

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Michal Nedvěď

Charakterizace planárních a porézních bórem dopovaných  
diamantových filmů pro elektroanalýzu

Characterization of planar and porous boron doped diamond films  
for electroanalysis

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Praha 2018

---

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a uvedl veškeré použité informační zdroje a literaturu. Tato bakalářská práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že eventuelní využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu, je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 21. května 2018

.....  
podpis

---

## Poděkování

V tomto odstavci bych hned na úvod rád věnoval poděkování vedoucí své bakalářské práce, paní RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D. za vstřícný přístup a nespočet cenných rad. Stejně tak patří vřelé díky Mgr. Simoně Baluchové, která mě od počátku vedla experimentální částí problematiky a předala mi tak spousty svých poznatků a zkušeností. Děkuji Věře Benešové za přínosné rady, pozitivní nahléd a věnovaný čas kdykoliv bylo potřeba. Za to vše jsem jí moc vděčný.

A na závěr, ten nejvýznamnější dík s velikou úctou patří mým rodičům za finanční i psychickou podporu během celého studia. Bez nich bych na tomto místě dnes nebyl. Srdečně a z hloubi srdce děkuji.

Tento výzkum byl proveden v rámci specifického vysokoškolského výzkumu (SVV 260440). Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky (projekt 17–15319S) a Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt GAUK 1390217).

---

## Abstrakt

Tato práce je věnována studiu vlivu koncentrace bóru a terminace povrchu v planárních a porézních BDD filmech na jejich vybrané elektrochemické vlastnosti pomocí cyklické voltametrie modelových redoxních systémů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a cyklické a diferenční pulzní voltametrie fenolických látek *m*-kresolu a dopaminu. Koncentrace bóru se pohybovala v rozmezí 500 ppm až 8000 ppm (poměr B/C v plynné fázi při depozici). Při měření elektrochemických charakteristik  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  bylo pozorováno quasi-reversibilní chování s  $\Delta E_p$  mezi 67–80 mV ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ) a 54–64 mV ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ) pro H-terminované a 60–76 mV ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ) a 51–55 mV ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ) pro O-terminované BDD filmy, to dokazuje jejich dobrou kvalitu. Při studiu fenolických látek byla obecně pozorována vyšší povrchová vodivost a menší rozdíly v oxidačních (resp. redukčních) potenciálech  $E_p$  mezi různě dopovanými filmy. Naproti tomu u O-BDD se projevilo snížení povrchové vodivosti, což vedlo k výraznějším rozdílům mezi vodivými a polovodivými filmy. Studium fenolických látek dále prokázalo pasivaci elektrodového povrchu. Porézní povrch borem dopovaných diamantových elektrod se projevil jako nevhodný pro další měření, jelikož při pokusu jej elektrochemicky čistit vložení vysokého kladného potenciálu +2400 mV došlo k odlupování a znehodnocení BDD vrstvy.

---

## Abstract

This work is devoted to study of influence of boron-doping level and surface termination of planar and porous BDD films on their selected electrochemical properties by means of cyclic voltammetry of model redox systems  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  and the cyclic and differential pulse voltammetry of the phenolic compounds of *m*-cresol and dopamine. Boron doping level was 500 ppm – 8000 ppm (B/C ratio in gas phase during deposition procedure) For  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  and  $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+})$ , quasi-reversible behaviour with  $\Delta E_p$  in the range of 67–80 mV ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ) and 54–64 mV ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ) for H-terminated surface and 60–76 mV ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ) and 51–55 mV ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ) for O-terminated BDD films Was revealed. It demonstrates their good quality. In general, higher surface conductivity and smaller differences in the oxidation (or reduction) potentials among films with different boron-doping level were observed in the study of phenolic compounds. By contrast, O-BDD showed a decrease in surface conductivity, which led to more pronounced differences between semiconducting films and films with metallic-type conductivity. The study of phenolic compounds also showed passivation of the electrode surface. The porous surface of boron-doped diamond electrodes proved to be rather inappropriate for further measurements. The surface was peeling off the substrate when electrochemically cleaned by inserting a highly positive potential of +2400 mV.

---

Předmětová hesla: analytická chemie  
elektrochemie

Klíčová slova: porézní bórem dopovaný diamant  
elektrochemie  
cyklická voltametrie  
*m*-kresol  
dopamin  
redoxní markery

Objective words: analytical chemistry  
electrochemistry

Key words: porous boron-doped diamond  
electrochemistry  
cyclic voltammetry  
*m*-cresol  
dopamine  
redox markers

---

## Obsah

<b>1</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	- 10 -
1.1	Úvod.....	- 10 -
1.2	Cíle práce .....	- 10 -
1.3	Vlastnosti BDD filmových elektrod .....	- 10 -
1.4	Příprava BDD filmových elektrod .....	- 11 -
1.4.1	Porézní BDD film.....	- 11 -
1.5	Koncentrace bóru v BDD filmech .....	- 12 -
1.6	Chemická modifikace povrchu BDD filmů .....	- 12 -
1.7	Způsoby charakterizace BDD .....	- 14 -
<b>2</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	- 15 -
2.1	Reagencie a příprava roztoků.....	- 15 -
2.2	Použité přístrojové vybavení.....	- 16 -
2.2.1	Podmínky přípravy použitých BDD filmů .....	- 17 -
2.3	Pracovní postupy.....	- 18 -
2.3.1	Postup měření voltamogramů a parametry programu .....	- 18 -
2.3.2	Způsoby vyhodnocení voltametričeských křivek .....	- 19 -
2.3.3	Statistické zpracování výsledků .....	- 19 -
<b>3</b>	<b>VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE</b> .....	- 20 -
3.1	Cyklická voltametrie redoxních systémů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ .....	- 20 -
3.2	Cyklická a diferenční pulzní voltametrie <i>m</i> -kresolu .....	- 26 -
3.2.1	Planární BDD .....	- 26 -
3.2.2	Porézní BDD .....	- 31 -
3.3	Cyklická a diferenční pulzní voltametrie dopaminu .....	- 33 -
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	- 38 -
<b>5</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	- 40 -

---

## Seznam uvedených zkratek a symbolů

BDD	bórem dopovaný diamant
BR	Britton – Robinsonův pufr
$c$	molární koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par ( <i>chemical vapor deposition</i> )
DPV	diferenční pulzní voltametrie
$E$	potenciál [mV]
$E^0$	standardní redoxní potenciál [mV]
$E_{\text{akt}}$	aktivační potenciál [mV]
$E_{\text{p}}$	potenciál píku [mV]
$E_{\text{p,A}}$	potenciál anodického píku [mV]
$E_{\text{p,K}}$	potenciál katodického píku [mV]
$\Delta E_{\text{p}}$	rozdíl potenciálů anodického a katodického píku [mV]
H-BDD	hydrogenovaný bórem dopovaný diamant
H-PBDD	hydrogenovaný porézní bórem dopovaný diamant
HFCVD	chemická depozice par pomocí žhaveného vlákna ( <i>hot filament chemical vapor deposition</i> )
$I$	proud [nA]
$I_{\text{A}}$	anodický proud [nA]
$I_{\text{K}}$	katodický proud [nA]
$I_{\text{p}}$	proud píku [nA]
$K_{\text{n}}$	tabelovaný koeficient pro výpočet intervalu spolehlivosti



---

$L_{1,2}$	interval spolehlivosti
MPCVD	chemická depozice par pomocí mikrovlnné plazmy (z anglického <i>microwave plasma chemical vapor deposition</i> )
$n$	počet měření
NHE	normální vodíková elektroda ( <i>normal hydrogen electrode</i> )
PBDD	porézní bórem dopovaný diamant
O-BDD	oxidovaný bórem dopovaný diamant
O-PBDD	oxidovaný porézní bórem dopovaný diamant
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtů
R	rozpětí (rozdíl největší a nejmenší naměřené hodnoty)
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (z anglického <i>Secondary ion mass spectrometry</i> )
$\tilde{x}$	medián

---

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Úvod

Diamant je materiál, který ve své struktuře  $sp^3$  hybridizovaných uhlíků skrývá mnoho technologicky jedinečných vlastností. Těmi jsou například extrémní tvrdost, mimořádná chemická inertnost a stabilita<sup>1,2</sup>. Mimo tyto vlastnosti se diamant v přírodě řadí mezi nejlepší elektrické izolanty a je tudíž nevhodný pro použití v elektrochemii. Ke konci 20. století bylo zjištěno, že diamantu lze dodat vodivost dopováním určitými prvky<sup>3,4</sup>, nejčastěji bórem. Tímto začala éra bórem dopovaných diamantových elektrod. Za dobu od jejich vzniku si diamantové elektrody prošly značným vývojem a jejich využití se rok od roku stále rozšiřuje<sup>5</sup>, proto je nutné nově vyrobené diamantové filmy charakterizovat a zajímat se tak o jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.

## 1.2 Cíle práce

Cílem této bakalářské práce bylo charakterizovat planární a porézní bórem dopované diamantové (BDD) elektrody o různých koncentracích bóru, které byly připraveny na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky. Záměrem tedy bylo zjistit, jaký vliv má obsah bóru a různá terminace povrchu na elektrochemické vlastnosti těchto elektrod. K tomuto účelu byla použita cyklická voltametrie (CV) modelových redoxních systémů  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ . Z řady fenolických látek pak byly pomocí cyklické a diferenční pulzní voltametrie (DPV) studovány dopamin a *m*-kresol.

Jako celek tato práce může přispět k přiblížení problematiky BDD elektrod a zdůraznění jejich unikátnosti mezi jinými materiály.

## 1.3 Vlastnosti BDD filmových elektrod

Diamant je sám o sobě izolant. Vodivosti se dosahuje dopováním různými prvky jako je například síra, dusík, fosfor nebo bór<sup>6</sup>. Díky tomu je získán elektrodový materiál, jehož specifické vlastnosti ho odlišují od jiných typů elektrod. Těmito vlastnostmi jsou chemická a mechanická stabilita, nízký proud pozadí, velmi široké potenciálové okno v katodické i anodické oblasti ve vodných i nevodných prostředích. Je stabilní vůči korozi a díky inertnímu povrchu je relativně odolný vůči adsorpci organických látek, což snižuje náchylnost k pasivaci elektrodového povrchu<sup>7-9</sup>. V neposlední řadě vzbuzuje mnoho

---

pozornosti biokompatibilita tohoto materiálu. Díky této vlastnosti je velmi perspektivním v oblasti medicíny při konstrukci biosenzorů<sup>8,10</sup>.

## 1.4 Příprava BDD filmových elektrod

Elektrody na bázi diamantu jsou komerčně dostupné, lze je však i připravit. Nejvyužívanější metodou pro přípravu BDD filmů je chemická depozice par (CVD)<sup>2</sup>. Ta spočívá v depozici uhlíku ze směsi methanu a vodíku na zvolený substrát<sup>8</sup>. Většina BDD filmů je nanášena na křemíkovém substrátu, který je využíván především pro svoji strukturní podobnost k diamantu. Kvůli značné křehkosti křemíku však v současné době stále probíhají výzkumy, které mají za cíl najít nový vhodnější substrát. Pro takové účely již byl testován wolfram, niob, molybden nebo titan<sup>11</sup>. Výhodou kovových substrátů je například možnost připravit velkoplošné elektrody<sup>8</sup>. V případě BDD je jako dopant do reakční směsi přidáván diboran či trimethylboran. K depozici diamantu na křemíkovém substrátu je třeba jej přeleštěním naočkovat nanokrystalickým diamantem. Tyto nanokrystaliky budou v pozdější fázi depozice sloužit jako nukleační centra<sup>2</sup>. Aby vůbec mohla depozice začít, je třeba do celého systému dodat energii a aktivovat tím reakční plyn. K tomuto účelu je využíváno buď tepelné energie, která je do systému vkládána pomocí žhaveného vlákna (HFCVD), nebo elektrické energie. V takovém případě se jedná o chemickou depozici par pomocí mikrovlnné plasmy (MPCVD). V obou případech tato energie nastartuje proces disociace vodíku v reakční směsi, tj. vznik reaktivních vodíkových radikálů<sup>12-14</sup>, které se stabilizují dalším vodíkem pocházejícím z molekuly methanu (zdroj uhlíku). Tímto způsobem přijde uhlík v molekule methanu o všechny čtyři vodíky a následně se stabilizuje právě na místech s nejnižší energií, na nanokrystalech diamantu, sloužících jako nukleační centra. Díky tomu se tvoří velmi kvalitní dopovaný diamantový film.

### 1.4.1 Porézní BDD film

Novými technologickými postupy lze připravit porézní bórem dopované diamantové (PBDD) filmy. Struktuovaný povrch BDD filmů může vykazovat vyšší citlivost, rychlejší přenos elektronů, zvýšenou selektivitu a vyšší kapacitu dvojvrstvy ve srovnání s planárními BDD filmy<sup>15-17</sup>. Z těchto důvodů se jeví jako velmi perspektivní materiál. V současné době existuje mnoho způsobů, jak PBDD připravit. Obecně tyto metody lze rozdělit do dvou hlavních kategorií. V prvním případě se jedná o vyleptávání diamantu pomocí šablon<sup>18,19</sup>,

---

v druhém pak nanášení BDD filmu na nanostrukturovaný porézni povrch<sup>20,21</sup>. Způsob, jakým byly připraveny PBDD použité v této práci, je popsán v experimentální části v kapitole 2.2.1.

### 1.5 Koncentrace bóru v BDD filmech

Obsah bóru v BDD filmech je jeden z důležitých faktorů ovlivňujících jejich povrchovou morfologii, vodivost a elektrochemické vlastnosti. Koncentrace bóru ve výsledném BDD filmu je určena poměrem B/C v plynné fázi reakční směsi při CVD. Hodnoty se pohybují nejčastěji v rozmezí 100 ppm – 15000 ppm. To odpovídá koncentraci bóru přibližně  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  až  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ve výsledném BDD filmu, přičemž počet atomů v diamantové mřížce je přibližně  $2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$  (cit.<sup>22</sup>). Koncentrace bóru  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  tedy odpovídá 1 atomu bóru na 1000 atomů uhlíku<sup>6</sup>. Koncentrace bóru pohybující se okolo  $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (mezi 1000 ppm a 2000 ppm) je považována za teoretickou hranici mezi polovodivým a vodivým charakterem BDD filmů.

Stanovení přesné koncentrace bóru v BDD filmech je problematické. V praxi je prováděno hmotnostní spektrometrií sekundárních iontů (SIMS), neutronovým hloubkovým profilováním či Ramanovou spektroskopií<sup>22</sup>.

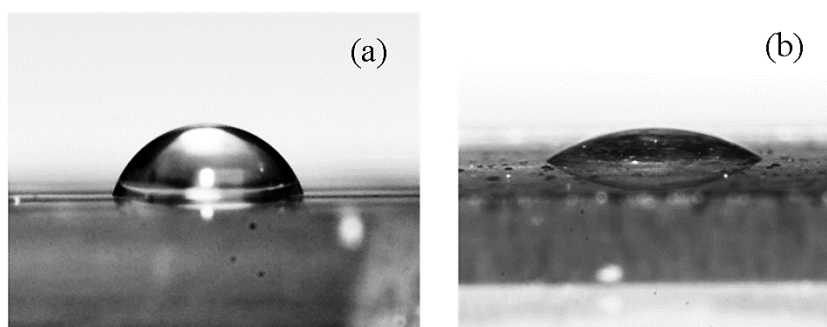
### 1.6 Chemická modifikace povrchu BDD filmů

Velmi podstatný vliv na elektrochemické vlastnosti BDD filmů má terminace povrchu. Tuto charakteristiku je možné do jisté míry ovlivnit a upravit povrch elektrody tak, aby byl vhodnější pro požadované účely. Díky vodíku, který je přítomen v reakční směsi při přípravě metodou CVD, popsané v kapitole 1.4, má elektroda povrch terminovaný vodíkem (H-BDD)<sup>2</sup>. Hydrogenované BDD filmy se vyznačují vyšší povrchovou vodivostí a mají nepolární hydrofobní charakter<sup>8,23</sup>. Přestože vodíkové zakončení je nějakou dobu stabilní, po čase vodíkové vazby ubývají a jsou nahrazeny kyslíkovými skupinami vlivem oxidace kyslíkem ze vzduchu<sup>24,25</sup>, což má za následek změnu elektrochemických vlastností. Proto je-li pro analytické využití třeba H-BDD elektroda, je nutné tento povrch regenerovat. Existuje způsob, který umožňuje rehydrogenaci povrchu BDD elektrod. Ten spočívá v aplikaci dostatečně záporného potenciálu k redukci vodíku v kyselém prostředí<sup>25,26</sup>. Díky této katodické polarizaci elektrody je možné docílit reprodukovatelnosti výsledků<sup>27</sup>.

Naproti tomu BDD filmy, které na svém povrchu mají převahu kyslíkových skupin (ketonová, etherová, hydroxylová, karboxylová), mají částečně záporný náboj na povrchu, nižší povrchovou vodivost, jsou polární a hydrofilní<sup>28,29</sup>. K vývoji vodíku i kyslíku na kyslíkem terminovaných elektrodách (O-BDD) dochází při vyšších potenciálech, potenciálové okno je tedy v případě oxidovaného povrchu větší<sup>30</sup>. Přestože je výše napsáno, že vlivem vzdušné oxidace dochází k přeměně H-BDD na O-BDD, je tato přeměna pomalá a existuje několik laboratorních způsobů, jak oxidovaný povrch získat. Nejběžnější metodou je elektrochemická anodická aktivace<sup>28</sup>. Vložení vysokého kladného aktivčního potenciálu  $E_{akt}$  v oblasti úniku základního elektrolytu v prostředí silné kyseliny dochází k tvorbě hydroxylových radikálů vlivem rozkladu vody podle rovnice (1). Tyto radikály mají za následek jak oxidaci povrchu elektrody, tak i nečistot<sup>12,31</sup>. Díky tomu je možné udržovat povrch elektrody neustále čistý a zajistit tak spolehlivost a reprodukovatelnost výsledků<sup>32</sup>.



Velmi jednoduchým způsobem, jak odlišit H-BDD a O-BDD, je měření kontaktních úhlů<sup>2</sup>. Tato metoda velmi kvalitně znázorňuje hydrofobní vlastnosti H-BDD elektrod oproti hydrofilnímu oxidovanému povrchu. Ilustračně tento jev zobrazuje obrázek (Obr. 1).



**Obr. 1:** Zobrazení kapky vody na (a) H-BDD a (b) O-BDD (převzato a upraveno z cit<sup>2</sup>).

Kromě hydrogenovaného a oxidovaného povrchu je možné BDD elektrody chemicky modifikovat fluorací povrchu či navázáním aminoskupin<sup>12</sup>.

---

## 1.7 Způsoby charakterizace BDD

Existuje mnoho metod pro zjištění kvality BDD filmů. Každá z těchto metod pak slouží ke zjištění jiného aspektu kvality. Pomocí Ramanovy spektroskopie je možné určit obsah  $sp^2$  nečistot<sup>33</sup>. Podobně pak pomocí hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů je možné určit složení povrchu BDD filmu. Skenovací elektronová mikroskopie nabízí možnost studia morfologie povrchu<sup>34</sup>. V elektrochemii však velmi podstatnou roli hraje právě elektrochemická charakterizace BDD filmů ke studiu odezvy rozličných látek či modelových redoxních systémů. Jako modelové redoxní systémy (markery) se nejčastěji využívají  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a jejich cyklická voltametrie (CV). V závislosti na kvalitě povrchu pak může být pozorován reverzibilní nebo quasi-reverzibilní přenos elektronu. Obecně platí, že pro reverzibilní elektrochemický děj, který vyměňuje jeden elektron, nabývá rozdíl potenciálů anodického a katodického píku  $\Delta E_p$  teoretickou hodnotu 59 mV a poměr velikosti anodického a katodického proudu  $I_A/I_K$  je roven jedné<sup>35</sup>. Pro další studium je možné využívat i dalších voltametrických metod, jako je například DPV.

---

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Reagencie a příprava roztoků

Veškeré chemikálie, které byly k práci použity, měly čistotu p.a. a byly použité bez jakéhokoliv dalšího čištění.

- Chlorid draselný, pevný (Lachema, Brno, ČR)
- Trihydrát hexakynoželeznatanu draselného (Lachema, Brno, ČR)
- Chlorid hexaamminruthenitý (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- Hydroxid sodný (Penta, Chrudim, ČR)
- Kyselina sírová (Penta, Chrudim, ČR)
- Kyselina boritá (Lach-Ner, Neratovice, ČR)
- Kyselina octová (99%, Lachema, Brno, ČR)
- Kyselina trihydrogenfosforečná (85%, Penta, Chrudim, ČR)
- Dihydrát dihydrogenfosforečnanu sodného (Lach-Ner, Neratovice, ČR)
- Metanol (Penta, Chrudim, ČR)
- *m*-kresol (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)
- Dopamin (Sigma-Aldrich, St. Louise, USA)

Všechny roztoky byly připraveny přesným odvážením či odměřením předem vypočítaného množství na analytických váhách, kvantitativním převedením do odměrných baněk a následným doplněním po rysku.  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  KCl,  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH byly připraveny v deionizované vodě. Roztoky redoxních modelových systémů  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>,  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/2+</sup> byly rozpuštěny v zásobním roztoku základního elektrolytu KCl, který je zmíněný výše. Dopamin a *m*-kresol byly připraveny v pufrech,  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  *m*-kresol v Britton – Robinsonově (BR) pufru o pH 2,0 a  $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  dopamin ve fosfátovém pufru o pH 7,4. Příprava těchto pufrů je popsána níže.

Britton – Robinsonův pufr o pH 2,0 byl připravený smíšením kyselé a zásadité složky v poměru vhodném pro dosažení pH, které bylo vyžadováno. Kyselá složka byla tvořena třemi různými kyselinami: fosforečnou, octovou a boritou, všechny o koncentraci

$0,04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zásaditou složku tvořil hydroxid sodný o koncentraci  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Přesná hodnota pH stanovena za použití pH metru.

Fosfátový pufr o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a pH 7,4 byl připravený přesným odvážením jeho kyselé složky, tj.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a rozpuštěním v deionizované vodě. Požadované pH bylo zajištěno dotitrováním koncentrovaným roztokem silné zásady hydroxidu sodného.

K přípravě všech vodných roztoků byla použita deionizovaná voda (Millipore Mili plus Q systém, USA), jejíž odpor nebyl menší než  $18,2 \text{ M}\Omega$ . Všechna experimentální měření byla prováděna při laboratorní teplotě.

## 2.2 Použité přístrojové vybavení

Všechna voltametrická měření byla provedena na přístroji Eco-Tribo Polarograf, který byl ovládaný počítačovým programem PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, ČR). Bylo využito konvenční tříelektrodové uspořádání s argentschloridovou referenční elektrodou ( $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ ), pomocnou platinovou elektrodou (obě Elektrochemické detektory, Turnov, ČR) a jako pracovní elektrody byly využity BDD elektrody, které byly připraveny na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky. Přesné podmínky jsou uvedeny v podkapitole 2.2.1. Elektrodové tělo bylo od firmy NeoCoat, přičemž otvor elektrody je  $3,6 \text{ mm}$ , tedy dostupná plocha elektrody je zhruba  $10,2 \text{ mm}^2$ .



**Obr. 2:** Komerčně dodávané elektrodové tělo firmy NeoCoat. V pravém dolním rohu je přiložen používaný BDD film.

Ke zjištění přesné hodnoty pH byl použit digitální pH-metr s kombinovanou skleněnou elektrodou (Jenway, Essen, UK)



---

### 2.2.1 Podmínky přípravy použitých BDD filmů

Planární a porézní BDD filmy byly připraveny na Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky a jejich příprava je blíže popsána v publikaci<sup>21</sup>.

Planární BDD vrstvy byly nanесeny na vodivý křemíkový substrát o velikosti 25 mm<sup>2</sup>. Před nanесením byly substráty čištěny ultrazvukem v acetonu a ethanolu, ponořeny ve směsi 1% kyseliny fluorovodíkové a 0,1% kyseliny chlorovodíkové. Takto připravený substrát byl naočkován nanodiamantovými částicemi ve vodném koloidu a umístěn do komory, ze které byl odčerpán vzduch k vytvoření vakua. Růst BDD byl poté prováděn za podmínek: 0,5% methanu ve vodíku, tlak plynu 50 mbar, mikrovlnný výkon 1150 W, teplota substrátu zhruba 750 °C, doba trvání růstu byla 5 hodin. Dopování bórem bylo získáno přidáním trimethylboranu v plynné fázi v poměru B/C 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm a 8000 ppm. Takto připravené BDD filmy byly následně použity jako základní vrstva i pro přípravu PBDD.

Pro přípravu PBDD filmu (B/C 4000 ppm), 4–5 μm silného, byl odstředivým způsobem (3000 otáček za minutu po dobu 30 s) na horní stranu planárního BDD nanесen roztok polymeru obsahující SiO<sub>2</sub> vlákna naočkováná nanodiamantovými částicemi. Následně byl sušen na horké desce o teplotě 110 °C po dobu 90 s. Po rotačním nanášení a sušení byla provedena depozice diamantu s použitím stejných podmínek, jaké byly popsány výše. Tento postup byl opakován třikrát pro získání homogenní 15 μm silné vrstvy nanokrystalického BDD.

## 2.3 Pracovní postupy

### 2.3.1 Postup měření voltamogramů a parametry programu

Vždy před zavedením nové destičky s deponovaným BDD filmem do elektrodového těla byla na zadní křemíkovou stranu destičky nanесena malá vrstva grafitu z obyčejné tužky pro zlepšení vodivosti mezi BDD elektrodou a elektrodovým tělem.

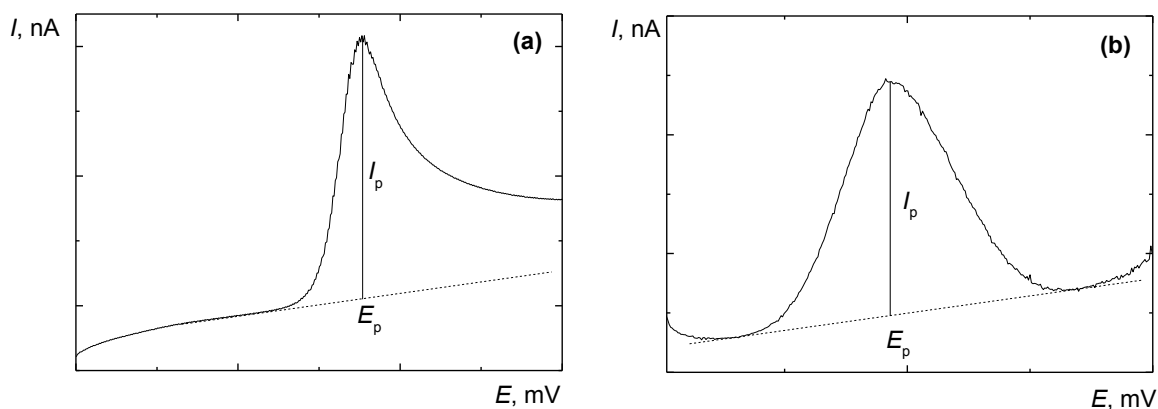
Pro prvotní charakterizaci a porovnání kinetiky přenosu elektronu BDD filmů, které byly po CVD terminovány vodíkem, byla využita CV modelových redoxních systémů, a sice  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  (oba v  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ ). Všechny cyklické voltamogramy základního elektrolytu i zmíněných modelových redoxních systémů byly měřeny pětkrát rychlostí scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Po tomto měření byl povrch BDD elektrod oxidován vložением aktivačního potenciálu  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$  v prostředí  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  po dobu  $t = 20 \text{ min}$ . Po této aktivaci byl změřen znovu základní elektrolyt s modelovými redoxními systémy stejně jako v případě hydrogenovaného povrchu.

Pro studium vlivu koncentrace bóru a terminace elektrod na elektrochemické chování fenolických látek,  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  dopaminu ve fosfátovém pufru o pH 7,4 a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  *m*-kresolu v BR pufru o pH 2,0, byly využity metody CV a DPV. Roztoky obou studovaných látek byly vždy čerstvě připraveny do 10ml odměrných baněk a následně převedeny do polarografických nádobek. Bylo měřeno na nové sadě BDD elektrod (vyrobených za stejných podmínek). Vždy byl měřen nejdříve základní elektrolyt, v tomto případě pufr, a poté studovaná látka. Cyklické i diferenční pulzní voltamogramy byly měřeny pětkrát, rychlostí scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (CV) a  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (DPV). Před každou sérií měření byl povrch opláchnut metanolem a deionizovanou vodou.

Po změření zmíněných fenolických látek byl povrch elektrod oxidován vložением aktivačního potenciálu  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$  v prostředí  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  po dobu  $t = 20 \text{ min}$ . Na O-BDD byla následně za stejných podmínek provedena měření jako na H-BDD s tím rozdílem, že navíc u CV před každou sérií pěti scanů a v případě DPV před každým scanem byl povrch elektrod regenerován vložением čistícího potenciálu  $+2400 \text{ mV}$  v míchaném roztoku po dobu 30 sekund.

### 2.3.2 Způsoby vyhodnocení voltametrických křivek

Veškerá zpracování naměřených voltametrických křivek byla provedena v programu PolarPro 5.1 (Eco-Trend Plus, Praha, ČR). Způsob, jakým byly odečítány potenciály a proudy píků získaných při CV a DPV, je znázorněn na obrázku (Obr. 3).



**Obr. 3:** Způsob vyhodnocení voltamogramů naměřených metodami (a) CV a (b) DPV.

Grafy, které jsou v této práci uvedeny byly vytvořeny v programu OriginPro9 (Northampton, MA, USA). Statistické zpracování a další výpočty byly provedeny softwarem Microsoft Excel.

### 2.3.3 Statistické zpracování výsledků

V rámci této bakalářské práce bylo každé měření prováděno pětkrát. Počet měření ( $n$ ) byl menší než sedm, proto bylo využito rovnice (2). Poté, co byly výsledky seřazeny od nejnižší hodnoty po nevyšší, byl vybrán medián ( $\tilde{x}$ ) jako střední hodnota.

Interval spolehlivosti  $L_{1,2}$  neboli mez opakovatelnosti udává, že skutečná hodnota s pravděpodobností 95 % leží uvnitř tohoto intervalu.

$$L_{1,2} = K_n \cdot R \quad (2)$$

Kde  $K_n$  je tabelovaný koeficient pro daný počet měření.

Nejistota všech měření je vyjádřena jako interval spolehlivosti na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ .<sup>36</sup>

### 3 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

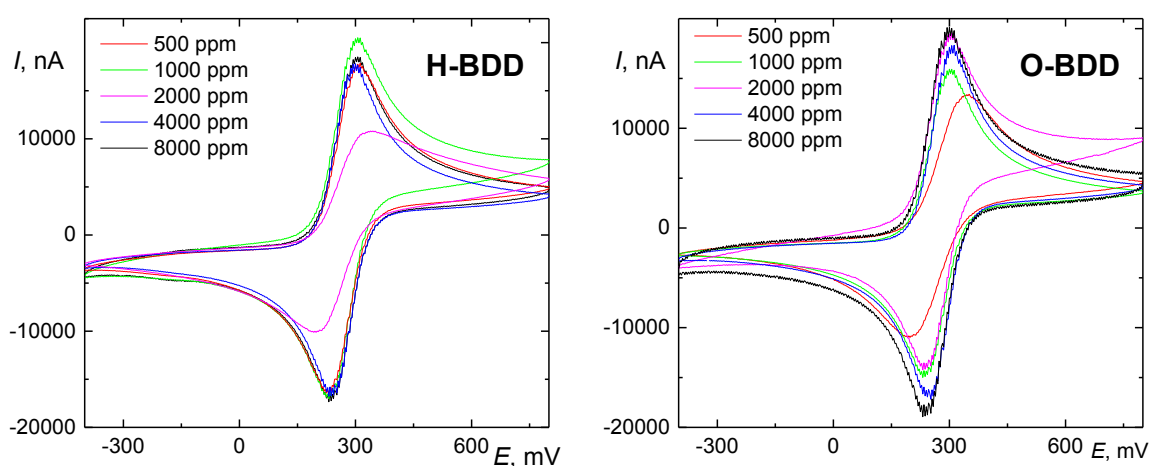
#### 3.1 Cyklická voltametrie redoxních systémů $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$

Ke sledování vlivu množství bóru a různé terminace povrchu na elektrochemické vlastnosti pracovních BDD elektrod byla využita metoda cyklické voltametrie modelových redoxních systémů. V první řadě byl vybrán  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztok  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $E^0 = +361 \text{ mV}$ , vs. NHE)<sup>37</sup> v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl. Tento často využívaný redoxní systém vyměňující jeden elektron se řadí mezi tzv. *inner sphere* redoxní markery. V elektrochemii je využíván především díky tomu, že přenos elektronu je citlivý na stav povrchu elektrody. Silně interaguje s  $\pi$  elektrony, které se například nacházejí na oxidovaném povrchu (karbonylová/karboxylová skupina) a dochází tak ke zpomalení přenosu elektronu.

Bylo změřeno pět po sobě jdoucích cyklických voltamogramů v potenciálovém rozsahu od  $-400 \text{ mV}$  do  $+800 \text{ mV}$ , přičemž rychlost polarizace byla  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Nejprve byla proměřena série BDD elektrod bez anodické aktivace, tedy v takovém stavu, v jakém byly připraveny. Na jejich povrchu tedy byly terminovány vodíky (H-BDD). Po anodické aktivaci v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , kdy byl na pracovní elektrodu vkládán vysoký kladný potenciál o hodnotě  $+2400 \text{ mV}$  po dobu 20 minut, bylo změřeno za stejných podmínek totéž.

Na základě naměřených cyklických voltamogramů (Obr. 4) a hodnot uvedených v tabulce (Tab. 1) je vidět vysoká kvalita připravených filmů. V případě H-BDD mohou být pozorovány relativně nízké a stabilní hodnoty  $\Delta E_p$  v rozmezí  $67\text{--}80 \text{ mV}$ . Pouze pro BDD film o koncentraci bóru 2000 ppm bylo pozorováno odlišné chování, to se projevilo snížením výšky píku a zvýšením rozdílu  $\Delta E_p = 143 \pm 3 \text{ mV}$  značící pomalejší přenos elektronu. Měření bylo opakováno na jiném BDD filmu ze stejné série výroby, výsledek byl stále stejný. Je možné, že důvodem této abnormality je fakt, že se v této oblasti koncentrace bóru nachází pomyslná hranice mezi polovodivým a vodivým charakterem těchto elektrod, případně byla série těchto elektrod znečištěna, což se projevilo při prvním měření na těchto filmech. Lze tak usuzovat z naměřených Ramanových spekter těchto filmů a kompletní spektrální a elektrochemické charakterizace včetně přesného určení koncentrace bóru přímo v deponovaném filmu, provedeném na dříve deponované sérii BDD filmů připravených za velmi obdobných podmínek. U těch byla určena hranice změny charakteru vodivosti mezi elektrodou 1000 ppm ( $1,7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) a 2000 ppm ( $2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>22</sup>. Žádný výraznější trend

ve sledovaných parametrech ( $\Delta E_p$ ,  $I_A$ ,  $I_K$ ,  $I_A/I_K$ ) zde pozorován nebyl, ale i tak je možné pozorovat mírně vyšší hodnotu  $\Delta E_p$  pro 500 ppm BDD elektrodu  $80 \pm 2$  mV. To opět poukazuje na pomalejší přenos elektronu způsobený polovodičným charakterem tohoto BDD filmu. Na O-BDD je možné pozorovat tento jev mnohem výrazněji. V obecném měřítku lze říci, že elektrochemickou oxidací BDD elektrod došlo ke stabilizaci parametrů reverzibility, což se projevilo snížením hodnoty  $\Delta E_p$  na 60–76 mV. O-BDD oproti H-BDD vykazují tedy rychlejší přenos elektronu, kromě elektrody s předpokládaným polovodičným charakterem 500 ppm. Zde došlo k mírnému zhoršení reverzibility v podobě zvýšení  $\Delta E_p$  oproti H-BDD elektrodě na  $153 \pm 4$  mV. Poměr katodického a anodického proudu byl na H-BDD i O-BDD roven téměř jedné.



**Obr. 4:** Cyklické voltamogramy redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl naměřené na BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000: (a) před anodickou aktivací (H-BDD), (b) po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400$  mV,  $t = 20$  min; O-BDD). Rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen je vždy třetí scan z pěti měřeních.

**Tab. 1:** Rozdíly potenciálů anodického a katodického píku  $\Delta E_p$  a poměry jejich výšek  $I_A/I_K$  pro modelový redoxní systém  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl naměřené na BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000: před anodickou aktivací (H-BDD), po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ; O-BDD). Měřeno metodou CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

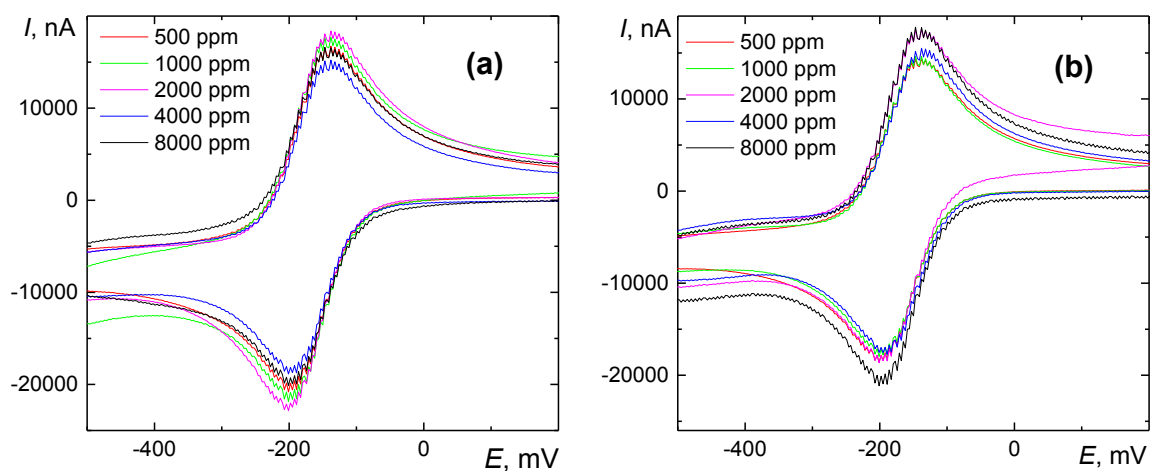
B/C (ppm)	H-BDD				O-BDD			
	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$ I_A/I_K ^a$	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$ I_A/I_K ^a$
500	80±2	1,873±0,009	1,889±0,012	0,99	153±4	1,380±0,010	1,277±0,009	1,08
1000	75±2	2,014±0,023	2,015±0,007	1	69±3	1,698±0,002	1,679±0,008	1,01
2000	143±3	1,135±0,013	1,148±0,013	0,99	76±1	1,836±0,012	1,772±0,005	1,03
4000	67±4	1,889±0,009	1,873±0,002	1,01	60±2	1,930±0,005	1,909±0,007	1,01
8000	76±2	1,908±0,010	1,908±0,008	0,99	69±2	2,051±0,012	2,036±0,011	1,01

<sup>a</sup> poměr mediánů

Dalším hojně využívaným modelovým redoxním systémem je  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  ( $E^0 = 100 \text{ mV}$ , vs. NHE)<sup>37</sup>. Tento redoxní marker patří mezi tzv. *outer sphere* redoxní markery. V tomto případě se tedy jedná o redoxní systém, který není citlivý na povrch elektrodového materiálu a rychlost přenosu elektronu jím tedy není ovlivněna. Přenos elektronu probíhá volně přes monovrstvu rozpouštědla.

S modelovým redoxním systémem  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  bylo pracováno stejně jako v případě  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Byly změřeny voltamogramy metodou CV v potenciálovém rozsahu od  $-800 \text{ mV}$  do  $+600 \text{ mV}$ . Hodnoty  $\Delta E_p$ , proudy katodických a anodických píků a poměry jejich výšek  $I_A/I_K$  jsou uvedeny v tabulce (Tab. 2). Naměřené voltamogramy metodou CV jsou zobrazené na obrázku (Obr. 5).

Z grafického znázornění, a především příslušné tabulky jsou jasně vidět nepříliš velké rozdíly v sledovaných parametrech mezi H-BDD a O-BDD. Tento fakt potvrzuje necitlivost tohoto modelového redoxního systému na elektrodový povrch. S ohledem na vlastnosti BDD filmů s různou terminací povrchu, popsané v kapitole 1.6, jsou zde pozorovatelné mírně vyšší hodnoty proudů pro hydrogenovaný povrch BDD filmů, zřejmě v důsledku jeho vyšší povrchové vodivosti. Na druhou stranu v případě O-BDD byla pozorována určitá stabilizace  $\Delta E_p$  v rozsahu  $51\text{--}55 \text{ mV}$ , tj. nižší hodnotou, než je teoretická hodnota  $59 \text{ mV}$  pro difusně řízený reverzibilní děj při výměně jednoho elektronu. To mohlo být způsobeno tím, že povrch oxidovaných BDD elektrod má částečně záporný náboj (kapitola 1.6), což může vést k adsorpci  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  na povrch elektrody vlivem elektrostatické interakce mezi kladně nabitým kationtem a záporně nabitým povrchem.



**Obr. 5:** Cyklické voltamogramy redoxního systému  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl naměřené na BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000: (a) před anodickou aktivací (H-BDD), (b) po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ; O-BDD). Rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen je vždy třetí scan z pěti měřených.



**Tab. 2:** Rozdíly potenciálů anodického a katodického píku  $\Delta E_p$  a poměry jejich výšek  $I_A/I_K$  pro modelový redoxní systém  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl naměřené na BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000: před anodickou aktivací (H-BDD), po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ; O-BDD). Měřeno metodou CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

c	H-BDD				O-BDD			
	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$ I_A/I_K ^a$	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A$ (nA)	$I_K$ (nA)	$ I_A/I_K ^a$
500	64±2	2,108±0,103	2,019±0,084	0,96	54±6	1,886±0,097	1,768±0,064	0,94
1000	54±6	2,224±0,152	2,096±0,154	0,94	53±1	1,779±0,105	1,718±0,090	0,97
2000	63±3	2,340±0,141	2,257±0,079	1,00	55±5	2,021±0,098	1,913±0,043	0,97
4000	63±6	1,752±0,110	1,727±0,072	1,01	51±2	1,848±0,141	1,820±0,048	1
8000	56±5	2,010±0,166	1,979±0,084	0,99	55±1	1,978±0,173	1,954±0,058	1,00

<sup>a</sup> poměr mediánů

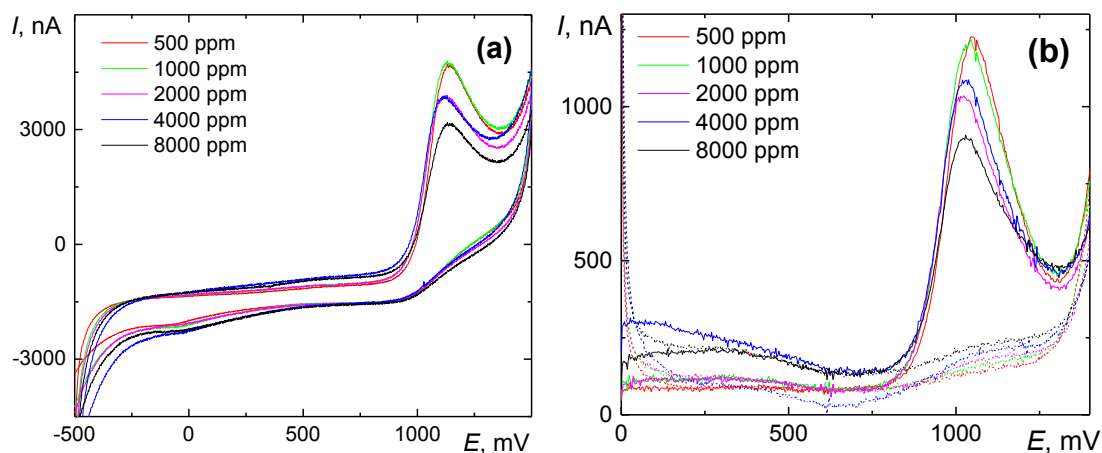
## 3.2 Cyklická a diferenční pulzní voltametrie *m*-kresolu

Dalším předmětem zkoumání byl vliv koncentrace bóru a terminace BDD elektrod na elektrochemické chování fenolických látek, konkrétně *m*-kresolu a dopaminu (kapitola 3.3). Při studiu *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 bylo měřeno na planárních (kapitola 3.2.1) i na porézních (kapitola 3.2.2) BDD filmech. Měřeno bylo metodami CV i DPV.

### 3.2.1 Planární BDD

Stejně jako při měření redoxních systémů, jejichž výsledky jsou uvedeny v předchozí kapitole 3.1, bylo nejprve měřeno na anodicky nezaktivovaných planárních H-BDD. Získané hodnoty potenciálů  $E_p$  a proudů oxidačních píků  $I_p$  jsou shrnuté v tabulce (Tab. 3). Naměřené voltametrické křivky jsou vyobrazené na obrázcích (Obr. 6 a Obr. 7). Povrch těchto filmů nebyl v průběhu měření elektrochemicky čištěn vložení vysokého kladného potenciálu +2400 mV. Není to možné, jelikož dochází k rychlé přeměně na O-terminovaný povrchu.

Bylo zjištěno, že při CV *m*-kresolu byl pozorován ireverzibilní děj, což se projevilo objevením jednoho oxidačního píku v anodickém scanu. Tento pík pravděpodobně odpovídá oxidaci *m*-kresolu na fenoxyradikál. Na základě předchozích studií je možné předpokládat, že fenoxyradikály spolu následně reagují a tvoří polymerní film, který způsobuje pasivaci povrchu elektrody a pokles proudové odezvy<sup>38,39</sup>, to je uvedené na obrázku (Obr. 7). Z tohoto důvodu nebyly tyto hodnoty statisticky zpracovány a uvedeny jsou pouze hodnoty proudu z prvního scanu. Žádná výrazná závislost tohoto poklesu na koncentraci bóru v BDD filmech nebyla pozorována. Procentuální pokles se pohyboval v rozmezí 40–48 % mezi 1. a 2. scanem, mezi prvním a posledním scanem pak tento pokles byl o 66–79 %. Z hodnot oxidačních proudů  $I_p$  prvního scanu lze pak vyzorovat jistý trend, že s rostoucí koncentrací bóru B/C klesá proudová odezva (v případě CV i DPV). Ohledně potenciálu oxidace *m*-kresolu byla jak při CV, tak při DPV pozorována relativní stabilizace hodnot a nebyl zde zjištěn žádný výrazný trend v závislosti na koncentraci bóru ve filmu.

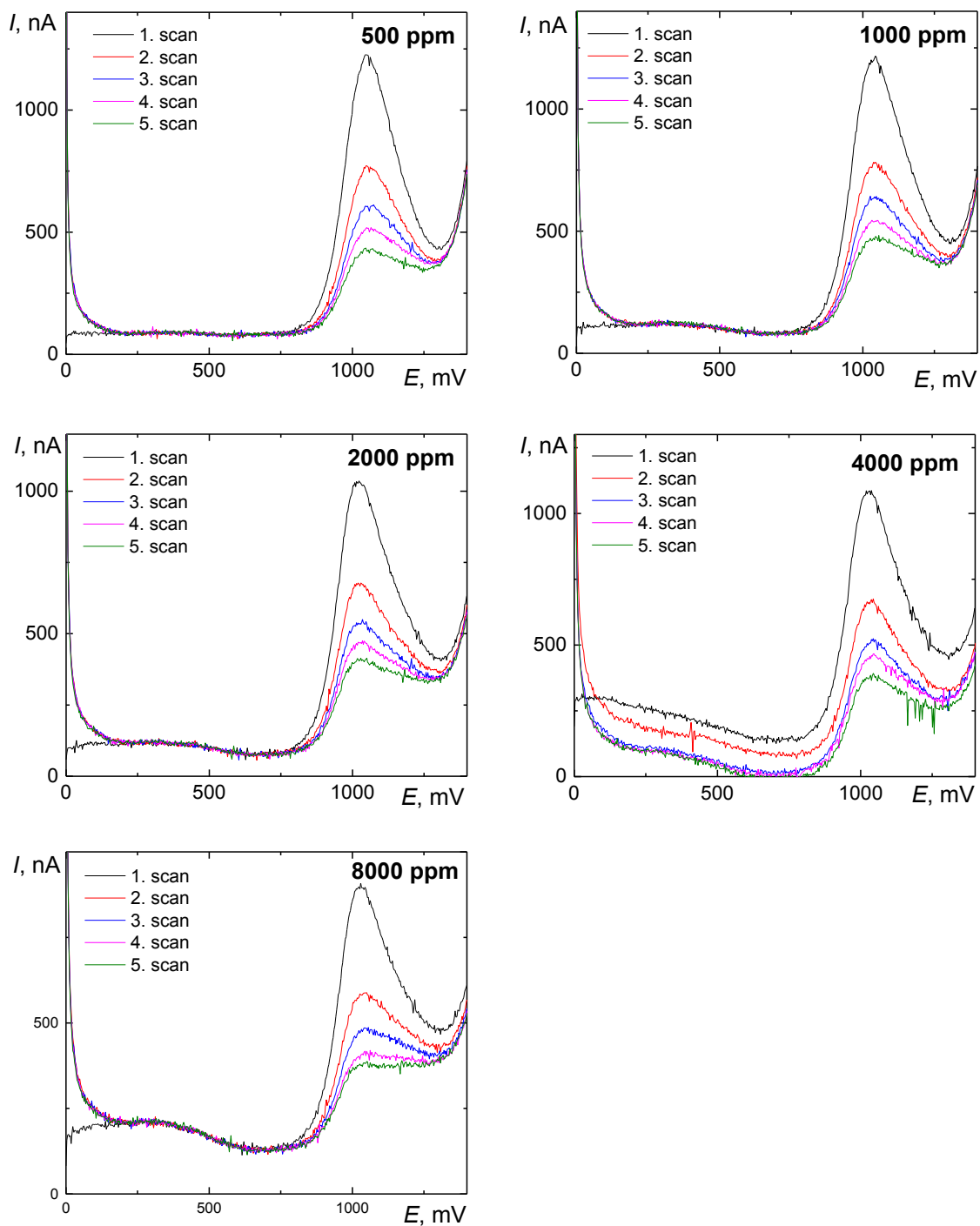


**Obr. 6:** Voltamogramy *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřené na H-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy první scan z pěti měřených; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy první scan z pěti měřených, čárkovaně je značena linie základního elektrolytu.

**Tab. 3:** Potenciály a proudy anodických píků *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřené na H-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

B/C (ppm)	CV		DPV	
	$E_p$ (mV)	$I_p^a$ (nA)	$E_p$ (mV)	$I_p^a$ (nA)
500	1163±17	5597	1047±3	966
1000	1151±17	5653	1044±8	943
2000	1151±4	4746	1017±4	802
4000	1130±17	4450	1038±10	798
8000	1151±17	3836	1032±10	618

<sup>a</sup> uvedena je hodnota proudu 1. scanu



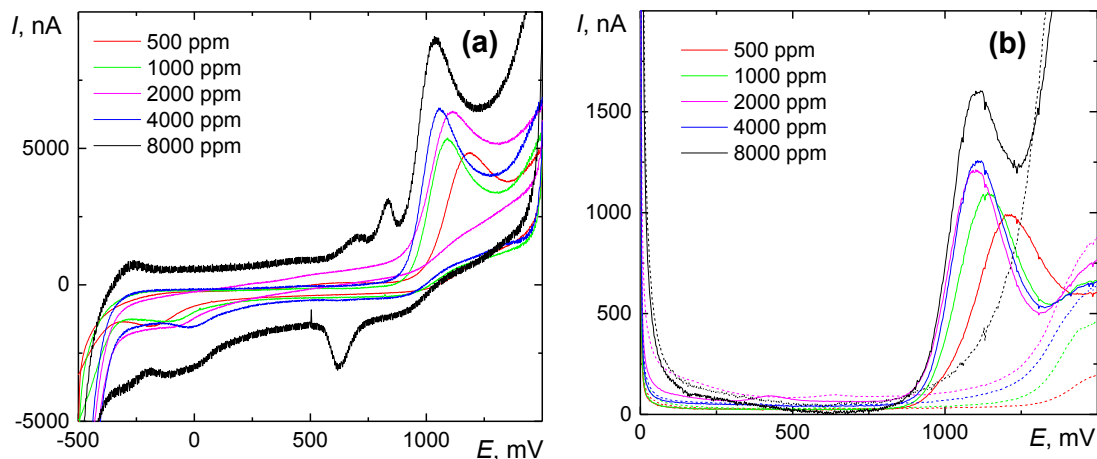
**Obr. 7:** Diferenční pulzní voltamogramy *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřeno na H-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Zobrazeno je vždy pět po sobě jdoucích scanů.

Po následné anodické aktivaci bylo změřeno totéž na O-BDD, přičemž při CV byl před každou sérií pěti scanů na elektrodu vkládán aktivační potenciál  $E_{akt} = +2400$  mV po dobu 30 sekund, v případě DPV byla BDD elektroda anodicky aktivována před každým jednotlivým scanem z pěti měření. Hodnoty potenciálů  $E_p$  a proudů oxidačních píků  $I_p$  jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4). Naměřené voltametrické křivky jsou vyobrazené na obrázcích (Obr. 8 a Obr. 9). Při těchto měřeních nebyly statisticky vyhodnocovány oxidační proudy *m*-kresolu při CV, jelikož elektrochemické čištění bylo aplikováno před každou sérií pěti měření, nikoliv před každým jednotlivým scanem, tj. docházelo opět k pasivaci elektrodového povrchu, jak je psáno výše v případě H-BDD.

Na oxidovaném povrchu lze vyzorovat hned několik jevů, které ho odlišují od hydrogenovaného povrchu. Je tedy zřejmé, že oxidace *m*-kresolu je ovlivněna nejen koncentrací bóru, ale i terminací povrchu. Obecně byly na O-BDD pozorovány větší rozdíly mezi potenciály oxidace mezi BDD filmy s různou koncentrací bóru než na H-BDD. Při CV se rozsah těchto hodnot pohybuje v intervalu 1038 mV (8000 ppm) – 1193 mV (500 ppm). Hodnoty z DPV pak v rozsahu 1087 mV (8000 ppm) – 1201 mV (500 ppm). V obou případech je patrný trend, že s rostoucí úrovní dopování probíhá oxidace na O-BDD snadněji a ukazuje to tak na vzrůstající vodivost v závislosti na úrovni dopování. Porovnáním proudové odezvy z CV i DPV na BDD filmech s koncentrací bóru B/C 500 ppm a 1000 ppm, které jsou obecně považovány za polovodivé, byla na O-BDD pozorována nižší hodnota oxidačního proudu než na H-BDD. To svědčí o částečné inhibici přenosu elektronu na O-terminovaných polovodivých filmech v důsledku nižší vodivosti oxidovaného povrchu oproti hydrogenovanému a nižší koncentraci bóru v heterogenní struktuře filmu umožňujících přenos náboje. Na oxidovaném povrchu je pak nápadné zvyšování proudové odezvy s rostoucí úrovní dopování až k hodnotě 8020 nA na BDD elektrodě s poměrem B/C 8000 ppm. Tento jev na H-BDD pozorován nebyl. Pro O-BDD jsou tyto trendy porovnatelné s pracemi publikovanými dříve<sup>40,41</sup>. V souvislosti s O-terminovanými BDD filmy je třeba navíc dodat komentář k posunu úniku základního elektrolytu na anodické straně a sice, čím je úroveň dopování vyšší, tím se potenciálové okno v anodické oblasti zmenšuje a dochází tak k dřívějšímu elektrolytickému rozkladu vody, což bylo pozorováno i v přechodných studiích<sup>22</sup>.

Ještě pak stojí za povšimnutí chování BDD filmu s úrovní dopování 8000 ppm, která při CV vykazovala v porovnání se všemi ostatními měřeními anomální chování. Je známo, že elektrochemická oxidace kresolů je velmi složitý proces zahrnující množství

meziproduktů<sup>38,42</sup>. Této problematice je také věnována diplomová práce<sup>39</sup>. Nejen že je pozorován znatelně vyšší proud pozadí, ale při anodickém i katodickém scanu jsou vidět píky, které pravděpodobně mohla způsobit oxidace, resp. redukce zmíněných intermediátů.



**Obr. 8:** Voltamogramy *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřené po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ) na O-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy třetí scan z pěti měřených; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy první scan z pěti měřených, čárkovaně je značena linie základního elektrolytu.

**Tab. 4:** Potenciály a proudy anodických píků *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřené po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ) na O-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

B/C (ppm)	CV		DPV	
	$E_p$ (mV)	$I_p^a$ (nA)	$E_p$ (mV)	$I_p$ (nA)
500	1192±1	4800	1201±1	646±3
1000	1193±1	5427	1126±1	785±2
2000	1113±1	5273	1093±1	911±4
4000	1053±4	6438	1101±0	969±1
8000	1036±9	8020	1087±0	854±3

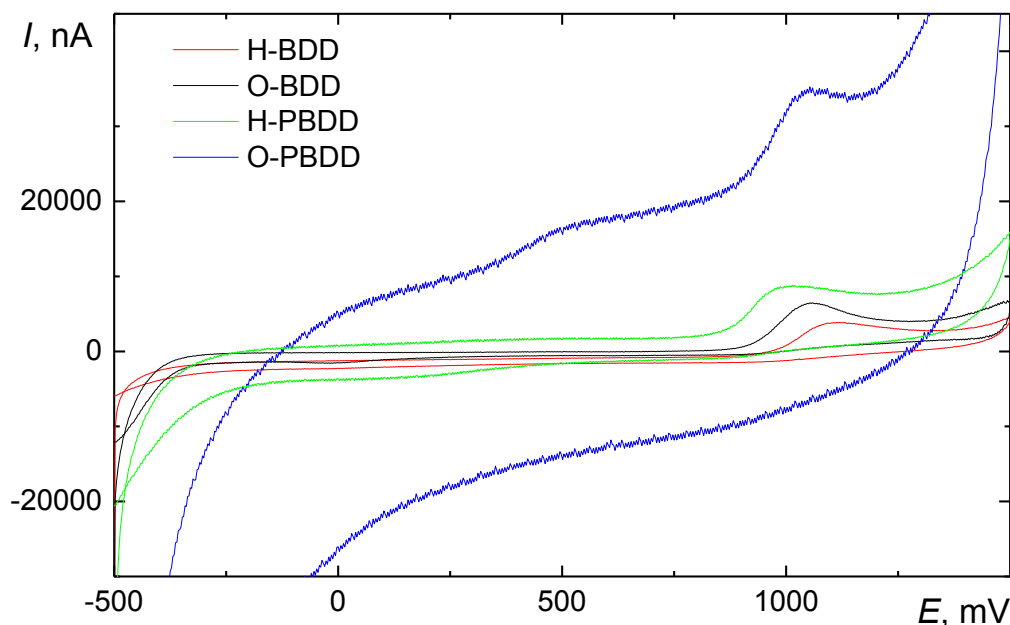
<sup>a</sup> uvedena je hodnota proudu 1. scanu

### 3.2.2 Porézní BDD

Jelikož z dlouhodobého hlediska nejstabilnější odezvy vykazovala elektroda s úrovní dopování 4000 ppm, byla změřena CV *m*-kresolu i na PBDD terminovaném vodíkem (H-PBDD) a kyslíkem (O-PBDD) stejným způsobem jako na planárních BDD. Hodnoty potenciálu a proudu pro porézní film jsou uvedeny v tabulce (Tab. 5), graficky jsou pak tyto hodnoty znázorněny na obrázku (Obr. 9).

Na H-PBDD filmu pozorován mírně nižší oxidační potenciál  $1013 \pm 1 \text{ mV}$  než na planárních BDD, to může souviset s adsorpcí *m*-kresolu na porézní povrch. Také je zde patrné zvýšení proudu pozadí, avšak výška signálu *m*-kresolu tomuto nárůstu neodpovídá.

Při změně terminace povrchu anodickou oxidací na O-PBDD bylo zjištěno, že dochází k odlupování povrchu elektrody a vede to k trvalému a nevratnému poškození porézního BDD filmu. V důsledku toho byl pozorován výrazný nárůst proudu pozadí a pokles signálu. Porézní filmy tedy není možné anodicky aktivovat a elektrochemicky čistit.



**Obr. 9:** Cyklické voltamogramy *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřené na sérii BDD elektrod o koncentraci bóru B/C 4000 ppm před anodickou aktivací (H-BDD a H-PBDD) po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ; O-BDD a O-PBDD). Rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zobrazen je první scan z pěti měřených.

**Tab. 5:** Potenciál a proud anodického píku *m*-kresolu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí BR pufru o pH 2,0 naměřené před anodickou aktivací na H-PBDD elektrodě s koncentrací bóru B/C 4000 ppm. Měřeno metodou CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

B/C (ppm)	$E_p$ (mV)	$I_p^a$ (nA)
4000	$1013 \pm 1$	6959

<sup>a</sup> uvedena je hodnota proudu 1. scanu



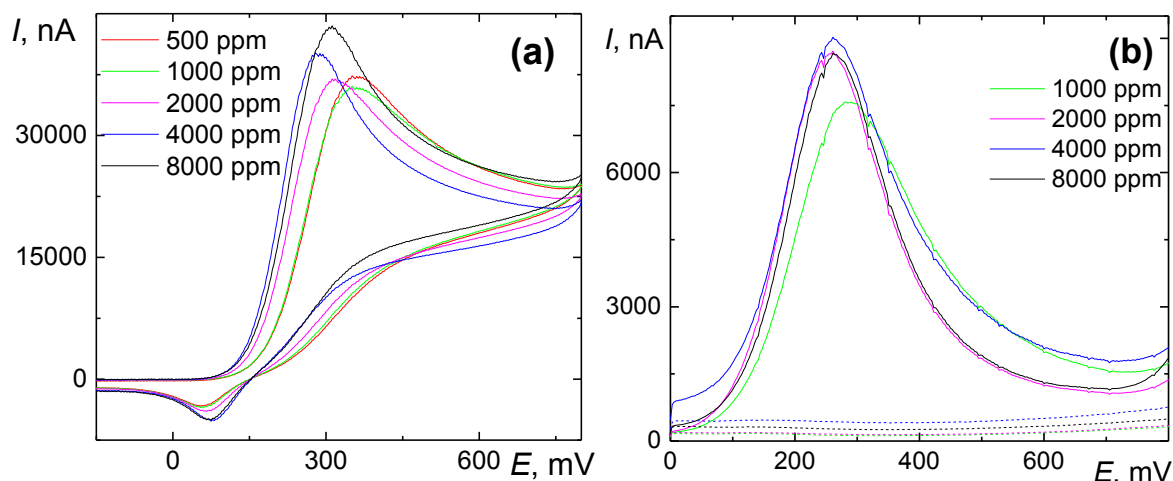
### 3.3 Cyklická a diferenční pulzní voltametrie dopaminu

Druhou fenolickou látkou, která byla v této práci studována, byl dopamin o koncentraci  $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4. Na dopamin lze pohlížet jako na *inner sphere* redoxní marker vyměňující dva elektrony. Produktem jeho elektrochemické oxidace je dopamin-*o*-chinon. Elektrochemické chování dopaminu bylo studováno obdobným způsobem jak v předchozí kapitole *m*-kresol, ale pouze na planárních BDD filmech 500 ppm – 8000 ppm. Hodnoty potenciálů  $E_p$  (případně rozdílů  $\Delta E_p$ ) a proudů oxidačních a redukčních píků  $I_p$ , které byly získány měřením metodami CV a DPV, jsou uvedeny v tabulkách (Tab. 6 a Tab. 7). Cyklické a diferenční pulzní voltamogramy získané měřením jsou zobrazené na obrázcích pro H-BDD (Obr. 10 a Obr. 11) a pro O-BDD (Obr. 12).

Obdobně jako při studiu *m*-kresolu, byl na H-BDD pozorován úbytek proudu a tentokrát i posun potenciálu s každým následujícím scanem při CV i DPV (Obr. 11). Lze tedy předpokládat podobné chování v podobě pasivace elektrody oxidačními meziprodukty dopaminu. Proto všechny tyto hodnoty nebyly statisticky zpracovány a v tabulkách jsou uvedeny vždy hodnoty související s prvním scanem. Nebyla pozorována jakákoliv závislost tohoto poklesu na koncentraci bóru v BDD filmech. Procentuální pokles proudu byl 30–31 % mezi 1. a 2. scanem (pouze v případě 8000 ppm 49 %) a 75–86 % mezi 1. a 5. scanem. Není uvedena hodnota měření DPV na BDD filmu s koncentrací bóru B/C 500 ppm, jelikož při vkládání křemíkové destičky s deponovaným filmem do těla elektrody došlo k jejímu zlomení a náhradní kus připravený za stejných podmínek již nebyl k dispozici.

Výsledky získané měřením na H-BDD metodami CV i DPV znovu dokumentují vyšší povrchovou vodivost oproti oxidovanému povrchu, což se projevilo prakticky dvojnásobnou výškou oxidačních píků. Jelikož oxidace dopaminu, stejně jako *m*-kresolu, je ovlivněna nejen terminací povrchu, ale i úrovní dopování, je na H-BDD také možné pozorovat nižší vodivost méně dopovaných filmů. V souvislosti s pomalejším přenosem elektronu na polovodivých filmech se to projevuje vyšší hodnotou oxidačních potenciálů 372 mV (pro 500 ppm i 1000 ppm) indikujících menší ochotu k oxidaci. Cyklické voltamogramy také ukazují quasi-reversibilitu redoxního systému, která se projevuje vznikem málo zřetelných katodických píků. Díky povrchové vodivosti H-terminovaného povrchu je quasi-reversibilní chování zřetelné pro všechny filmy, přičemž z naměřených hodnot vyplývá, že s rostoucí úrovní dopování se redukční potenciál posouvá ke kladnějším hodnotám, což značí snadnější

redukci. Hodnoty  $\Delta E_p$  jsou 296–298 mV pro polovodivé filmy, přičemž pro vodivé filmy mají tuto hodnotu 206–219 mV.

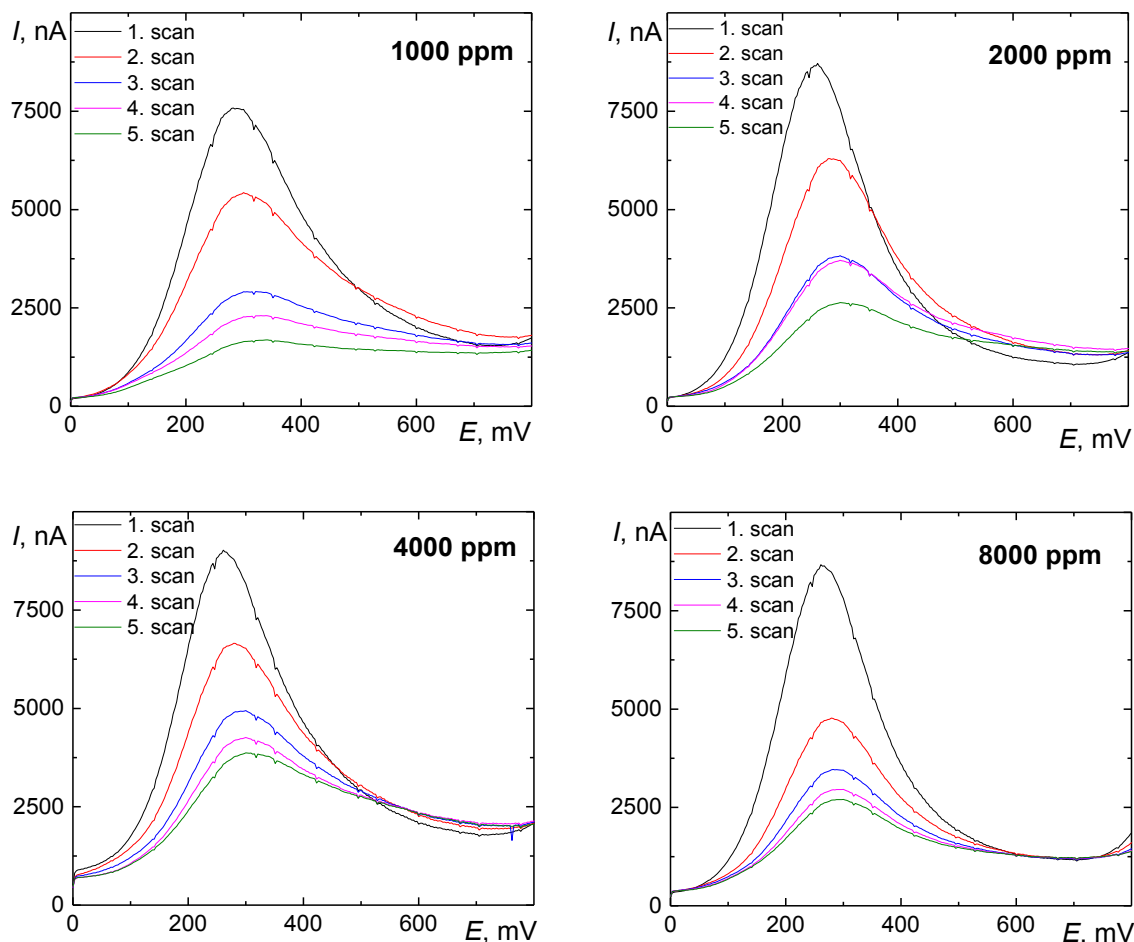


**Obr. 10:** Voltamogramy dopaminu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4 naměřené na H-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500 (pouze v případě (a)), 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy první scan z pěti měření; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy první scan z pěti měření, čárkovaně je značena linie základního elektrolytu.

**Tab. 6:** Potenciály a proudy anodických píků dopaminu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4 naměřené před anodickou aktivací na H-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

B/C (ppm)	CV					DPV	
	$E_{p,A}^a$ (mV)	$E_{p,K}^a$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A^a$ (nA)	$I_K^a$ (nA)	$E_p$ (mV)	$I_p^a$ (nA)
500	372	74	298	37520	857	-	-
1000	372	76	296	36090	950	299±9	6846
2000	345	80	265	36870	866	300±10	8166
4000	299	93	206	39970	935	300±10	7797
8000	312	93	219	43070	1008	282±11	8018

<sup>a</sup> uvedena je hodnota proudu, resp. potenciálu z 1. scanu



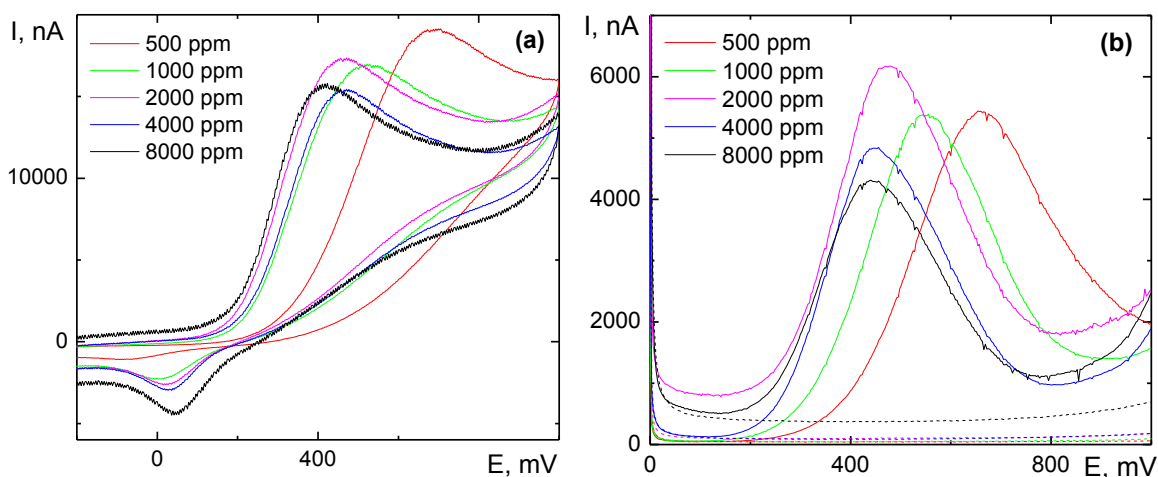
**Obr. 11:** Diferenční pulzní voltamogramy dopaminu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4 naměřené na H-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 1000, 2000, 4000, 8000. Zobrazeno je vždy pět po sobě jdoucích scanů.

Další měření byla provedena na O-BDD po anodické aktivaci stejným způsobem jako v případě *m*-kresolu. Jak již bylo psáno výše, vlivem anodické aktivace došlo k výraznému poklesu výšky píků pro všechny filmy vodivosti prakticky na polovinu, což souvisí se snížením povrchové vodivosti vlivem změny terminace.

Velmi podobně jako u *m*-kresolu, vykazují O-BDD filmy v porovnání s H-BDD filmy výraznější rozdíly i v potenciálech signálů s úrovní dopování. Obecně došlo ke zvýšení oxidačních potenciálů v porovnání s H-BDD a značí to menší ochotu oxidace na O-terminovaném povrchu. Tento rozdíl, o který se oxidační potenciál posunul, činí 365 mV pro film o koncentraci bóru 500 ppm a 140 mV pro film s koncentrací dopantu 8000 ppm (vyhodnoceno z CV). Podobný rozdíl byl pozorován i při DPV. S rostoucí koncentrací bóru

a zvyšováním tak vodivosti filmu docházelo ke snižování anodického potenciálu a dopamin se tak oxidoval snáze. Porovnáním s literaturou jsou oxidační potenciály obecně (bez ohledu na terminaci povrchu) vyšší než na elektrodách na bázi  $sp^2$  uhlíku<sup>43</sup>. Proudová odezva při oxidaci dopaminu na O-BDD s rostoucí úrovní dopování klesala.

Rozdíly oproti H-BDD lze sledovat i v parametrech reverzibility. Quasi-reverzibilní chování opět vykazují všechny filmy, které jsou výraznější s rostoucí úrovní dopování, avšak film o koncentraci dopantu 500 ppm vykazuje velmi nevýrazný katodický pík. Z naměřených hodnot je patrné, že s rostoucí úrovní se redukční potenciál posouvá ke kladnějším hodnotám, což značí větší ochotu k redukci. Hodnoty  $\Delta E_p$  jsou v rozmezí 397 mV (8000 ppm) – 807 mV (500 ppm). V porovnání s H-BDD, které díky své povrchové vodivosti kompenzovali nižší vodivost polovodivých filmů, jsou tyto hodnoty mnohem výrazněji ovlivněny koncentrací bóru.



**Obr. 12:** Voltamogramy dopaminu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4 naměřené po anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ) na O-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy třetí scan z pěti měřených; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , zobrazen vždy první scan z pěti měřených, čárkovaně je znázorněna linie základního elektrolytu.

**Tab. 7:** Rozdíl potenciálů anodických a katodických píků a příslušné proudy  $I_A$  a  $I_K$  dopaminu ( $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) v prostředí fosfátového pufru o pH 7,4 naměřené po anodickou aktivaci ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{akt}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ) na O-BDD elektrodách s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000. Měřeno metodami (a) CV, rychlost scanu  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) DPV, rychlost scanu  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

B/C (ppm)	CV					DPV	
	$E_{p,A}^a$ (mV)	$E_{p,K}^a$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	$I_A^a$ (nA)	$I_K^a$ (nA)	$E_p$ (mV)	$I_p$ (nA)
500	737	-70	807	18370	234	655±1	4312±70
1000	560	27	533	16090	672	542±8	4655±79
2000	482	41	441	15835	727	467±16	4893±184
4000	494	42	452	14495	1152	456±10	4320±82
8000	452	55	397	13685	1449	441±18	3233±221

<sup>a</sup> uvedena je hodnota proudu, resp. potenciálu z 1. scanu

## 4 ZÁVĚR

Tato práce byla věnována studiu vlivu koncentrace bóru a terminace povrchu planárních (resp. porézních) elektrod na jejich vybrané elektrochemické vlastnosti. K tomuto účelu byly využity BDD filmy s koncentrací bóru při depozici ve směsi plynů B/C 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 4000 ppm a 8000 ppm. K měření byly využity modelové redoxní systémy  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a dvě fenolické látky *m*-kresol a dopamin, jejichž elektrochemické chování bylo studováno pomocí CV i DPV.

Nejdříve byla měřena pouze cyklická voltametrie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  na planárních BDD filmech. V případě  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  bylo potvrzeno chování blížíící se reversibilnímu pro všechny studované BDD filmy ( $\Delta E_p$  v rozmezí 67–80 mV) s výjimkou filmu 2000 ppm na H-BDD. U tohoto filmu dochází ke stabilizaci odezvy až po anodické aktivaci a děj se více přiblížil reverzibilnímu chování ( $\Delta E_p = 76 \pm 1$  mV). Druhou výjimkou je polovodivý film 500 ppm vykazující na O-BDD quasi-reversibilní chování s  $\Delta E_p = 153 \pm 4$  mV vlivem pomalejšího přenosu elektronu v důsledku nižší úrovně dopování a terminace povrchu. Na druhou stranu  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  příliš na změnu terminace povrchu a úrovně dopování nereagoval a potvrzuje to jeho *outer sphere* charakter. Bylo zde pozorováno snížení  $\Delta E_p$  pod hodnotu 59 mV, což mohlo být způsobeno adsorpcí díky elektrostatické interakci s částečně záporně nabitým povrchem O-BDD. Obecně však lze říci, že v obou případech tyto modelové redoxní systémy vykazovaly chování blízké reversibilnímu a ukazovaly tak na vysokou kvalitu připravených BDD filmů.

V druhé fázi bylo studováno elektrochemické chování fenolických látek dopaminu a *m*-kresolu, které mají odlišný mechanismus oxidace. V obou případech bylo možné vypořádat závislost odezvy jak na koncentraci bóru v BDD filmech, tak i terminaci povrchu. Na H-BDD byla obecně pozorována vyšší povrchová vodivost a menší rozdíly v oxidačních (resp. redukčních) potenciálech  $E_p$ . Naproti tomu u O-BDD se projevovalo snížení povrchové vodivosti, což vedlo k výraznějším projevům rozdílů mezi vodivými a polovodivými filmy a u dopaminu navíc k posunu potenciálu oxidace k pozitivnějším hodnotám.

Nejstabilnější výsledky vykazovala BDD elektroda s obsahem bóru 4000 ppm, z toho důvodu bylo studováno elektrochemické chování *m*-kresolu i na PBDD. Očekávaný efekt zvýšení proudové odezvy v souvislosti se zvětšením aktivního povrchu nebyl pozorován. Navíc bylo zjištěno, že při pokusu oxidovat porézní film dochází k odlupování BDD vrstev

---

a k nevratnému zničení povrchu. Tento povrch tedy nelze anodicky čistit, a proto je nevhodný pro jakákoliv další měření.

Ze získaných výsledků týkajících se dopaminu a *m*-kresolu bylo zjištěno, že hydrogenovaný povrch z důvodů rychlé pasivace a okamžitého snížení proudové odezvy není vhodný ke stanovení těchto fenolických látek, právě z důvodů nízké reprodukovatelnosti. Naproti tomu v případě oxidovaných filmů při DPV, kdy byl po každém jednotlivém scanu aplikován aktivační potenciál, byly výsledky mnohem reprodukovatelnější.

Na závěr, bórem dopovaný diamant se stále více jeví jako výjimečný elektrodový materiál s unikátními vlastnostmi a má smysl ho dále vyvíjet a studovat. I přesto, že tato práce je pouze zlomek všech vědeckých prací věnujících se problematice BDD, tak na základě změřených údajů je možné říci, že tento materiál je vhodný ke studiu elektroanalýzy fenolických látek jako je dopamin a *m*-kresol a má význam se jimi zabývat dál.

---

## 5 POUŽITÁ LITERATURA

1. Xu, J., Granger, M., Chen, Q., Strojek, J. W., Lister, T. E. & Swain, G. M. Boron-doped diamond thin-film electrodes. *Anal. Chem.* **69**, 591A–597A (1997).
2. Macpherson, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2935–2949 (2015).
3. Pecková, K., Musilová, J. & Barek, J. Boron-doped diamond film electrodes-new tool for voltammetric determination of organic substances. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **39**, 148–172 (2009).
4. McCreery, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev.* **108**, 2646–2687 (2008).
5. Granger, M. C., Witek, M., Xu, J., Wang, J., Hupert, M., Hanks, A., Koppang, M. D., Butler, J. E., Lucazeau, G., Mermoux, M., Strojek, J. W. & Swain, G. M. Standard electrochemical behavior of thin-film electrodes. *Anal. Chem.* **72**, 3793–3804 (2000).
6. Musilová, J., Barek, J. & Pecková, K. Použití diamantových filmových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek. *Chem. List.* **103**, 469–478 (2009).
7. Panizza, M. & Cerisola, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta* **51**, 191–199 (2005).
8. Kraft, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2**, 355–385 (2007).
9. Cvačka, J., Quaiserová, V., Park, J. W., Show, Y., Muck, A. & Swain, G. M. Boron-doped diamond microelectrodes for use in capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Anal. Chem.* **75**, 2678–2687 (2003).
10. Svítková, J., Ignat, T., Švorc, E., Labuda, J. & Barek, J. Chemical modification of boron-doped diamond electrodes for applications to biosensors and biosensing. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**, 248–256 (2016).
11. Compton, R. G., Foord, J. S. & Marken, F. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. *Electroanalysis* **15**, 1349–1363 (2003).
12. Luong, J. H. T., Male, K. B. & Glennon, J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst* **134**, 1965 (2009).



13. Taylor, A., Fendrych, F., Fekete, L., Vlček, J., Řezáčová, V., Petrák, V., Krucký, J., Nesládek, M. & Liehr, M. Novel high frequency pulsed MW-linear antenna plasma-chemistry: Routes towards large area, low pressure nanodiamond growth. *Diam. Relat. Mater.* **20**, 613–615 (2011).
14. Taylor, A., Fekete, L., Hubík, P., Jäger, A., Janíček, P., Mortet, V., Mistrík, J. & Vacík, J. Large area deposition of boron doped nano-crystalline diamond films at low temperatures using microwave plasma enhanced chemical vapour deposition with linear antenna delivery. *Diam. Relat. Mater.* **47**, 27–34 (2014).
15. Wei, M., Terashima, C., Lv, M., Fujishima, A. & Gu, Z.-Z. Boron-doped diamond nanograss array for electrochemical sensors. *Chem. Commun.* 3624–3626 (2009).
16. Lourencao, B. C., Silva, T. A., Zanin, H., May, P. W., Corat, E. J. & Fatibello-Filho, O. Promising electrochemical performance of high-surface-area boron-doped diamond/carbon nanotube electroanalytical sensors. *J. Solid State Electrochem.* **20**, 2403–2409 (2016).
17. Kondo, T., Yajima, K., Kato, T., Okano, M., Terashima, Ch., Aikawa, T., Hayase, M. & Yuasa, M. Hierarchically nanostructured boron-doped diamond electrode surface. *Diam. Relat. Mater.* **72**, 13–19 (2017).
18. Smirnov, W., Kriele, A., Yang, N. & Nebel, C. E. Aligned diamond nano-wires: Fabrication and characterisation for advanced applications in bio- and electrochemistry. *Diam. Relat. Mater.* **19**, 186–189 (2010).
19. Yang, N., Uetsuka, H., Williams, O. A., Osawa, E., Tokuda, N. & Nebel, Ch. E. Vertically aligned diamond nanowires: Fabrication, characterization, and application for DNA sensing. *Phys. status solidi* **206**, 2048–2056 (2009).
20. Luo, D. & Zhi, J. Fabrication and electrochemical behaviour of vertically aligned boron-doped diamond nanorod forest electrodes. *Electrochem. commun.* **11**, 1093–1096 (2009).
21. Petrák, V., Vlčková-Živcová, Z., Krýsová, H., Frank, O., Zukal, A., Klimša, L., Kopeček, J., Taylor, A., Kavan, L. & Mortet, V. Fabrication of porous boron-doped diamond on SiO<sub>2</sub> fiber templates. *Carbon.* **114**, 457–464 (2017).
22. Schwarzová-Pecková, K., Vosáhlová, J., Barek, J., Šloufová, I., Pavlova, E., Petrák, V. & Zavázalová, J. Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. *Electrochim. Acta* **243**, 170–182 (2017).

- 
23. Swain, G. M. & Ramesham, R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Anal. Chem.* **65**, 345–351 (1993).
  24. Salazar-Banda, G. R., Andrade, L. S., Nascente, P. A. P., Pizani, P. S., Rocha-Filho, R. C. & Avaca, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochim. Acta* **51**, 4612–4619 (2006).
  25. Kasahara, S., Natsui, K., Watanabe, T., Yokota, Y., Kim, Y., Iizuka, S., Tateyama, Y. & Einaga, Y. Surface hydrogenation of boron-doped diamond electrodes by cathodic reduction. *Anal. Chem.* **89**, 11341–11347 (2017).
  26. Suffredini, H. B., Pedrosa, V. A., Codognoto, L., Machado, S. A.S., Rocha-Filho, R. C. & Avaca, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. *Electrochim. Acta* **49**, 4021–4026 (2004).
  27. Salazar-Banda, G. R., De Carvalho, A. E., Andrade, L. S., Rocha-Filho, R. C. & Avaca, L. A. On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments. *J. Appl. Electrochem.* **40**, 1817–1827 (2010).
  28. Pleskov, Y. V. Electrochemistry of diamond: A review. *Russ. J. Electrochem.* **38**, 1275–1291 (2002).
  29. Rao, T. N. & Fujishima, A. Recent advances in electrochemistry of diamond. *Diam. Relat. Mater.* **9**, 384–389 (2000).
  30. Liu, F. B., Wang, J. D., Liu, B., Li, X. M. & Chen, D. R. Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes. *Diam. Relat. Mater.* **16**, 454–460 (2007).
  31. Narmadha, M., Noel, M. & Suryanarayanan, V. Relative deactivation of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media containing substituted phenols - Voltammetric and surface morphologic studies. *J. Electroanal. Chem.* **655**, 103–110 (2011).
  32. Duo, I., Fujishima, A. & Comninellis, C. Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment. *J. Appl. Electrochem.* **34**, 935–943 (2004).

- 
33. Živcová, Z. V., Frank, O., Petrák, V., Tarábková, H., Vacík, J., Nesládek, M. & Kavan, L. Electrochemistry and in situ Raman spectroelectrochemistry of low and high quality boron doped diamond layers in aqueous electrolyte solution. *Electrochim. Acta* **87**, 518–525 (2013).
  34. Ferreira, N. G., Silva, L. L. G., Corat, E. J. & Trava-Airoldi, V. J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 1523–1531 (2002).
  35. Barek, J., Opekar, F. & Štulík, K. *Elektroanalytická chemie*. (Karolinum, 2005).
  36. Opekar, F., Jelínek, I., Rychlovský, P. & Plzák, Z. *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. (Karolinum, 2010).
  37. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. (Wiley, 2001).
  38. Ferreira, M., Varela, H., Torresi, R. M. & Tremiliosi-Filho, G. Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochim. Acta* **52**, 434–442 (2006).
  39. Procházková, K. *Faktory ovlivňující elektrochemickou oxidaci m-kresolu na borem dopované diamantové elektrodě*. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta 2016.
  40. Brycht, M., Lochyński, P., Barek, J., Skrzypek, S., Kuczewski, K. & Schwarzova-Peckova, K. Electrochemical study of 4-chloro-3-methylphenol on anodically pretreated boron-doped diamond electrode in the absence and presence of a cationic surfactant. *J. Electroanal. Chem.* **771**, 1–9 (2016).
  41. Zavazalova, J., Prochazkova, K. & Schwarzova-Peckova, K. Boron-doped diamond electrodes for voltammetric determination of benzophenone-3. *Anal. Lett.* **49**, 80–91 (2016).
  42. Enache, T. A. & Oliveira-Brett, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *J. Electroanal. Chem.* **655**, 9–16 (2011).
  43. Patel, A. N., Tan, S., Miller, T. S., Macpherson, J. V & Unwin, P. R. Comparison and reappraisal of carbon electrodes for the voltammetric detection of dopamine. *Anal. Chem.* **85**, 11755–11764 (2013).