistry and Photobiology* **71**, 53–59 (2000).
- [32] Seotsanyana-Mokhosi, I., Kuznetsova, N., Nyokong, T.: Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* **140**, 215–222 (2001).
- [33] Tse, Y. H., Janda, P., Lever, A. B. P.: Electrode with electrochemically deposited *N,N',N'',N'''*-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazino-cobalt(I) for detection of sulfide ion. *Analytical Chemistry* **66**, 384–390 (1994).
- [34] Chen, J., Zhang, J., Tse, Y. H., Janda, P., Christendat, D., Lever, A. B. P.: Surface electrochemistry of *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **10**, 1238–1248 (2006).
- [35] Zhang, J., Tse, Y. H., Pietro, W. J., Lever, A. B. P.: Electrocatalytic activity of *N,N',N'',N'''*-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazino-cobalt(II) adsorbed on a graphite electrode towards the oxidation of hydrazine and hydroxylamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **406**, 203–211 (1996).
- [36] Zhang, J., Pietro, W. J., Lever, A.B.P.: Rotating ring-disk electrode analysis of CO₂ reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethylpyridoporphyrazine on the disk and detected as CO on a platinum ring. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **403**, 293–300 (1996).
- [37] Janda, P., Weber, J., Dunsch, L., Lever, A. B. P.: Detection of ascorbic acid using a carbon fiber microelectrode coated with cobalt tetramethylpyridoporphyrazine. *Analytical Chemistry* **68**, 960–965 (1996).
- [38] Thamae, M. A., Nyokong, T.: Spectroscopic studies of the interaction of cobalt(II) *N,N',N'',N'''*-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazine with amino acids and nitrogen oxides. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **5**, 839–845 (2001).
- [39] Asadi, M., Safaei, E., Ranjbar, B., Hasani, L.: Thermodynamic and spectroscopic study on the binding of cationic Zn(II) and Co(II) tetrapyrrolineporphyrazines to calf thymus DNA: the role of the central metal in binding parameters. *New Journal of Chemistry* **28**, 1227–1234 (2004).
- [40] Qi, M., Lever, A. B. P.: The electrochemistry of a surface modified, cationic, tetra-(*N*-methyl)pyridiniumporphyrazinocopper electrode. *Inorganica Chimica Acta* **361**, 1036–1040 (2008).
- [41] Kudrevich, S. V., Lier, J. E.: Azaanalogs of phthalocyanine: syntheses and properties. *Coordination Chemistry Reviews* **156**, 163–182 (1996).
- [42] Richoux, M. C., Abou-Gamra, Z. M.: Redox properties of zinc(II) tetra-*N*-methyl-2,3-pyridinoporphyrazine in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta* **118**, 115–118 (1986).
- [43] Erdoğan, A., Booyesen, I. N., Nyokong, T.: Synthesis and electrochemical properties of new tetra substituted cobalt phthalocyanine complexes, and their application in electrode modification for the electrocatalysis of l-cysteine. *Synthetic Metals* **161**, 241–250 (2011).
- [44] Bard, A. J., Faulkner, L. R.: *Electrochemical Method. Fundamentals and Applications*. 2nd edition. New York, John Wiley 2001, p. 580–589.

- [45] Snell, K. D., Keenan, A. G.: Surface modified electrodes. *Chemical Society Reviews* **8**, 259–282 (1979).
- [46] Durst, R. A., Bäumner, A. J., Murray, R. W., Buck, R. P., Andrieux, C. P.: Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definitions. *Pure and Applied Chemistry* **69**, 1317–1323 (1997).
- [47] Mafatle, T. J., Nyokong, T.: Electrocatalytic oxidation of cysteine by molybdenum(V) phthalocyanine complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **408**, 213–218 (1996).
- [48] Halbert, M. K., Baldwin, R. P.: Electrocatalytic and analytical response of cobalt phthalocyanine containing carbon paste electrodes toward sulfhydryl compounds. *Analytical Chemistry* **57**, 591–595 (1985).
- [49] Li, Z. P., Liu, B. H.: The use of macrocyclic compounds as electrocatalysts in fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **40**, 475–483 (2010).
- [50] Birry, L., Mehta, P., Jaouen, F., Dodelet, J. P., Guiot, S. R., Tartakovsky, B.: Application of iron-based cathode catalysts in a microbial fuel cell. *Electrochimica Acta* **56**, 1505–1511 (2011).
- [51] Baranton, S., Coutanceau, C., Roux, C., Hahn, F., Léger, J., M.: Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **577**, 223–234 (2005).
- [52] Ma, J., Liu, Y., Zhang, P., Wang, J.: A simple direct borohydride fuel cell with a cobalt phthalocyanine catalyzed cathode. *Electrochemistry Communications* **10**, 100–102 (2008).
- [53] Luo, X., Xu, L., Xu, B., Li, F.: Electrodeposition of zinc oxide/tetrasulfonated copper phthalocyanine hybrid thin film for dye-sensitized solar cell application. *Applied Surface Science* **257**, 6908–6911 (2011).
- [54] Tejada, J. A. J., Awawdeh, K. M., Villanueva, J. A. L., Carceller, J. E., Deen, M. J., Chaure, N. B., Basova, T., Ray, A. K.: Contact effects in compact models of organic thin film transistors: Application to zinc phthalocyanine-based transistors. *Organic Electronics* **12**, 832–842 (2011).
- [55] Amini, M. K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V.: Iron(II) Phthalocyanine-modified carbon-paste electrode for potentiometric detection of ascorbic acid. *Analytical Biochemistry* **290**, 277–282 (2001).
- [56] Abbaspour, A., Asadi, M., Ghaffarinejad, A., Safaei, E.: A selective modified carbon paste electrode for determination of cyanide using tetra-3,4-pyridinoporphyrazinatocobalt(II). *Talanta* **66**, 931–936 (2005).
- [57] Santos, L. M., Baldwin, R. P.: Electrocatalytic response of cobalt phthalocyanine chemically modified electrodes toward oxalic acid and α -keto acids. *Analytical Chemistry* **58**, 848–852 (1988).
- [58] Tse, Y. H., Janda, P., Lam, H., Zhang, J., Pietro, W. J., Lever, A. B. P.: Monomeric and polymeric tetra-aminophthalocyanatocobalt(II) modified electrodes: electrocatalytic reduction of oxygen. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1**, 3–16 (1997).
- [59] Song, Ch., Zhang, L., Zhang, J.: Reversible one-electron electro-reduction of O_2 to produce a stable superoxide (O_2^-) catalyzed by adsorbed Co(II) hexadecafluoro-phthalocyanine in aqueous alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **587**, 293–298 (2006).

- [60] Kobayashi, N., Janda, P., Lever, A. B. P.: Cathodic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at cobalt and iron crowned phthalocyanines adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite electrodes. *Inorganic Chemistry* **31**, 5172-5177 (1992).
- [61] Zhang, J., Tse, Y. H., Lever, A. B. P., Pietro, W. J.: Electrochemical reduction of nitrous oxide (N₂O) catalysed by tetraaminophthalocyanatocobalt(II) adsorbed on a graphite electrode in aqueous solution. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1**, 323-331 (1997).
- [62] Villagra, E., Bedioui, F., Nyokong, T., Canales, C., Sancy, M., Páez, M. A., Costamagna, J., Zagal, J. H.: Tuning the redox properties of Co-N₄ macrocyclic complexes for the catalytic electrooxidation of glucose. *Electrochimica Acta* **53**, 4883-4888 (2008).
- [63] Barrera, C., Zhukov, I., Villagra, E., Bedioui, F., Páez, M. A., Costamagna, J., Zagal J. H.: Trends in reactivity of unsubstituted and substituted cobalt-phthalocyanines for the electrocatalysis of glucose oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **589**, 212-218 (2006).
- [64] Tse, Y. H., Janda, P., Lam, H., Lever, A. B. P.: Electrode with electropolymerized tetraaminophthalocyanatocobalt(II) for detection of sulfide ion. *Analytical Chemistry*. **67**, 981-985 (1995).
- [65] Obirai, J. C., Nyokong, T.: Thiol oxidation at 2-mercaptopyrimidine-appended cobalt phthalocyanine modified glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **600**, 251-256 (2007).
- [66] Hellgardt, K., Cumming, I. W., Al-Musa, A.: The effect of electrochemical oxygen on the selectivity of the partial oxidation of propene over silver catalysts. *Solid State Ionics* **176**, 831-835 (2005).
- [67] Bettahar, M. M., Costentin, G., Savary, L., Lavalley, J. C.: Review. On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General* **145**, 1-48 (1996).
- [68] Elumalai, P., Plashnitsa, V. V., Fujio, Y., Miura, N.: Highly sensitive and selective stabilized zirconia-based mixed-potential-type propene sensor using NiO/Au composite sensing-electrode. *Sensors and Actuators B* **144**, 215-219 (2010).
- [69] Plashnitsa, V. V., Elumalai, P., Kawaguchi, T., Fujio, Y., Miura, N.: Highly sensitive and selective zirconia-based propene sensor using nanostructured gold sensing electrodes fabricated from colloidal solutions. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 7857-7862 (2009).
- [70] Chevallier, L., Bartolomeo, E. D., Grilli, M. L., Traversa, E.: High temperature detection of CO/HCs gases by non-Nernstian planar sensors using Nb₂O₅ electrode. *Sensors and Actuators B* **130**, 514-519 (2008).
- [71] Miura, N., Shiraishi, T., Shimano, K., Yamazoe, N.: Mixed-potential-type propylene sensor based on stabilized zirconia and oxide electrode. *Electrochemistry Communications* **2**, 77-80 (2000).
- [73] Schmidt-Zhang, P., Guth, U.: A planar thick film sensor for hydrocarbon monitoring in exhaust gases. *Sensors and Actuators B* **99**, 258-263 (2004).
- [74] Hibino, T., Wang, S., Kakimoto, S., Sano, M.: Detection of propylene under oxidizing conditions using zirconia-based potentiometric sensor. *Sensors and Actuators B* **50**, 149-155 (1998).
- [75] Nakatou, M., Miura, N.: Detection of propene by using new-type impedancemetric zirconia based sensor attached with oxide sensing-electrode. *Sensors and Actuators B* **120**, 57-62 (2006).

- [76] Ueda, T., Plashnitsa, V. V., Nakatou, M., Miura, N.: Zirconia-based amperometric sensor using ZnO sensing-electrode for selective detection of propene. *Electrochemistry Communications* **9**, 197–200 (2007).
- [77] Wama, R., Plashnitsa, V. V., Elumalai, P., Utiyama, M., Miura, N.: Impedancemetric zirconia-based sensor attached with laminated-oxide sensing-electrode aiming at highly sensitive and selective detection of propene in atmospheric air. *Solid State Ionics* **181**, 359–363 (2010).
- [78] Nakatou, M., Miura, N.: Detection of combustible hydrogen-containing gases by using impedancemetric zirconia-based water-vapor sensor. *Solid State Ionics* **176**, 2511 – 2515 (2005).
- [79] Kandasamy, S., Trinchì, A., Wlodarski, W., Comini, E., Sberveglieri, G.: Hydrogen and hydrocarbon gas sensing performance of Pt/WO₃/SiC MROSiC devices. *Sensors and Actuators B* **111–112**, 111–116 (2005).
- [80] Feng, C., Zhang, J., Lang, R., Jin, Z., Wu, Z., Zhang, Z.: Unusual photo-induced adsorption–desorption behavior of propylene on Ag/TiO₂ nanotube under visible light irradiation. *Applied Surface Science* **257** 1864–1870 (2011).
- [81] US Pat 7,244,939. Stuttard, D. M.: *Gas sensor*. 17.7.2007
- [82] Hudská, V., Janda, P., Nesměrák, K.: *New electrochemical cell for studies of phthalocyanines*. In: *Proceedings of 5th ISC Modern Analytical Chemistry*. Praha, Charles University in Prague, Faculty of Science 2009, p. 29–33.
- [83] Miller, J. C., Miller, J. N.: *Statistics for Analytical Chemistry*. 2nd edition. New York, Ellis Horwood 1992.
- [84] Sounart, T. L., Liu, J., Voigt, J. A., Hsu, J. W. P., Spoerke, E. D., Tian, Z., Jiang, Y.: Sequential nucleation and growth of complex nanostructured films. *Advanced Functional Materials* **16**, 335–344 (2006).
- [85] Verschueren, K.: *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Dostupné z URL: <http://www.knovel.com.ezproxy.is.cuni.cz/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=703&VerticalID=0.html> [cit. 18.5.2011]