

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2025

Dominik Kamarád

Univerzita Pardubice  
Fakulta Chemicko-Technologická

Elektrochemické vlastnosti síťotiskových senzorů na bázi borem dopované  
diamantové elektrody modifikované platinovými nanočásticemi

Bakalářská práce

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Dominik Kamarád**  
Osobní číslo: **C21135**  
Studijní program: **B0512A130006 Analýza biologických materiálů**  
Téma práce: **Elektrochemické vlastnosti sítotiskových senzorů na bázi borem dopované diamantové elektrody modifikované platinovými nanočásticemi**  
Téma práce anglicky: **Electrochemical Properties of Screen-Printed Sensors Based on Boron-Doped Diamond Electrode Modified with Platinum Nanoparticles**  
Zadávací katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

## Zásady pro vypracování

- Popište stručně principy elektrochemických metod. Zpracujte literární rešerši týkající se pracovních elektrod ve voltametrii a tištěných senzorů. Zaměřte se na borem dopovanou diamantovou elektrodu a její modifikaci.
- V rámci experimentální části proveďte studii elektrochemických vlastností tištěných senzorů s borem dopovanou diamantovou elektrodou (BDDE) modifikovanou platinovými nanočásticemi s využitím vybraných redoxních systémů. Dosažené výsledky porovnejte s daty získanými pro tištěný senzor s BDDE bez modifikace povrchu.
- Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy: **25 s.**  
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Oleksandr Matvieiev, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Marian Vojs, Ph.D.**  
Slovenská technická univerzita, FEI, Bratislava

Datum zadání bakalářské práce: **20. prosince 2024**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**prof. RNDr. Tomáš Roušar, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem „*Elektrochemické vlastnosti sítotiskových senzorů na bázi borem dopované diamantové elektrody modifikované platinovými nanočásticemi*“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30.06.2025

Dominik Kamarád v.r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Především bych chtěl velice poděkovat Oleksandru Matvieievovi, Ph.D. za jeho vedení, odbornou pomoc, rady, poznámky a trpělivost při vypracování praktické části této práce a za kontrolu a pomoc při úpravách písemného zpracování. Dále bych rád poděkoval Ing. Marianu Vojsovi, Ph.D. (Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislavě) za poskytnutí senzorů.

Závěrem bych rád poděkoval za finanční podporu Univerzity Pardubice (projekt č. SGSFChT\_2025\_002).

## **ANOTACE**

Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat elektrochemické vlastnosti sítotiskových senzorů na bázi borem dopované diamantové elektrody modifikované nanočásticemi platiny. Teoretická část práce je věnována přehledu elektrodových materiálů využívaných v elektrochemii, charakteristice sítotiskových senzorů, metodám jejich modifikace a současným oblastem jejich využití. V experimentální části byly zkoumány elektrochemické vlastnosti senzorů s nemodifikovanou elektrodou a se třemi různými platinových nanočásticemi. Pro měření byly použity dva typy redoxních markerů a metody cyklické voltametrie a elektrochemické impedanční spektroskopie. Na závěr byla hodnocena opakovatelnost měření na jednom senzoru a reprodukovatelnost výroby v rámci jedné série senzorů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Tištěné senzory, modifikace, platinové nanočástice, elektrochemické vlastnosti, redoxní markery.

## **TITLE**

Electrochemical Properties of Screen-Printed Sensors Based on Boron-Doped Diamond Electrode Modified with Platinum Nanoparticles

## **ANNOTATION**

The aim of this bachelor's thesis was to investigate the electrochemical properties of screen-printed sensors based on a boron-doped diamond electrode modified with platinum nanoparticles. The theoretical part of the thesis provides an overview of electrode materials used in electrochemistry, the characteristics of screen-printed sensors, methods of their modification, and their current areas of application. In the experimental part, the electrochemical properties of sensors with an unmodified electrode and with three different platinum nanoparticles were studied. Two types of redox markers were used for the measurements, as well as the methods of cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. Finally, the repeatability of measurements on a single sensor and the reproducibility within a production series of sensors were evaluated.

## **KEYWORDS**

Screen-printed sensors, modification, platinum nanoparticles, electrochemical properties, redox markers.

# OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	10
SEZNAM TABULEK .....	12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	13
ÚVOD .....	14
1. TEORETICKÁ ČÁST .....	15
1.1. Elektrodové materiály v elektrochemii .....	15
1.2. Borem dopovaná diamantová elektroda .....	19
1.3. Tištěné senzory .....	24
1.4. Modifikace borem dopovaných diamantových elektrod .....	26
1.5. Aplikace elektrod modifikovaných nanočásticemi platiny .....	27
1.6. Metody studia elektrochemických vlastností elektrod .....	28
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	31
2.1. Použité chemikálie .....	31
2.2. Přístrojové vybavení .....	31
2.3. Pracovní postupy .....	31
2.3.1. Výroba tištěných senzorů a jejich modifikace .....	31
2.3.2. Vlastnosti povrchu elektrody .....	32
2.3.3. Studium elektrochemických vlastností .....	32
3. VÝSLEDKY A DISKUSE .....	34
3.1. Charakterizace povrchu pracovní elektrody .....	34
3.1.1. Skenovací elektronová mikroskopie .....	34
3.1.2. Ramanova spektroskopie .....	36
3.2. Elektrochemická charakterizace pomocí cyklické voltametrie .....	37
3.2.1. Redoxní marker „vnitřní sféry“ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ .....	38
3.2.2. Redoxní marker „vnitřní sféry“ DA .....	43
3.2.3. Redoxní marker „vnější sféry“ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ .....	47
3.2.4. Redoxní marker „vnější sféry“ $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ .....	51

3.3.	Elektrochemická charakterizace pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie .....	55
3.3.1.	Redoxní markery „vnitřní sféry“ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ a DA .....	55
3.3.2.	Redoxní markery „vnější sféry“ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ a $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ .....	56
3.4.	Reprodukovatelnost a opakovatelnost .....	57
LITERATURA .....		60

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1</b> Struktura vybraných alotropů uhlíku: diamant, grafit, Lonsdaleit, C60 fullerén, grafén, amorfni uhlík, C540 fullerén, uhlíková nanotrubiice [50].....	19
<b>Obrázek 2</b> Vývoj počtu publikací a citací týkajících se borem dopované diamantové elektrody (BDDE) podle databáze Web of Science.....	20
<b>Obrázek 3</b> SEM snímky diamantového filmu kondenzovaného z CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> plazmy obsahující (a) 0,25 %, (b) 1,0 %, (c) 2,0 %, (d) 4,0 % CH <sub>4</sub> metodou CVD [56].....	21
<b>Obrázek 4</b> SEM snímky povrchu a průřezu (vložené vpravo nahoře) silně dopované BDD vrstvy s různým B/C poměrem: (a) 10000 ppm; (b) 20000 ppm; (c) 30000 ppm; (d) 40000 ppm; (e) 50000 ppm and (f) 60000 ppm [67] .....	23
<b>Obrázek 5</b> Některé z běžných typů síťotiskových elektrod [38].....	25
<b>Obrázek 6</b> Schéma výroby senzoru s modifikovanou BDDE .....	32
<b>Obrázek 7</b> SEM snímky povrchu nemodifikovaného SP/BDDE (A) a modifikovaného 1Pt (B), 3Pt (C), 5Pt (D) (Vlevo zvětšení 20 000× a vpravo 200 000×).....	35
<b>Obrázek 8</b> Histogramy normální distribuce průměrů (A-C) a vzdáleností mezi částicemi (D-F).....	36
<b>Obrázek 9</b> Ramanova spektra povrchu nemodifikované a modifikovaných PtNPs SP/BDDE .....	37
<b>Obrázek 10</b> Cyklické voltamogramy redoxního markeru [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-/3-</sup> měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl .....	38
<b>Obrázek 11</b> Cyklické voltamogramy základního elektrolytu 0,1M KCl (přerušovaná čára) a redoxního markeru [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-/3-</sup> měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl.....	40
<b>Obrázek 12</b> Cyklické voltamogramy [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-/3-</sup> zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí $v = 0,025-0,2$ V/s, v základním roztoku 0,1 M KCl a koncentraci markeru 1 mM.....	41
<b>Obrázek 13</b> Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-/3-</sup> o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s .....	42
<b>Obrázek 14</b> Cyklické voltamogramy redoxního markeru dopaminu měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu BRB o pH = 7,4 .....	44
<b>Obrázek 15</b> Cyklické voltamogramy základního elektrolytu BRB o pH = 7,4 (přerušovaná čára) a redoxního markeru dopaminu měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu BRB o pH = 7,4.....	45
<b>Obrázek 16</b> Cyklické voltamogramy dopaminu zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí $v = 0,025-0,2$ V/s, v základním roztoku BRB o pH = 7,4 a koncentraci markeru 1 mM .....	46
<b>Obrázek 17</b> Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti	

polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro dopamin o koncentraci 1 mM v základním roztoku BRB o pH = 7,4 při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s .....	46
<b>Obrázek 18</b> Cyklické voltamogramy redoxního markeru $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1 M KCl.....	48
<b>Obrázek 19</b> Cyklické voltamogramy základního elektrolytu 0,1M KCl (přerušovaná čára) a redoxního markeru $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM.....	49
<b>Obrázek 20</b> Cyklické voltamogramy $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí $v = 0,025-0,2$ V/s, v základním roztoku 0,1 M KCl a koncentraci markeru 1 mM.....	50
<b>Obrázek 21</b> Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s .....	50
<b>Obrázek 22</b> Cyklické voltamogramy redoxního markeru $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl .....	52
<b>Obrázek 23</b> Cyklické voltamogramy základního elektrolytu 0,1M KCl (přerušovaná čára) a redoxního markeru $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl.....	53
<b>Obrázek 24</b> Cyklické voltamogramy $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí $v = 0,025-0,2$ V/s, v základním roztoku 0,1 M KCl a koncentraci markeru 1 mM .....	54
<b>Obrázek 25</b> Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s .....	54
<b>Obrázek 26</b> Elektrochemická impedanční spektra $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (A), DA (B) naměřená zkoumanými senzory (elektrolyt – 0,1M KCl (A), BRB (pH 7,4, B), $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}) = 1$ mM, $c(\text{DA}) = 1$ mM, $f = 0,1-100$ kHz, $A = 10$ mV).....	56
<b>Obrázek 27</b> Elektrochemická impedanční spektra $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (A), $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ (B) naměřená zkoumanými senzory (elektrolyt – 0,1M KCl (A, B), $c([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}) = 1$ mM, $c([\text{IrCl}_6]^{3-/2-}) = 1$ mM, $f = 0,1-100$ kHz, $A = 10$ mV). .....	57
<b>Obrázek 28</b> Opakované DP voltagramy redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ měřené na SP/BDDE (A), 1Pt (B), 3Pt (C), 5Pt (D); histogram analyzované opakovatelnosti a reprodukovatelnosti výšek anodického píku (E), při koncentraci markeru 1 mM, v základním roztoku 1M KCl při $v = 0,05$ V/s, $A = 0,05$ V, $t = 50$ ms.....	58

..

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b> Typy kovových elektrod a elektroanalytické využití .....	17
<b>Tabulka 2</b> Typy slitinových a amalgamových elektrod a jejich použití.....	18
<b>Tabulka 3</b> Aplikace elektrod upravených nanočásticemi platiny .....	28
<b>Tabulka 4</b> Statistické parametry velikosti, vzdálenosti a pokrytí PtNPs na SP/BDDE.....	36
<b>Tabulka 5</b> Hodnoty parametrů CV redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl .....	39
<b>Tabulka 6</b> Hodnoty parametrů opakování CV redoxního markeru $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl.....	40
<b>Tabulka 7</b> Statistické parametry závislosti $I_p$ na $v$ , $I_p$ na $v^{1/2}$ a $\log(I_p)$ na $\log(v)$ pro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s .....	42
<b>Tabulka 8</b> Hodnoty parametrů CV redoxního markeru dopaminu měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu BRB o pH = 7,4 .....	44
<b>Tabulka 9</b> Statistické parametry závislosti $I_p$ na $v$ , $I_p$ na $v^{1/2}$ a $\log(I_p)$ na $\log(v)$ pro dopamin o koncentraci 1 mM v základním roztoku BRB o pH 7,4 při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s.....	47
<b>Tabulka 10</b> Hodnoty parametrů CV redoxního markeru $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl .....	48
<b>Tabulka 11</b> Statistické parametry závislosti $I_p$ na $v$ , $I_p$ na $v^{1/2}$ a $\log(I_p)$ na $\log(v)$ pro $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ o koncentraci 1 mM v základním elektrolytu 0,1 M KCl při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s.....	51
<b>Tabulka 12</b> Hodnoty parametrů CV redoxního markeru $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl .....	52
<b>Tabulka 13</b> Statistické parametry závislosti $I_p$ na $v$ , $I_p$ na $v^{1/2}$ a $\log(I_p)$ na $\log(v)$ pro $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace $v = 0,025-0,2$ V/s .....	55
<b>Tabulka 14</b> Parametry elektrochemických impedančních spekter $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ (A), DA (B) naměřených zkoumanými senzory (elektrolyt – 0,1M KCl (A), BRB (pH 7,4, B), $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}) = 1$ mM, $c(\text{DA}) = 1$ mM, $f = 0,1-100$ kHz, $A = 10$ mV .....	57

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$\Delta E_p$	rozdíl potenciálu anodického a katodického píku [V]
$A$	amplituda [V]
$A_{\text{eff}}$	efektivní elektrochemická plocha [mm <sup>2</sup> ]
$A_{\text{geo}}$	geometrická plocha [cm <sup>2</sup> ]
BDD	borem dopovaný diamant
BDDE	borem dopovaná diamantová elektroda (boron doped diamond electrode)
BRB	Brittonův-Robinsonův pufr
$c$	koncentrace [mol/l]
CE	pomocná elektroda (counter electrode)
$C_{\text{eff}}$	efektní kapacita [F/cm <sup>2</sup> ]
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)
DA	dopamin
DPV	diferenciální pulsní voltametrie
$E$	potenciál [V]
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
$E_p$	potenciál píku [V]
$f$	frekvence [Hz]
FDD	fosforem dopovaný diamant
FIA	průtoková injekční analýza
GCE	elektroda ze skelného uhlíku (glassy carbon electrode)
HET	heterogenní přenos elektronů (heterogenous electron transfer)
HPHT	vysokotlaká vysokoteplotní metoda (High Pressure High Temperature)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
$I$	proud [A]
$I_p$	výška píku [A]
$k_{\text{app}}^0$	konstanta heterogenního přenosu elektronů [m/s]
LA-MWCVD	depozice z plynné fáze s mikrovlnnou plazmou a lineární anténou
LPLC	nízkotlaká kapalinová chromatografie

LSV	lineární pulsní voltametrie
M	molární koncentrace [mol/l]
NDD	dusíkem dopovaný diamant (nitrogen doped diamond)
POCT	analýza v místě péče (point-of-care-testing)
PtNPs	platinové nanočástice
$R$	odpor [ $\Omega$ ]
$R_{ct}$	odpor přenosu náboje [ $\Omega$ ]
RE	referenční elektroda (reference electrode)
RSD <sub>5</sub>	směrodatná odchylka [%]
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
SIA	sekvenční injekční analýza
SPE	tištěný senzor (screen-printed electrode)
SP/BDDE	tištěný senzor na bázi borem dopované elektrody
SWV	square-wave voltametrie
$v$	rychlost polarizace [V/s]
WE	pracovní elektroda (working electrode)

## ÚVOD

V současnosti je jedním z hlavních cílů analytické chemie vývoj nových metod analýzy, které jsou ekonomicky výhodné, rychlé, uživatelsky jednoduché a nevyžadují drahé laboratorní vybavení. Tyto metody mají zvláštní význam při stanovení biologicky aktivních látek, léčiv, metabolitů, pesticidů a potravin. Právě tímto směrem se moderní analytická chemie intenzivně rozvíjí. V současné době se ve farmacii, zemědělství, klinickém a laboratorním výzkumu a při monitorování životního prostředí široce využívají spektroskopické a chromatografické metody analýzy. Přestože tyto metody poskytují vysokou citlivost a přesnost, mají i několik významných nevýhod: vysoká cena přístrojů, časově náročná příprava vzorků, složitost obsluhy a potřeba speciálně vyškoleného personálu. Kromě toho nejsou vždy vhodné pro použití v terénu nebo přímo na místě péče o pacienta (POCT, point-of-care testing).

V mnoha případech jsou látky, které je třeba analyzovat mimo laboratoř, elektrochemicky aktivní, což otevírá možnost použití elektrochemických metod jako efektivní alternativy ke klasickým instrumentálním přístupům. Díky moderním technologiím dnes existují přenosné elektrochemické analyzátoři, včetně takových, které lze připojit k chytrému telefonu. Tyto metody jsou užitečným nástrojem pro rychlý screening, například v ordinaci lékaře nebo v akutních situacích, kdy pacient není schopen poskytnout spolehlivé informace o užívání léčiv (např. v případě psychických poruch či úrazů, které znemožňují komunikaci).

Zvláštní pozornost v tomto kontextu si zasluhují sítotiskové senzory, které nacházejí široké uplatnění v oblasti bioanalýzy. Nejznámějším příkladem jsou glukometry pro stanovení hladiny glukózy v krvi u pacientů s diabetem. Hlavní výhodou těchto senzorů je možnost provádění analýzy v mikromnožství vzorku (například kapce krve) a jejich nízká cena, která umožňuje jejich jednorázové použití. Standardní senzory však často trpí nedostatečnou citlivostí a selektivitou. Pro zlepšení těchto parametrů se sítotiskové elektrody modifikují různými nanomateriály, zejména nanočásticemi kovů.

Cílem této práce bylo proto studium elektrochemických vlastností sítotiskových senzorů na bázi borem dopované diamantové elektrody modifikované platinovými nanočásticemi. S ohledem na možné budoucí využití těchto senzorů jako jednorázových byla zvláštní pozornost věnována zkoumání opakovatelnosti měření na jednom senzoru a také reprodukovatelnosti v rámci celé výrobní série senzorů.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1. Elektrodové materiály v elektrochemii

V elektrochemii se používají různé typy elektrochemických soustav podle náročnosti a přesnosti měření – nejčastěji dvou-, tří- a čtyřelektrodové články. Dvouelektrodová sestava obsahuje pracovní elektrody (WE) a protielektrodu/referenční elektrody (RE). Přičemž potenciál pracovní elektrody není přesně řízen, což může ovlivnit přesnost výsledků. Referenční elektroda je elektroda s dobře definovaným a stabilním potenciálem, který slouží jako srovnávací bod pro měření potenciálu pracovní elektrody v elektrochemických systémech. Tříelektrodová soustava, která je nejčastěji využívána v elektroanalýze, obsahuje pracovní elektrodu, referenční elektrodu s konstantním potenciálem a pomocnou elektrodu (CE), čímž umožňuje přesné řízení potenciálu pracovní elektrody nezávisle na protékajícím proudu. Proud poté protéká mezi pracovní a pomocnou elektrodou a je zachován stabilní potenciál referenční elektrody, od které se odečítá potenciál pracovní elektrody [1]. Méně používaná je čtyřelektrodová sestava, která se skládá z pracovní, pomocné a dvou referenčních elektrod nebo dvou pracovních a dvou referenčních elektrod v oddělených elektrolytech [2].

Nejdůležitější částí každého elektrochemického článku je pracovní elektroda, na jejímž povrchu dochází k redoxním reakcím sledovaného analytu, a může být vyrobena z různých materiálů. Výběr pracovní elektrody závisí na typu analýzy, požadované citlivosti a vlastnostech analyzovaných látek. Nejčastěji se používají inertní vodivé materiály, jako jsou rtuť, uhlíkové materiály, zlato nebo platina a jiné kovy. Jedním z významných materiálů pracovních elektrod je kovová rtuť, kterou takto začal používat profesor Jaroslav Heyrovský. Ten v roce 1922 publikoval článek o využití rtuti k elektrolyze solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin [3]. Na základě těchto poznatků vyvinul metodu polarografie, která slouží ke kvalitativním i kvantitativním stanovení látek s redukčními a oxidačními vlastnostmi [4]. S použitím rtuťové elektrody začala a dále se rozvíjela elektroanalytická chemie. Tento pokrok byl umožněn díky výjimečným vlastnostem rtuti, jako je vysoká elektrická vodivost a vysoké přepětí vývoje vodíku, což poskytuje široké elektrochemické okno vhodné pro sledování redoxních reakcí. Jelikož je rtuť za laboratorních podmínek kapalným kovem, umožňuje použití kapkové rtuťové elektrody pravidelné obnovování jejího povrchu, což zaručuje stále čistý a dobře definovaný povrch pracovní elektrody. Díky tomu se geometrická plocha elektrody prakticky rovná elektrochemicky aktivní ploše, tedy té části, která se

skutečně účastní reakce. Velkou výhodou rtuti je také velmi nízký šum, což přispívá k vysoké citlivosti při elektroanalytických měřeních [5]. Největší nevýhodou rtuťové elektrody je však její toxicita, která významně omezuje její praktické využití. Přesto se rtuť dodnes používá při základním výzkumu, kde její specifické vlastnosti hrají klíčovou roli.

Kvůli hlavní nevýhodě rtuti – její toxicitě – bylo v následujících generacích elektrochemických elektrod vyvinuto a rozšířeno použití kovových elektrod, zejména z ušlechtilých kovů, jako je zlato a platina, ale i z dalších ušlechtilých a neušlechtilých kovů [6]. Jak již bylo uvedeno výše, jejich hlavní výhodou je jejich velmi nízká toxicita, která umožňuje širší a bezpečnější využití. V některých případech mohou kovy díky svým elektrochemickým vlastnostem vykazovat selektivitu vůči specifickým látkám nebo reakcím. Ušlechtilé kovy jsou obecně považovány za chemicky stabilní, nicméně tato stabilita se nemusí vždy projevit během elektrochemických měření [7]. Právě v tom spočívá jejich hlavní nevýhoda – může docházet k elektrochemickým přeměnám samotného elektrodového materiálu, jako je tvorba hydroxidů, oxidů, hydridů a jiných forem, což výrazně zvyšuje šum a omezuje elektroanalytickou citlivost [8]. Vzhledem k těmto reakcím, které mohou probíhat na povrchu elektrody, je další výhodou reprodukovatelnost výsledků, protože se povrch mění. Také některé látky se mohou adsorbovat na povrchu elektrody, což vede k obtížím s čištěním povrchu. Na druhé straně jsou materiály jako zlato a platina velmi dobrými elektrokatalyzátory pro vývoj vodíku a kyslíku, což významně zužuje jejich elektrochemické okno. To je sice nevýhodou v elektroanalytické chemii, ale představuje výhodu například při elektrolýze vody. Různé typy kovových elektrod a jejich využití jsou shrnuty v Tabulce 1.

Dalším krokem ke zlepšení elektrochemických vlastností a ke snížení nevýhod čistých kovových elektrod bylo použití jejich slitin. Tento přístup umožňuje snížit cenu elektrod ve srovnání s těmi, které jsou vyrobeny z čistých drahých kovů. Použití slitin rovněž umožňuje kombinovat vlastnosti jednotlivých složek a tím zvětšit rozsah/rozšířit elektrochemické okno, selektivitu nebo citlivost. Tato zlepšení často vycházejí ze synergického efektu, tedy vzájemného posílení užitečných vlastností komponent. Vzhledem ke složitosti přípravy však tyto elektrody zatím nenašly široké komerční uplatnění. Některé příklady těchto elektrod jsou uvedeny v Tabulce 2.

Pro rozšíření elektrochemického okna, konkrétně jeho katodické části, se používají amalgámy [9, 10]. Díky vysokému přepětí vývoje vodíku na rtuti je možné výrazně posunout potenciál tohoto procesu. Nejčastěji používaný je amalgám stříbra, protože stříbro

je podstatně levnější než jiné drahé kovy. Rovněž byly využívány měděné, kadmiové, bizmutové a jiné amalgámy [11, 12]. Amalgámy jsou méně toxické než čistá rtuť, ale stále jsou podstatně toxičtější než běžné kovové elektrody.

**Tabulka 1** Typy kovových elektrod a elektroanalytické využití

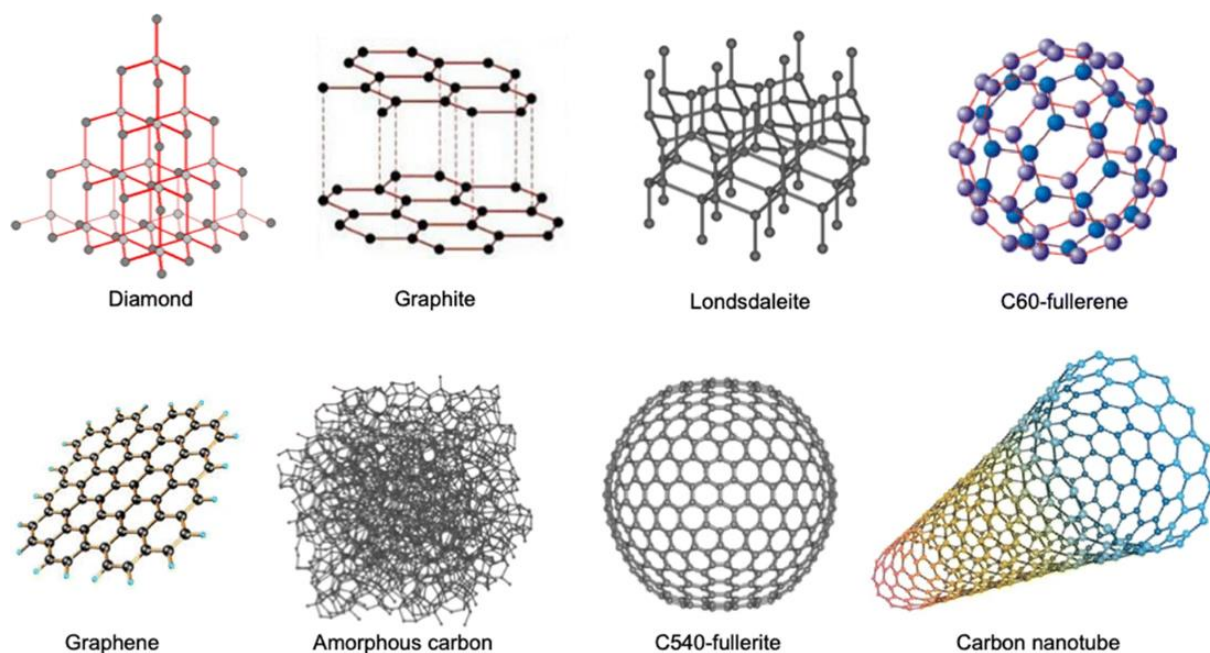
<b>Kov</b>	<b>Aplikace</b>	<b>Zdroj</b>
Titan	Amperometrické stanovení vysokých koncentrací oxidujících látek	[13]
	Voltametrické stanovení vodných roztoků vzácných kovů	[14]
Měď	Neenzymatické voltametrické stanovení glukózy	[15]
	Elektrochemická redukce CO <sub>2</sub>	[16]
Molybden	Elektrolýza vody, galvanické pokovování, voltametrická stanovení	[17]
Wolfram	Amperometrické stanovení cysteinu, thiomčoviny, glutationu	[18]
	Bezdrátové amperometrické sledování hladiny látek nervové soustavy pomocí integrovaných obvodů	[19]
Bismut	Voltametrické stanovení těžkých kovů	[20, 21]
Tellur	Voltametrické stanovení kadmia a olova	[22]
Olovo	Voltametrické stanovení wolframů	[23]
Zlato	Voltametrická stanovení o-difenolů v extra panenském olivovém oleji	[24]
	Oxidaci glukózy a kyseliny askorbové	[25]
	Voltametrická stanovení fenolického antioxidantu	[26]
Stříbro	Kontrola hladiny chloridů v porézních materiálech	[27]
Platina	Elektrochemická oxidace benzinu	[28]
	Elektrosyntéza a voltametrické stanovení kyseliny 2-ethoxybenzoové	[29]
Železo	Čištění odpadních vod od chemického a biologického znečištění	[30, 31]

Namísto kovových elektrodových materiálů se v elektroanalytické chemii začaly široce používat materiály na bázi uhlíku. Mezi tyto materiály patří různé krystalové modifikace uhlíku, jako jsou grafit, skelný uhlík, pyrolytický grafit, fullereny, uhlíková pasta a uhlíkové nanomateriály (např. nanotrubičky a nanovlákná) [5]. Největšími výhodami těchto

elektrod jsou relativně široké elektrochemické okno, střední hodnota šumového proudu, přijatelná cena ve srovnání s drahými kovy a nízká toxicita [32]. Rychlost přenosu elektronů na uhlíkových materiálech bývá zpravidla o něco nižší než u kovových elektrod [33]. Hlavní nevýhodou těchto typů elektrod je jejich náchylnost k pasivaci, a proto je často nutné jejich povrch aktivovat, regenerovat nebo leštit. Problémem u uhlíkových elektrod na bázi  $sp^2$ -uhlíku je rovněž schopnost specifické adsorpce organických látek, která rovněž vede k pasivaci povrchu [34]. Tento problém je do značné míry eliminován u uhlíkových elektrod na bázi  $sp^3$ -uhlíku, konkrétně u borem dopovaného diamantu, který je chemicky inertní a velmi stabilní. V moderní elektrochemii se stále častěji využívají také modifikované elektrody, například s nanomateriály, uhlíkovými nanotrubicemi, grafenem nebo borem dopovaný diamant, které výrazně zlepšují elektroanalytické vlastnosti, jako je citlivost, selektivita a reprodukovatelnost měření [35–38]. Příklady struktur alotropů uhlíku jsou znázorněny na Obrázku 1.

**Tabulka 2** Typy slitinových a amalgamových elektrod a jejich použití

<b>Materiál elektrody</b>	<b>Aplikace</b>	<b>Zdroj</b>
Pt-Ni	Amperometrické stanovení plynného sulfanu	[39]
Ni-Co	Elektrolytická syntéza kyslíku a vodíku	[40]
Fe-Co-Ni-Mn-Cu	Elektrolytická syntéza kyslíku	[41]
Ag-Hg	Voltametrická a amperometrická stanovení redukovatelných organických látek	[42]
	Voltametrické stanovení dantrolenu sodného	[43]
	Voltametrické stanovení sulfasalazinu	[44]
	Voltametrické stanovení L-cysteinu	[45]
	Voltametrické stanovení pikloramu	[46]
	Voltametrické stanovení methotrexátu	[47]
Au-Hg	Detekce p-nitrofenolu	[48]
Cu-Hg	Stanovení fungicidu tebuconazolu	[49]
	Voltametrické stanovení 5-fluorouracilu	[11]



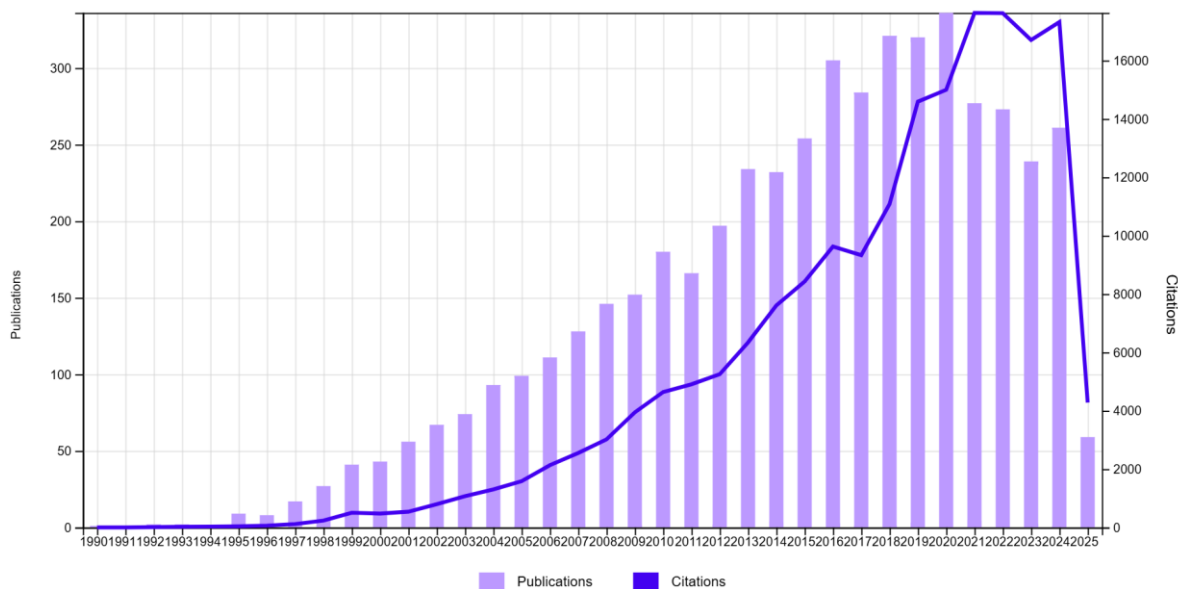
**Obrázek 1** Struktura vybraných alotropů uhlíku: diamant, grafit, Lonsdaleit, C60 fullerén, grafen, amorfni uhlík, C540 fullerén, uhlíková nanotrubiice [50]

## 1.2. Borem dopovaná diamantová elektroda

Současné ekologické požadavky a trendy v chemii, zaměřené na snížení používání toxických a nestabilních materiálů, iniciovali rozvoj materiálového inženýrství směrem k vývoji nových, bezpečnějších a efektivnějších materiálů. Jedním z těchto inovativních materiálů je borem dopovaná diamantová elektroda (BDDE), která vykazuje jedinečné elektrochemické vlastnosti, díky nimž je atraktivní pro širokou škálu analytických aplikací. Rostoucí vědecký zájem o tento materiál je názorně doložen zvyšujícím se počtem publikací a citací v databázi Web of Science, jak je znázorněno na Obrázku 2.

Chemicky čistý diamant se skládá výhradně z  $sp^3$  hybridizovaných atomů uhlíku, mezi nimiž je silná kovalentní vazba a elektrony mají široké zakázané pásmo, což způsobuje velkou chemickou odolnost a tvrdost, ale nízkou elektrickou vodivost. Ve struktuře diamantu se nenalézají téměř žádné volné elektrony ( $n$ -nosiče) ani díry ( $p$ -nosiče), které by mohli přenášet náboj, tudíž čistý diamant je izolant, a nehodí se jako materiál pro elektrody. Jako možné řešení zvýšení počtu nosičů elektrického proudu se dá aplikovat dopování diamantu atomy či ionty jiných prvků, které mají volné elektrony či díry. Diamant s integrovanými ionty se začal v elektrochemických publikacích objevovat již v roce 1983. Konkrétně diamant dopovaný ionty zinku, argonu, boru, fosforu a dusíku, jejichž implementace vedla k poškození povrchu a takto upravený diamant měl vlastnosti podobné skelnému uhlíku

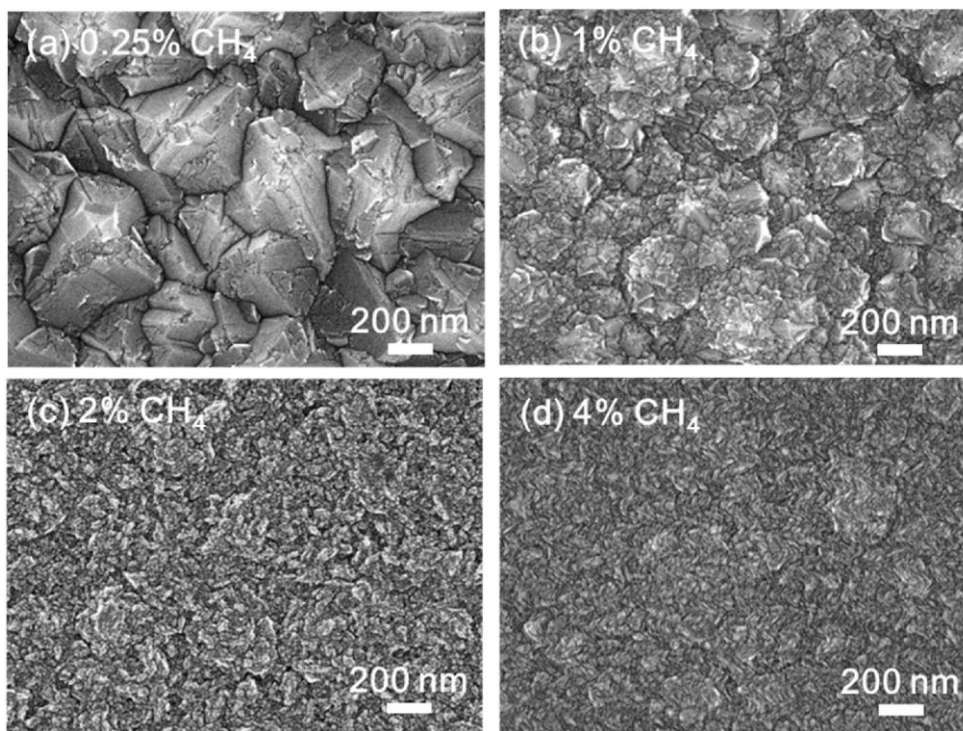
(GCE) [51]. Ještě v 80. letech použil Pleskov polovodivý diamant ve fotoelektrochemii což odstartovalo další studie možné úpravy a aplikace diamantů v 90. letech [52]. Borem dopované diamantové elektrody byly v elektrochemii rozšířeny právě tehdy [53].



**Obrázek 2** Vývoj počtu publikací a citací týkajících se borem dopované diamantové elektrody (BDDE) podle databáze Web of Science

BDDE má vlastnosti podobné diamantu, především jde o jeho pevnost a chemickou stabilitu, která umožňuje použití i v roztocích silných kyselin a zásad, a i v silně oxidačních prostředích. Na rozdíl od diamantu má BDD vyšší elektrickou vodivost, která jej činí ideálním pro použití v elektrochemii. Přítomnost atomů boru v krystalové mřížce diamantu výrazně ovlivňuje elektrickou vodivost. Při nízkých koncentracích boru se BDD elektrody chovají jako polovodiče nebo dokonce dielektrika, zatímco při vyšších koncentracích, které tuto hranici překračují, vykazují převážně kovovou elektrickou vodivost. BDDE má oproti ostatním materiálům velice široké potenciálové okno v katodické i anodické oblasti, díky čemuž má obrovské množství aplikací v různých potenciálových rozpětích. Toto umožňuje průběh redoxních procesů i při výrazně pozitivních potenciálech blízko +2,0 V. Vysoká citlivost BDDE je způsobena nízkým proudem pozadí a minimálním šumem díky čemuž může detekovat i nízké hladiny analytů. Pro použití v medicíně či environmentální chemii je také důležité že BDDE není toxická [53, 54].

Diamanty lze syntetizovat různými způsoby, avšak nejčastější je chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition, CVD), která využívá buď žhavená vlákna, nebo mikrovlnnou plazmu. CVD metoda umožňuje přípravu tenkých diamantových vrstev s vysokou chemickou čistotou. Růst diamantu probíhá na vhodném substrátu nejčastěji z materiálů jako je křemík, keramika, molybden, wolfram, titan nebo niob. Nejvíce používané jsou substráty na bázi křemíku, díky jejich krystalické struktuře podobné diamantu. Zdroje/prekurzory uhlíku, jako je acetylen, metanol, metan a další, jsou spolu s vodíkem tepelně atomizovány a následně dochází ke kondenzaci uhlíku ve formě diamantu na povrchu substrátu, který musí být předem upraven. Tato povrchová úprava, známá jako „*seeding*“ spočívá v nanesení abrazivního diamantového prášku nebo roztoku, případně v použití ultrazvukového ošetření [53, 55]. Tento proces se provádí za účelem vytvoření krystalizačních center nezbytných pro následný růst diamantové vrstvy. Příklady SEM (skenovací elektronová mikroskopie) snímků vrstev BDD vyrobenými CVD metodou s různými složeními reakční směsi jsou uvedeny na Obrázku 3.



**Obrázek 3** SEM snímky diamantového filmu kondenzovaného z  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  plazmy obsahující (a) 0,25 %, (b) 1,0 %, (c) 2,0 %, (d) 4,0 %  $\text{CH}_4$  metodou CVD [56]

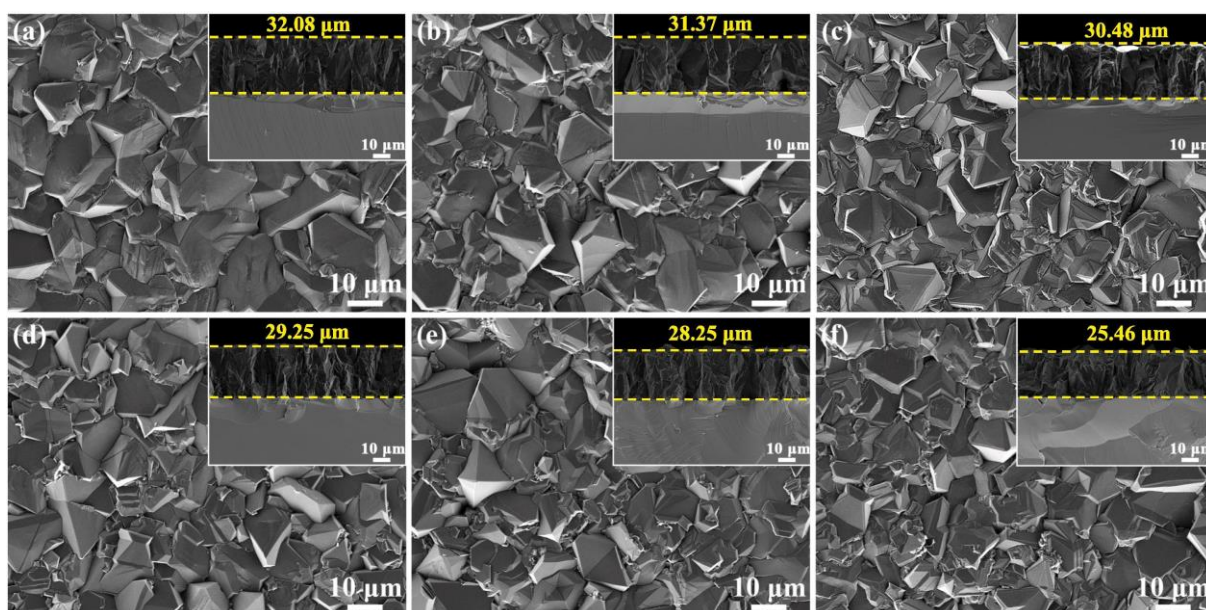
Další významnou metodou výroby diamantu je vysokotlaká vysokoteplotní metoda (High Pressure High Temperature, HPHT), která simuluje přirozené podmínky vzniku diamantů v zemském plášti. Při této metodě se grafit přeměňuje na diamant za velmi vysokého tlaku (5-6 GPa) a teploty (1300-1600 °C) za přítomnosti kovových katalyzátorů jako jsou železo, nikl nebo kobalt. Tato metoda však produkuje diamanty často kontaminované kovy, které se následně používají spíše k výrobě vrtáků a nožů nebo jako levné šperkařské diamanty. Při této metodě se také dají diamanty kontrolovaně dopovat různými atomy kovů i nekovů, například fosforem a železem, které by se daly v elektrochemii využít [57].

Jednou z běžně používaných metod pro výrobu diamantových nanočástic nebo prášku je detonační, která spočívá v řízených explozích uhlík obsahujících výbušnin v uzavřeném prostředí bez přístupu kyslíku. Za těchto podmínek dochází k rychlému ochlazení a kondenzaci uhlíkových částic, čímž vznikají nanodiamanty. Tyto diamanty jsou často kontaminované spalnými produkty, zejména ve formě spalných zplodin a amorfního uhlíku, které se dají vyčistit a použít například jako nukleační centra při CVD metodě nebo v kosmetickém průmyslu, například jako součást abrazivních složek či nosiče aktivních látek [58]. Kromě detonační metody se pro syntézu nanodiamantů využívají i alternativní přístupy založené na použití ultrazvuku nebo laseru [59].

Kromě různých způsobů výroby diamantů existuje více možností jejich dopování jinými prvky. Nejběžnější je dopování *in-situ*, tedy zavedení dopantu při samotném růstu filmu diamantu přidáním molekul obsahujících dopant do reakční směsi. Jako zdroj boru při výrobě BDDE metodou CVD slouží trimetylborát, oxid boritý nebo diboran. Složení reakční směsi ovlivňuje koncentraci boru v BDDE a tím určuje jeho vlastnosti, především vodivost. Kromě koncentrace boru v diamantu se zvedá podíl  $sp^2$  hybridizovaných atomů uhlíku jakožto přenašeče náboje [60]. Při koncentracích mezi  $1 \times 10^{18}$  až  $1 \times 10^{20}$  atomů na  $cm^3$  vykazuje BDD vlastnosti polovodiče a při koncentraci nad  $3 \times 10^{20}$  atomů na  $cm^3$  vykazuje BDD kovovou vodivost [53, 61–63]. Podle vodivosti se volí použití BDDE. Polovodičové BDDE se hodí na senzory a analytické použití, kovově vodivé BDDE se používají na elektrochemické syntézy. Snímky povrchu a průřezů BDD o různém poměru B/C jsou znázorněny na Obrázku 4.

Kromě boru se takto dají při CVD výrobě diamantu implementovat atomy fosforu nebo dusíku. Fosforem dopovaný diamant (FDD) se vyrábí zavedením například

trimetylfosfátu do reakční směsi a dusíkem dopovaný diamant (NDD) přidáním elementárního dusíku. Tyto diamanty se používají v elektrochemii jako materiál elektrod pro senzory [64, 65]. Jde o dobře kontrolovatelnou metodu, při které se zavede dopant do celé tloušťky vrstvy, nicméně touto technikou lze dopovat pouze některými prvky. Další metodou je iontová implantace, kde se povrch diamantu ostřeluje elektricky nabitými ionty uhlíku, dusíku, boru nebo např. argonu. To umožňuje dopovat velice přesně a v omezeném rozsahu, avšak tímto způsobem se dopuje pouze mělce a dochází k poškození povrchu, které se dá napravit leštěním nebo termálním vyhlazením (*annealing*) [66].



**Obrázek 4** SEM snímky povrchu a průřezu (vložené vpravo nahoře) silně dopované BDD vrstvy s různým B/C poměrem: (a) 10000 ppm; (b) 20000 ppm; (c) 30000 ppm; (d) 40000 ppm; (e) 50000 ppm and (f) 60000 ppm [67]

Elektrochemické, fyzikální a optické vlastnosti BDDE, stejně jako kinetika heterogenního přenosu elektronů (HET), závisí na řadě faktorů. Kromě již zmíněné koncentrace boru hrají důležitou roli také zakončení povrchu (vodíkové nebo kyslíkové), krystalografická orientace, morfologická struktura, povrchové modifikace a obsah nediamantového ( $sp^2$ ) uhlíku [63, 68–72]. Podíl  $sp^2$  uhlíku je rovněž úzce spojen s úrovní borového dopování, přičemž vysoké koncentrace boru vedou ke zvýšení podílu  $sp^2$  uhlíku na povrchu elektrody [72]. Přítomnost  $sp^2$  uhlíkových nečistot ve vrstvách BDD způsobuje zúžení potenciálového okna, zvýšení kapacitního proudu a podporuje adsorpční procesy [73].

Zakončení povrchu ovlivňuje nejen elektrochemické vlastnosti a kinetiku HET, ale také fyzikální charakteristiky elektrod [74]. Vodíkem ukončené (H-terminované) povrchy jsou kladně nabitě, hydrofobní a vykazují rychlejší elektrochemickou kinetiku [75]. Oproti tomu kyslíkem zakončené (O-terminované) povrchy jsou hydrofilní a vykazují pomalejší kinetiku HET, což je dáno přítomností kyslíkatých funkčních skupin ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ), které interagují s ligandy redoxních markerů [76, 77]. Přestože je H-terminace typická pro BDD elektrody vyráběné metodou CVD, je méně stabilní a při vystavení vzduchu se postupně mění na O-terminaci.

Krystalografická orientace BDDE významně ovlivňuje jejich elektrochemické chování. Elektrody s orientací  $\{113\}$  a  $\{115\}$  vykazují rychlejší kinetiku heterogenního přenosu elektronů (HET) ve srovnání s tradičními orientacemi  $\{100\}$  a  $\{111\}$  nebo s polykrystalickými elektrodami [78, 79]. Polykrystalické BDDE jsou známé svou stabilní mikrostrukturou při extrémních anodických i katodických polarizacích a vysokou odolností proti molekulární adsorpci a zanášení, což je činí stále populárnějšími pro různé elektrochemické aplikace [70].

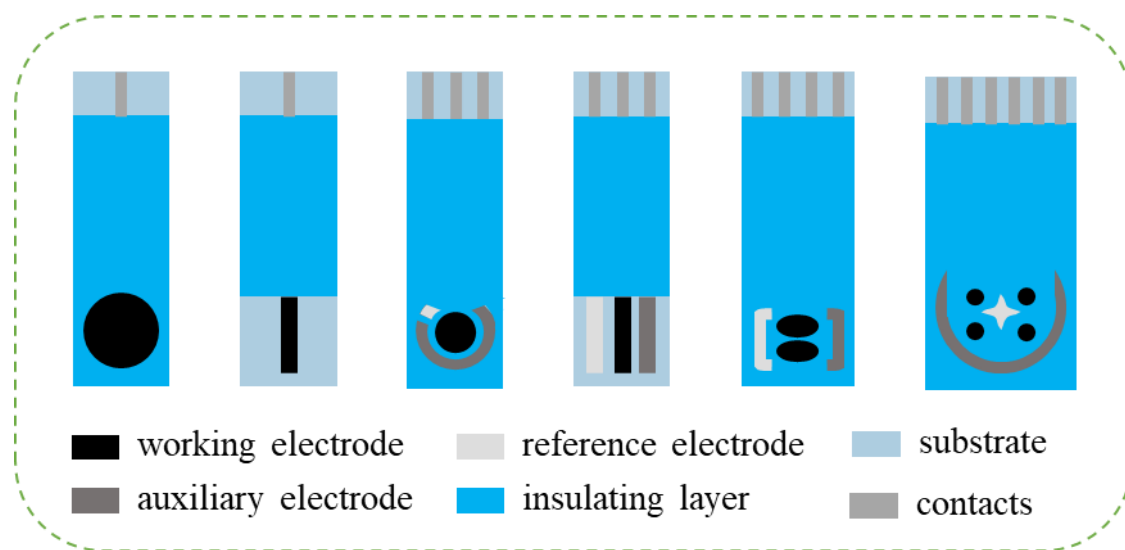
Mechanické ošetření povrchu dále ovlivňuje vlastnosti BDDE. Leštění oxidy hliníku primárně odstraňuje nečistoty a nediamantový  $\text{sp}^2$  uhlík s přidruženými kyslíkatými funkčními skupinami, aniž by došlo ke změně morfologie povrchu [80]. Naopak chemicko-mechanické leštění vyhlazuje diamantové krystality, čímž zajišťuje rovnoměrné rozložení vodivosti a zlepšuje kinetiku HET u redoxních markerů, zároveň zvyšuje kapacitu dvojnásobné elektrické vrstvy [81–83].

### 1.3. Tištěné senzory

V posledních letech se výzkum v oblasti analytické chemie, stejně jako v dalších oborech, stále více zaměřuje na zvyšování efektivity používaných metod. Efektivita je v tomto kontextu chápána jako snížení nákladů, zjednodušení obsluhy a zvýšení přenosnosti analytického vybavení. Jedním z řešení, které tato kritéria naplňuje zejména v elektrochemii, jsou tištěné senzory.

Na rozdíl od tradičních elektrodových systémů nabízejí tištěné senzory výrazně nižší výrobní i provozní náklady, snadnou sériovou produkci, nenáročnou skladování a přepravu, což z nich činí ideální nástroj pro jednorázové použití. Jejich kompaktní rozměry zároveň minimalizují spotřebu vzorku i pomocných roztoků. Tuto analýzu lze provést v kapce vzorku v objemech desítek mikrolitrů. Tištěné elektrody (SPE) lze vyrábět pomocí průmyslových

tiskových technologií nanášením speciálních vodivých inkoustů na podkladové materiály, jako je papír, plast nebo sklo [84, 85]. SPE mohou být tištěny také na flexibilní materiály, což umožňuje tvorbu různorodých tvarů a přizpůsobení povrchů. Mezi běžné konfigurace patří samostatně tištěné pracovní elektrody, kompletní tříelektrodové systémy nebo složitější uspořádání zahrnující více typů a počtů elektrod. Vybrané příklady typických konfigurací SPE jsou znázorněny na Obrázku 5.



**Obrázek 5** Některé z běžných typů sítotiskových elektrod [38]

SPE elektrody mají navíc obvykle jednoduchou konstrukci a jejich použití nevyžaduje speciální vybavení ani odbornou kvalifikaci [86]. Výroba těchto elektrod probíhá sériově, což umožňuje jejich hromadnou produkci s vysokou produktivitou a nízkými náklady [87]. SPE lze využít různými způsoby – od ponoření do elektrolytu až po klasické uspořádání tří elektrod (pracovní, pomocná a referenční). Díky kompaktnímu uspořádání elektrod na malé ploše senzoru je možné provádět analýzu i z jediné kapky vzorku, což umožňuje měření přímo u pacienta v rámci tzv. „*point-of-care*“ testování [88].

Díky moderním technologiím výroby elektrochemických průtokových cel, včetně využití 3D tisku, lze SPE elektrody zapojit jako elektrochemické detektory v systémech s průtokovou injekční analýzou (FIA), sekvenční injekční analýzou (SIA) či nízko- a vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (LPLC a HPLC) [87]. Zajímavou aplikaci představuje kombinace papírové chromatografie s SPE, kterou představili Kunpatee, Kalcher a Chailapakul v nedávné studii [89]. Zároveň s pomocí přenosných analytických přístrojů lze

měřit prakticky kdekoli, v klinické diagnostice přímo u pacientů na pokojích, v lékařských ordinacích či doma, v rámci environmentální chemie v terénu a další [37].

#### **1.4.Modifikace borem dopovaných diamantových elektrod**

BDDE je díky svým vynikajícím elektrochemickým vlastnostem hojně využívána v analytické chemii a elektrokatalýze. Pro zlepšení její selektivity, citlivosti nebo katalytické aktivity je často nutné povrch elektrody dále modifikovat. V této části jsou popsány vybrané strategie modifikace BDD elektrody. Vzhledem k tomu, že povrch elektrody má hlavní vliv na elektrochemické vlastnosti elektrod, snaže o jeho úpravu a modifikace se věnuje veliké množství studií. Mezi časté způsoby úprav povrchu patří nanášení nanočástic kovů a jejich oxidů, uhlíkových materiálů nebo navázání organických látek nebo biomolekul [90, 91].

Modifikace BDDE nanočásticemi kovů může být prováděna různými metodami zejména elektrochemickou depozicí, iontovou implantací nebo fyzikální depozicí. Fyzikální depozice obvykle spočívá v nanesení roztoku nebo prášku obsahujícího kovové ionty, nanočástice nebo jejich směsi na povrch elektrody, následovaném sušením a tepelným zpracováním, například vypařováním nebo slinováním v peci [92]. Při elektrochemické depozici se BDDE ponoří do roztoku soli příslušného kovu a na pracovní elektrodu se aplikuje konstantní napětí, čímž dochází k elektrostatickému ukládání nanočástic na povrch [93]. Velikost, tvar a rozložení částic závisí na parametrech procesu, jako jsou pH, koncentrace kovu, doba depozice a velikost aplikovaného napětí. Iontová implantace zahrnuje bombardování povrchu elektrody kovovými ionty, po kterém následuje redukční žíhání v atmosféře vodíku [94].

Obdobné metody lze použít i pro modifikaci BDDE nanočásticemi oxidů kovů, a to jak elektrochemickou, tak fyzikální cestou [95]. Tato modifikace přispívá ke zvýšení aktivního povrchu elektrody, zlepšuje přenos náboje, selektivitu a poměr signálu k šumu [96]. Jako příklady využití BDDE modifikované kovovými nanočásticemi lze uvést elektrochemické stanovení klenbuterolu s použitím zlatých nanočástic nebo elektrokaryboxylaci benzofenonu s využitím stříbrných nanočástic [97, 98]. V případě modifikace oxidy kovů lze zmínit například detekci arzenitých iontů pomocí BDDE s oxidy iridia nebo vývoj vodíku s využitím částic oxidu měďného [96, 99].

Modifikace pomocí jiných uhlíkových materiálů nabízí kombinaci vodivostí  $sp^2$  a  $sp^3$  uhlíku, čímž dochází ke zlepšení vodivosti, urychlení přenosu elektronů a zvýšení citlivost elektrody [100]. Mezi nejčastěji používané materiály patří grafen, uhlíkové nanotrubičky,

uhlíková čerň nebo fullereny [101]. Příkladem využití může být detekce olova v mořské vodě pomocí BDDE modifikované grafenem nebo neenzymatické stanovení glukózy za použití BDDE upravené uhlíkovými nanotrubicemi a nanočásticemi niklu [100, 102].

Povrch elektrody lze modifikovat také organickými látkami různého charakteru – od jednoduchých uhlovodíků a jejich derivátů, přes polymery až po biochemické sloučeniny. Pro modifikaci organickými látkami existuje několik metod. Pokud molekula modifikátoru obsahuje vhodné funkční skupiny, může docházet ke štěpení („*grafting*“) nebo kovalentní vazbě na povrch elektrody. Organické molekuly jde nanášet rovněž elektrochemickou depozicí vodivých roztoků, difúzí nebo adsorpcí. Nejčastěji se používají polymery nebo biomolekuly [103]. Spojením elektrody s biomolekulami vznikají tzv. biosenzory, které využívají vysokou selektivitu biologických reakcí. Pro přípravu biosenzorů lze elektrody upravit enzymy, protilátkami, nukleonovými kyselinami, organelami, mikroorganismy nebo dokonce celými tkáněmi [91]. Biosenzory nacházejí široké uplatnění především v klinické diagnostice. Například BDDE modifikovaná víceštěnými uhlíkovými nanotrubicemi a glukózooxidázou se používá ke stanovení glukózy [104], zatímco elektrody s navázanými protilátkami lze využít k detekci imunoglobulinů nebo povrchových proteinů infekčních agens [105, 106].

### **1.5. Aplikace elektrod modifikovaných nanočásticemi platiny**

Vzhledem k výborným katalyzačním vlastnostem jsou nanočástice platiny široce využívány v elektrochemii, a to jak v analytických, tak energetických aplikacích. Kromě výtečných katalytických a vodivostní aktivity vykazuje platina také mimořádnou chemickou stabilitu a odolnost vůči korozi, což ji činí ideálním materiálem pro modifikaci elektrodových povrchů. Její použití jako modifikátoru vede ke zvýšení citlivosti a selektivity elektroanalytických metod, zlepšení rychlosti přenosu náboje a celkové stabilizaci elektrochemického signálu [107–109].

Existuje několik metod modifikace elektrod nanočásticemi platiny. Nanočástice lze připravit předem jako koloidní roztok a následně aplikovat na povrch elektrody, nebo je možné je přímo elektrochemicky deponovat z roztoků solí obsahujících platinu, jako jsou kyselina hexachloroplatičitá  $H_2PtCl_6$  nebo tetrachloroplatnatan draselný  $K_2[PtCl_4]$  [107–110]. Při chemické redukci se běžně používají silná redukční činidla, například tetrahydridoboritan sodný ( $NaBH_4$ ), díky čemuž vznikají stabilní disperze nanočástic platiny o kontrolované velikosti a morfologii [107]. Takto připravené nanočástice lze nanášet přímo na povrch

elektrod pomocí kapkové aplikace, „*spin-coatingu*“ nebo ponoření. Alternativně je možné nanočástice nejprve ukotvit na nosiče, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, grafen, aktivní uhlí nebo vodivé polymery, které dále zvyšují mechanickou stabilitu a elektrickou vodivost výsledného kompozitního materiálu [111]. Metoda sol-gel představuje další účinný přístup, kdy se vytváří porézní síťová struktura, často na bázi oxidu křemičitého nebo uhlíkových materiálů, do níž jsou následně imobilizovány nanočástice platiny pomocí *in-situ* redukce [112]. Tato metoda umožňuje rovnoměrnou distribuci nanočástic a lepší kontrolu nad jejich velikostí a interakcí s podložkou.

Elektrody modifikované nanočásticemi platiny nacházejí uplatnění v celé řadě oblastí. V elektroanalýze se používají například ke stanovení glukózy, kyseliny askorbové, hydrazinu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nebo neurotransmiterů díky své vysoké elektrokatalytické aktivitě. V oblasti senzory slouží k vývoji citlivých senzorů pro detekci toxických kovů, pesticidů nebo léčiv. V energetice se uplatňují jako součásti palivových článků, kde plní roli katalyzátorů pro redukci kyslíku nebo oxidaci vodíku.

**Tabulka 3** Aplikace elektrod upravených nanočásticemi platiny

<b>Materiál</b>	<b>Aplikace</b>	<b>Zdroj</b>
<b>elektrody</b>		
Uhlíkový papír	Elektrooxidace naproxenu	[110]
Oxid hlinitý, oxid inditý	Biosenzor na stanovení glukózy	[107]
BDDE	Detekce vodíku ve vodě	[108]
BDDE	Oxidace amoniaku	[109]
Grafen	Stanovení glukózy	[113]
Pt	Neenzymatické stanovení peroxidu vodíku	[114]
GCE	Enzymatické stanovení glukózy	[115]
GCE	Stanovení peroxidu vodíku	[116]

## 1.6. Metody studia elektrochemických vlastností elektrod

Studium elektrochemických vlastností elektrod je podstatné pro pochopení jejich chování v analytických i syntetických aplikacích. Elektrochemické metody nám dávají informace o rychlosti přenosu náboje, elektrochemické aktivitě, stabilitě, efektivní ploše

elektrody a kinetice elektrodoých procesů. Mezi nejvíce používané techniky patří cyklická voltametrie (CV), chronoamperometrie, chronopotenciometrie, elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) a lineární nebo diferenční pulsní voltametrie (LSV, DPV).

Cyklická voltametrie je základní technika pro studium redoxních procesů, která poskytuje informace o reversibilitě reakcí, elektrochemickém okně elektrody, elektroaktivní ploše a mechanismech přenosu elektronů. Typické voltamogramy umožňují odhadnout formální potenciál redoxního páru a kvantifikovat elektrochemickou aktivitu modifikovaného povrchu [32, 33, 117].

Chronoamperometrie sleduje změny proudu v čase po aplikaci krokového napětí. Hodí se pro studium difúzních vlastností, kinetiky reakcí a stabilitu elektrody během delší expozice. Pomocí analýzy proudových odezev lze určit difúzní koeficienty a koncentrace analytů. Chronopotenciometrie umožňuje sledovat změnu potenciálu v čase při konstantním proudu. Využívá se ke zkoumání elektrochemických reakcí a stability systému, například v průběhu elektrolytické syntézy nebo studiích korozních vlastností [118].

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je velice citlivá technika, která umožňuje analyzovat rozhraní elektroda/elektrolyt. Poskytuje informace o vnitřním odporu systému, kapacitě dvojvrstvy a rychlosti přenosu náboje. Výsledky se obvykle interpretují pomocí ekvivalentních elektrických obvodů [119, 120].

Pulsní voltametrické techniky, mezi něž patří diferenční pulsní voltametrie (DPV) a square-wave voltametrie (SWV), se využívají především pro analytická stanovení, a to díky své vysoké citlivosti a nízkému detekčnímu limitu. Tyto metody minimalizují vliv kapacitního proudu, což umožňuje detekci nízkých koncentrací analytů. Kombinací výše uvedených technik lze komplexně charakterizovat vlastnosti modifikovaných i nemodifikovaných elektrod, sledovat účinnost povrchových úprav a optimalizovat podmínky pro jejich použití v analytických nebo katalytických aplikacích [121].

Pro detailnější charakterizaci povrchových vlastností elektrody, zejména modifikované elektrody, se často používají redoxní markery, které interagují s elektrodou různým způsobem. Tyto markery lze rozdělit do dvou hlavních skupin: redoxní markery „*vnitřní sféry*“ a redoxní markery „*vnější sféry*“.

Redoxní markery „*vnitřní sféry*“ (angl. „*inner-sphere*“ *redox probes*) reagují s elektrodoým povrchem za účasti chemické vazby nebo přes specifickou adsorpci. Tyto

markery jsou citlivé na chemické složení a funkční skupiny na povrchu elektrody, a proto se používají k hodnocení interakce povrchových vrstev s analytem nebo k detekci přítomnosti specifických funkčních skupin [122]. Mezi typické zástupce těchto markerů patří např.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a dopamin (DA), který je velice citlivý na změny v povrchové chemii. Dopamin je citlivý na přítomnost  $\text{sp}^2$  uhlíku na povrchu elektrody [63, 123, 124].

Redoxní markery „vnější sféry“ (angl. „*outer-sphere*“ *redox probes*) nereagují s elektrodovým povrchem prostřednictvím chemické vazby, ale dochází pouze k přenosu elektronů bez výrazné interakce. Tyto markery slouží čistě k hodnocení elektronového přenosu a elektrochemické aktivity povrchu a normálního chování elektrody [63]. Díky absenci chemické interakce poskytují informace o rychlosti přenosu náboje, efektivní ploše elektrody a elektrochemickém okně. Příkladem je  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ , které jsou často využívány pro hodnocení neporušenosti vodivého povrchu a posouzení schopnosti elektrody vést náboj [125].

Kombinované použití redoxních markerů „vnitřní“ i „vnější sféry“ umožňuje komplexní pohled na vlastnosti elektrodového povrchu. Zatímco markery „vnější sféry“ detekují změny v chemické struktuře nebo pasivaci, markery „vnější sféry“ slouží k hodnocení vodivosti a normálního chování elektrody. Tyto informace jsou zásadní při vývoji nových elektrodových materiálů, zejména v oblasti sensoriky, elektrokatalýzy nebo biosenzorů.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Použité chemikálie

Základní elektrolyt (roztok KCl o koncentraci 0,1 M) byl připraven rozpuštěním vypočítané navážky KCl (Sigma-Aldrich, CZ) v přesně odměřeném množství demineralizované vody. Pro elektrochemická měření byly připraveny roztoky redoxních markerů o koncentraci 1,0 mM rozpuštěním vypočítaného množství jednotlivých látek v roztoku základního elektrolytu. Jako markery byly použity  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $K_3[IrCl_6]$  a dopamin (vše od společnosti Sigma-Aldrich, CZ). K přípravě všech roztoků byla použita demineralizovaná voda získaná pomocí laboratorního systému Milli-Q Gradient (Millipore, CZ) s vodivostí  $<0,05 \mu S/cm$ . K promývání elektrod byl použit acetonitril (bezvodý, obsah vody 0,001 %, Sigma-Aldrich). Všechny chemikálie použité k přípravě roztoků byly analytické čistoty a byly použity bez dalšího čištění.

### 2.2. Přístrojové vybavení

Pro elektrochemická měření byl použit přístroj Autolab PGSTAT204 s modulem pro impedanční spektroskopii FRA32M (Metrohm Autolab, NL) a softwarem NOVA ve verzi 2.1.8. Všechna měření probíhala ve Faradayově kleci, která slouží k ochraně proti vnějším elektromagnetickým rušením. Měření na všech elektrodách – jak na nemodifikovaných, tak na modifikovaných senzorech – byla prováděna s použitím tištěných senzorů. U těchto senzorů byly pracovní (WE) a pomocná (CE) elektroda vyrobeny z BDDE (plocha WE  $7,07 \text{ mm}^2$ , průměr 3,0 mm, poměr B/C 312 500 ppm v plynné fázi, odpor  $0,017 \Omega \text{ cm}$ , koncentrace nosičů náboje  $2,9 \times 10^{21} \text{ 1/cm}^3$  dle Hallovy metody). Jako referenční elektroda byla použita Ag/AgCl elektroda.

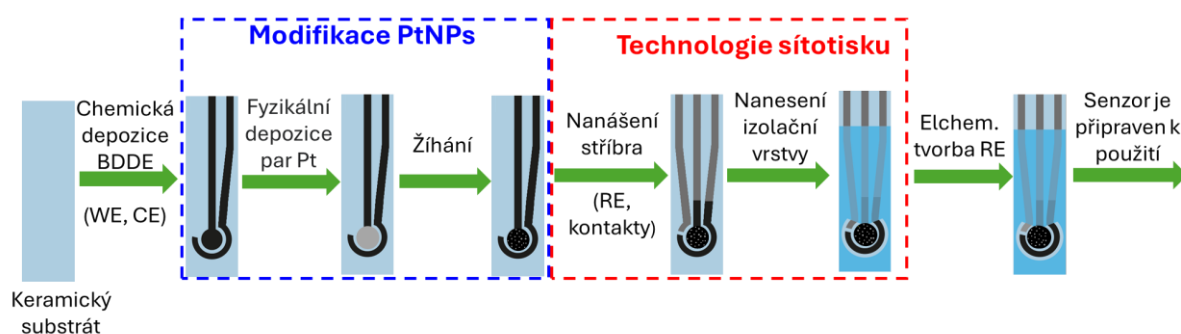
K morfologické analýze senzorů byl použit rastrovací elektronový mikroskop JEOL 7500f (JEOL Ltd., JP), a k analýze chemického složení a strukturních vlastností Ramanův spektrometr s excitační vlnovou délkou 633 nm – Dilor systém (Spectroscopy&Imaging, DE).

### 2.3. Pracovní postupy

#### 2.3.1. Výroba tištěných senzorů a jejich modifikace

Modifikované i nemodifikované senzory byly připraveny mým konzultantem Dr. Marianem Vojsem na Slovenské technické univerzitě v Bratislavě. Schéma výroby senzorů s modifikovanou BDDE je znázorněna na Obrázku 6. Vrstva BDD, tvořící pracovní a pomocnou elektrodu, byla nanášena na keramický substrát pomocí zařízení pro depozici z

plynné fáze s mikrovlnným plazmatem a lineární anténou (LA-MWCVD). Následně byla pracovní elektroda modifikována nanosením vrstvy platinových nanočástic (PtNPs). Tato modifikace probíhala fyzikálním naprašováním platinové vrstvy o tloušťce 1, 3 nebo 5 nm. Po naprašování byl vzorek žhán v atmosféře dusíku při teplotě 600 °C za účelem homogenního vytvoření platiny ve formě nanočástic. Dalším krokem bylo nanosení vodivého stříbrného inkoustu pomocí technologie sítotisku, který sloužil jako podklad pro referenční elektrodu a kontakty. Stejnou technologií byl poté aplikován izolační vrchní ochranný vrstva a následovalo finální sušení v inertní atmosféře. V posledním kroku byla provedena elektrochemická chlorace stříbrného podkladu referenční elektrody v roztoku 0,1 M KCl za účelem vytvoření stabilní pseudo-referenční elektrody typu Ag/AgCl.



**Obrázek 6** Schéma výroby senzoru s modifikovanou BDDE

### 2.3.2. Vlastnosti povrchu elektrody

Pro studium rovnoměrnosti pokrytí plochy pracovní elektrody platinovými nanočásticemi byla použita rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) při různých zvětšeních. Vyhodnocení geometrické plochy 100 nanočástic na každém typu testovaného senzoru byla provedena softwarovou aplikací ImageJ. Výsledky byly následně zpracovány v programu OriginPro, kde byla provedena statistická analýza průměrné plochy částic, jejich vzájemné vzdálenosti a procenta pokrytí povrchu BDD elektrod nanočásticemi. Pro potvrzení či vyloučení případných strukturních změn vzniklých v průběhu modifikace povrchu platinovými nanočásticemi byla použita Ramanova spektroskopie.

### 2.3.3. Studium elektrochemických vlastností

Se senzory bylo manipulováno pomocí plastových pinzet, aby nedošlo ke kontaminaci aktivní plochy. Kontaktní plošky byly před každým měřením očištěny a senzor opláchnut

acetonitrilem, aby se odstranily případné nečistoty. Aktivace povrchu pracovních elektrod byla provedena cyklickou voltametrií v elektrolytu 0,1 M KCl v rozsahu potenciálů od  $-1,0$  V do  $2,0$  V při rychlosti polarizace  $100$  mV/s.

K elektrochemické charakterizaci byly použity čtyři redoxní markery – dva „*vnitřní sféry*“ ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a dopamin) a dva „*vnější sféry*“ ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  a  $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ ). CV byla prováděna v potenciálovém rozsahu: od  $-0,7$  V do  $0,9$  V pro  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , od  $-0,5$  V do  $0,8$  V pro dopamin, od  $-0,7$  V do  $0,3$  V pro  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  a od  $0,1$  V do  $1,1$  V pro  $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ . Rychlost polarizace byla nastavena na  $100$  mV/s. Měření byla prováděna v objemu  $10$  ml základního elektrolytu ( $0,1$  M KCl).

Pro studium kinetiky elektrochemických reakcí byly použity tytéž redoxní markery, přičemž voltametrické odezvy byly zaznamenávány při různých rychlostech polarizace. Na základě těchto dat byly vyhodnoceny proudové odezvy a posuny píků v závislosti na rychlosti, což umožnilo identifikaci typu reakčního mechanismu.

Doplňující elektrochemická charakterizace byla provedena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Měření probíhala v rozsahu frekvencí od  $10$  kHz do  $0,1$  kHz s amplitudou  $10$  mV při klidovém potenciálu odpovídajícím polovičnímu vlnovému potenciálu redoxního markeru. Každé měření bylo provedeno alespoň třikrát za účelem ověření opakovatelnosti.

Pro ověření reprodukovatelnosti výroby elektrochemických senzorů bylo testováno  $5$  kusů každého typu senzoru. Pro každý senzor bylo provedeno pět měření diferenční pulzní voltametrií (DPV, rychlost polarizace  $50$  mV/s, výška pulzu  $+50$  mV a šířka pulzu  $50$  ms) s použitím redoxního markeru  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Na základě získaných dat byla vypočtena směrodatná odchylka maximálních proudů, která sloužila jako ukazatel mezisenzorové variability.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

#### 3.1. Charakterizace povrchu pracovní elektrody

Za účelem porovnání morfologie a povrchových vlastností nemodifikované elektrody SP/BDDE a SPE modifikovaných platinovými nanočásticemi (PtNPs) byla provedena skenovací elektronová mikroskopie (SEM), doplněná o statistickou analýzu velikostního rozložení nanočástic pomocí Gaussovy funkce. Pro posouzení vlivu přítomnosti PtNPs na změny v povrchové struktuře a případnou změnu hybridizačního stavu uhlíkového materiálu byla dále využita Ramanova spektroskopie.

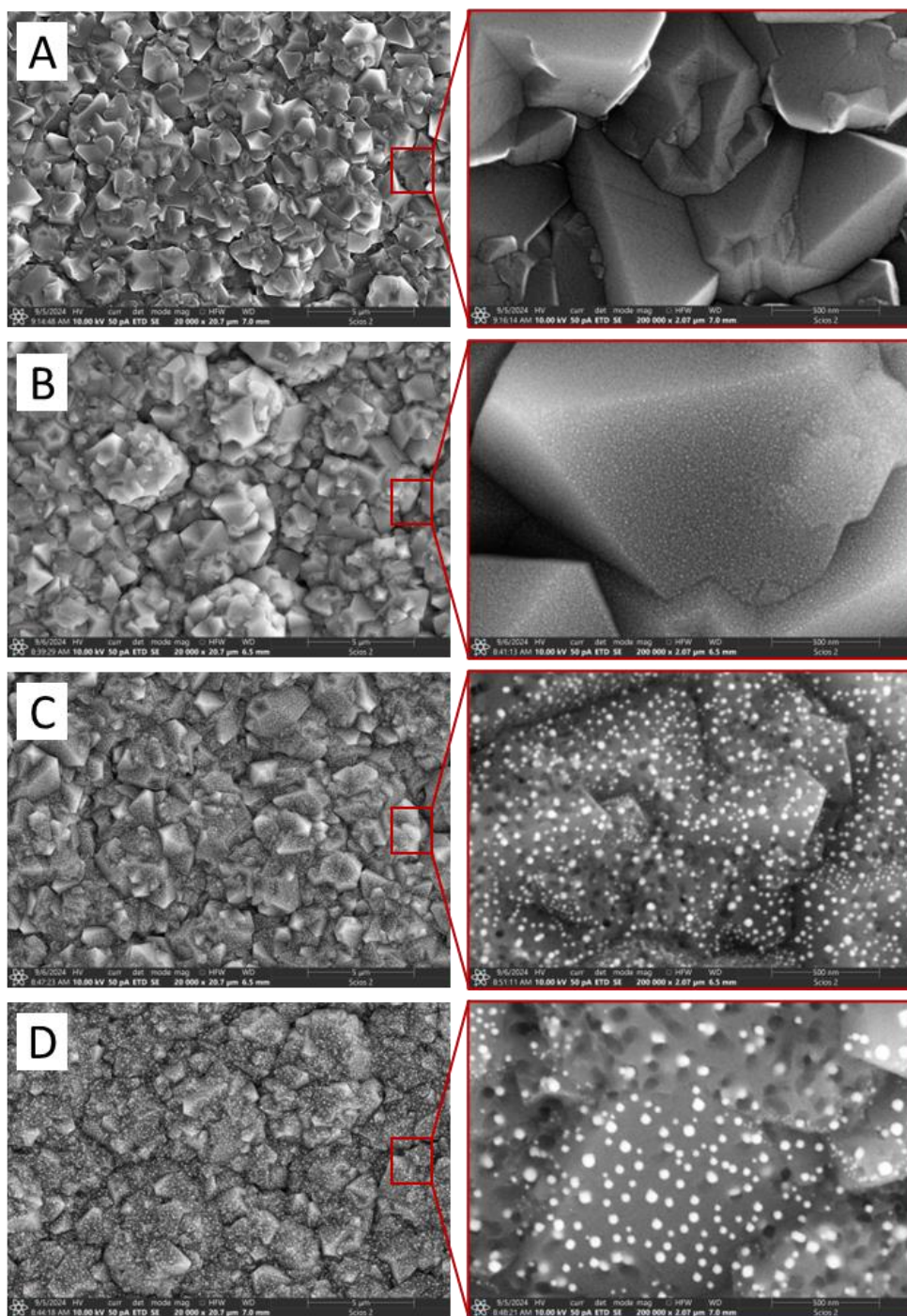
##### 3.1.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Reprezentativní snímky z elektronového mikroskopu (Obrázek 7) znázorňují morfologii povrchu nemodifikované SP/BDDE a elektrod modifikovaných PtNPs, připravených tepelným žiháním naprášených vrstev platiny o nominální tloušťce 1 nm (1Pt), 3 nm (3Pt) a 5 nm (5Pt). Levý sloupec ukazuje snímky s přiblížením 20 000×, pravý sloupec pak snímky s přiblížením 200 000×.

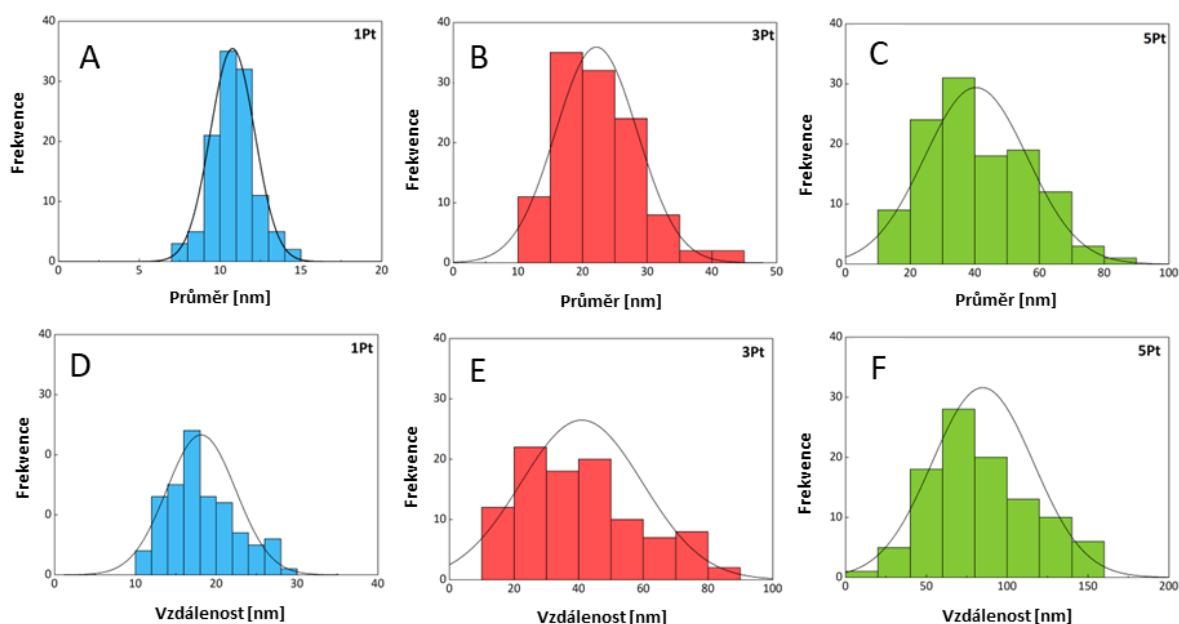
Nemodifikovaný povrch SP/BDDE vykazuje dobře definované diamantové mikrokristaly s hladkým povrchem. Po depozici platiny a následném žihání se na povrchu tvoří PtNPs, viditelné na SEM snímcích jako světlé, kulovité útvary. Se zvyšující se počáteční tloušťkou platiny dochází k nárůstu počtu i velikosti nanočástic, které jsou zároveň hustěji uspořádány. Tento trend potvrzuje přímou souvislost mezi množstvím depozitovaného kovu a výslednou morfologií nanočástic po tepelném ošetření.

U PtNPs byl pomocí programu ImageJ změřen průměr, jejich vzdálenost a plocha povrchu, kterou zaujímají. Následná statistická a grafická analýza dat byla provedena v programu OriginPro. Kvantitativní analýza průměrů nanočástic a vzdáleností mezi nimi je uvedena na Obrázku 8 a v Tabulce 4 jsou tyto hodnoty zapsány spolu s pokrytím plochy v procentech. U vzorku s platinovou vrstvou o tloušťce 1 nm (1Pt) byla zjištěna průměrná velikost částic  $10,8 \pm 1,4$  nm a průměrná vzdálenost mezi částicemi  $18,1 \pm 4,3$  nm. Zvýšení tloušťky platiny na 3 nm (3Pt) vedlo k tvorbě částic s průměrem  $22,2 \pm 6,3$  nm a rozestupy  $40,4 \pm 18,8$  nm. U vrstvy o tloušťce 5 nm (5Pt) dosahuje průměrná velikost částic  $40,4 \pm 5,9$  nm, přičemž průměrné vzdálenosti mezi částicemi činí  $84,9 \pm 31,3$  nm.

Zvýšená tloušťka platiny tedy vede ke vzniku větších a vzájemně vzdálenějších částic, což lze přičíst jejich koalescenci během žíhání. Pokrytí povrchu platinovými nanočásticemi zůstává relativně homogenní a pohybuje se mezi 14–20 %.



**Obrázek 7** SEM snímky povrchu nemodifikovaného SP/BDDE (A) a modifikovaného 1Pt (B), 3Pt (C), 5Pt (D) (Vlevo zvětšení 20 000× a vpravo 200 000×)



**Obrázek 8** Histogramy normální distribuce průměrů (A-C) a vzdáleností mezi částicemi (D-F)

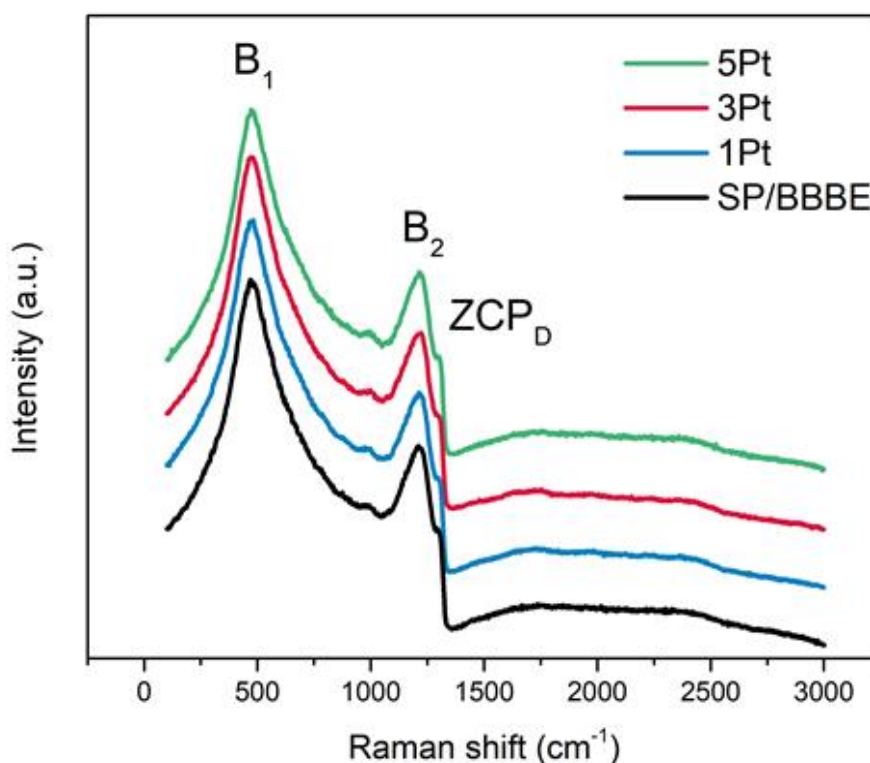
**Tabulka 4** Statistické parametry velikosti, vzdálenosti a pokrytí PtNPs na SP/BDDE

Parametr	1Pt	3Pt	5Pt
Průměr [nm]	(10,8±1,4)	(22,2±6,3)	(40,4±15,9)
Vzdálenost [nm]	(18,1±4,3)	(40,0±18,8)	(84,9±31,3)
Pokrytí [%]	19,7	14,5	19,1

### 3.1.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie byla využita ke studiu strukturní integrity SP/BDDE před a po modifikaci PtNPs (Obrázek 9). Všechny elektrody vykazují tři charakteristické znaky typické pro silně borem dopovaný diamant: dvě široká pásma přibližně při  $\sim 480$   $1/\text{cm}$  ( $B_1$ ) a  $\sim 1220$   $1/\text{cm}$  ( $B_2$ ) a fononový mód v oblasti středu Brillouinovy zóny ( $ZCP_D$ ) pro kubický diamant. Pásma  $B_1$  a  $B_2$  jsou spojena s přítomností boru v diamantové mřížce a odpovídají omezení akustických a optických fononů v důsledku strukturní poruchy a lokálních deformací mřížky způsobených silným dopováním [126]. Vrchol  $ZCP_D$  pochází z optického fononového módu v centru Brillouinovy zóny kubického diamantu a objevuje se přibližně při 1333  $1/\text{cm}$ . Jeho posun je přisuzován Fanoovu jevu, tedy kvantově-mechanickému ovlivnění mezi diskretním fononovým módem a spojitým spektrem elektronových přechodů v silně dopovaném materiálu [127, 128].

Podstatné je, že Ramanova spektra elektrod modifikovaných PtNPs zachovávají tyto charakteristické znaky bez významných posunů nebo změn intenzity. To naznačuje, že povrchová modifikace nenarušuje základní strukturu ani elektronové vlastnosti bor-dopovaného diamantového materiálu.



**Obrázek 9** Ramanova spektra povrchu nemodifikované a modifikovaných PtNPs SP/BDDE

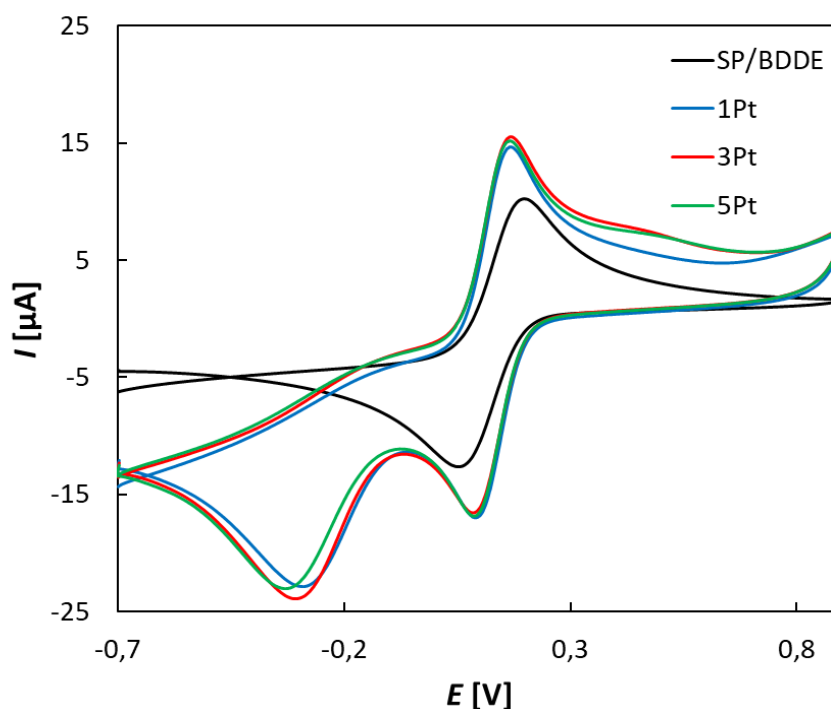
### 3.2. Elektrochemická charakterizace pomocí cyklické voltametrie

Elektrochemické vlastnosti nemodifikovaných a PtNPs-modifikovaných elektrod SP/BDDE byly charakterizovány cyklickou voltametrií (CV) a elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS). K hodnocení vlivu povrchové modifikace na kinetiku přenosu elektronů (HET) byly použity dva typy redoxních markerů: „*inner-sphere*“  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a dopamin (DA) a „*outer-sphere*“  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  a  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ . Použití těchto dvou kategorií systémů umožňuje detailnější porozumění elektrochemickému chování různě modifikovaných povrchů. „*Outer-sphere*“ redoxní reakce probíhají bez potřeby silné interakce mezi redoxní látkou a povrchem elektrody. Naproti tomu „*inner-sphere*“ redoxní reakce zahrnují specifickou adsorpci nebo komplexaci redoxních druhů s funkčními skupinami či katalytickými místy na povrchu. Proto jsou „*inner-sphere*“ markery citlivější na chemické

složení, morfologii a katalytickou aktivitu povrchu. Porovnáním odpovědí těchto dvou typů redoxních markerů lze lépe kvantifikovat vliv PtNPs na přenos elektronů a katalytickou funkčnost povrchu.

### 3.2.1. Redoxní marker „vnitřní sféry“ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$

Cyklická voltametrie (CV) byla provedena v roztoku  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  o koncentraci 1,0 mM v prostředí 0,1 M KCl (Obrázek 10) za účelem zhodnocení schopnosti přenosu elektronů na nemodifikované a PtNP-modifikované SP/BDDE. Klíčové elektrochemické parametry získané z voltamogramů jsou shrnuty v Tabulce 5. Nemodifikovaná elektroda SP/BDDE vykazovala nízké proudové odezvy ( $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ) a výrazný rozdíl mezi anodickým a katodickým potenciálem píku ( $\Delta E_p = 0,143$  V), což svědčí o pomalé a kvazi-reverzibilní kinetice přenosu elektronů, typické pro povrchy BDD. Po modifikaci PtNPs došlo k významnému zlepšení voltametrické odezvy. Proudové špičky se zvýšily napříč všemi Pt-modifikovanými elektrodami, přičemž nejvyšší anodický proud byl naměřen u elektrody 1Pt, což naznačuje větší elektroaktivní plochu. Navíc  $\Delta E_p$  výrazně klesl na  $\sim 0,070$ - $0,077$  V což ukazuje na zlepšenou reverzibilitu přenosu elektronů v důsledku katalytického účinku PtNPs.



**Obrázek 10** Cyklické voltamogramy redoxního markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

**Tabulka 5** Hodnoty parametrů CV redoxního markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

Elektroda	$I_{pa}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pc}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pa}/I_{pc}$	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E_p$ [V]
SP/BDDE	12,5	-11,9	1,05	0,197	0,054	0,143
1Pt	15,8	-14,9	1,06	0,165	0,093	0,071
3Pt	15,5	-14,3	1,08	0,165	0,087	0,077
5Pt	15,4	-14,5	1,06	0,165	0,091	0,073

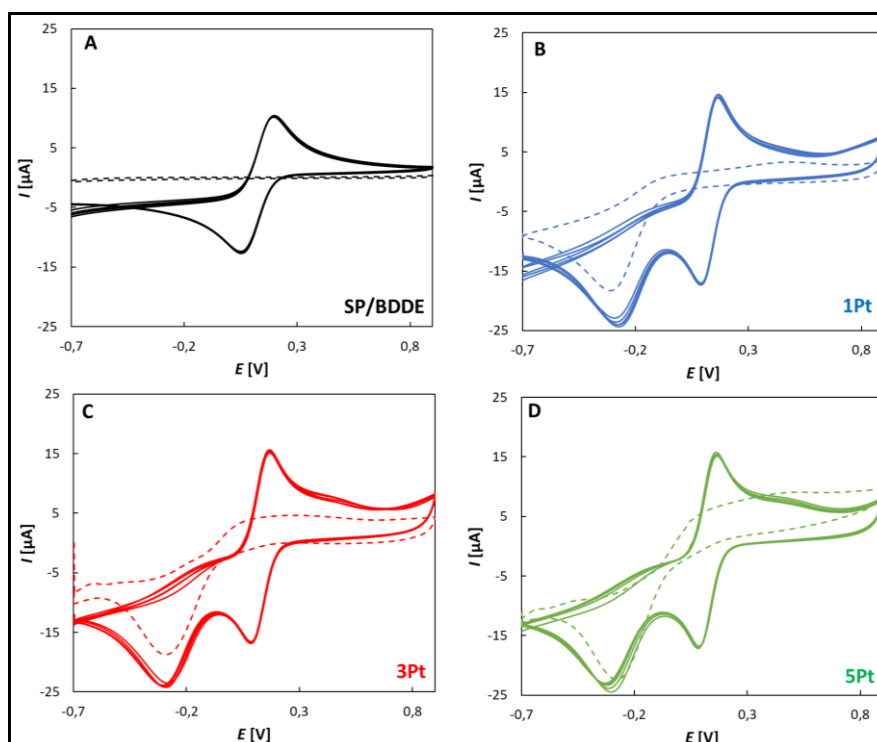
Poměr  $I_{pa}/I_{pc}$  zůstal blízko jedné (1,05-1,08) u všech elektrod, což odpovídá dobré elektrochemické reversibilitě. Potenciál anodického píku ( $E_{pa}$ ) se po modifikaci mírně posunul k negativnějším hodnotám, což dále podporuje zlepšenou kinetiku přenosu náboje. Pro každou elektrodu bylo provedeno pět po sobě jdoucích cyklů, přičemž signály zůstaly stabilní (Obrázek 11), což potvrzuje dobrou opakovatelnost a stabilitu elektrod i při opakovaném cyklování.

U všech Pt-modifikovaných elektrod se objevil malý katodický pík kolem  $-0,3$  V, který byl přítomen i v samotném elektrolytu. To potvrzuje, že nesouvisí s redoxním markerem, ale pravděpodobně odráží elektrochemickou transformaci Pt povrchu (např. adsorpci H nebo redukci oxidů Pt). Výsledky tak potvrzují, že i tenká vrstva Pt (1 nm před žiháním) významně zvyšuje elektrochemickou výkonnost BDDE. Další navýšení tloušťky (3 a 5 nm) již nevedlo k významnému zlepšení odezvy, což naznačuje dosažení téměř optimálního katalytického pokrytí.

Pro lepší pochopení přenosových vlastností byly na základě CV dat teoreticky vypočteny klíčové parametry. Ty zahrnovaly zdánlivou heterogenní konstanta přenosu elektronů ( $k_{app}^0$ ), efektivní elektrochemickou plochu ( $A_{eff}$ ) a její poměr ke geometrické ploše elektrody ( $A_{eff}/A_{geo}$ ).  $k_{app}^0$  byla stanovena pomocí Nicholsonovy rovnice na základě  $\Delta E_p$  [129] zatímco  $A_{eff}$  byla vypočtena podle Randles–Ševčíkovy rovnice [130]. Jak je uvedeno v Tabulce 6, modifikace SP/BDDE elektrod pomocí PtNPs vedla k výraznému zlepšení HET i efektivní plochy elektrody.

Nemodifikovaný senzor SP/BDDE měl  $k_{app}^0 = 2,27 \times 10^{-5}$  m/s, zatímco modifikované elektrody vykazovaly hodnoty v rozsahu  $1,46 \times 10^{-4}$  až  $2,05 \times 10^{-4}$  m/s, tedy téměř o řád vyšší. Kromě toho se po depozici PtNP zvýšila i efektivní plocha  $A_{eff}$ , přičemž u senzoru modifikovaného 1Pt dosáhla hodnoty  $6,73 \text{ mm}^2$  oproti  $5,33 \text{ mm}^2$  u nemodifikovaného

senzoru. Zvýšil se také poměr  $A_{\text{eff}}/A_{\text{geo}}$ , který se u všech Pt-modifikovaných elektrod blíží hodnotě 0,95, což naznačuje zvýšenou drsnost povrchu a vyšší hustotu elektroaktivních míst. Tyto výsledky potvrzují, že modifikace pomocí PtNPs nejen zlepšuje rychlost přenosu náboje, ale také účinně zvětšuje elektrochemicky aktivní rozhraní, čímž přispívá ke zvýšené citlivosti senzorů.

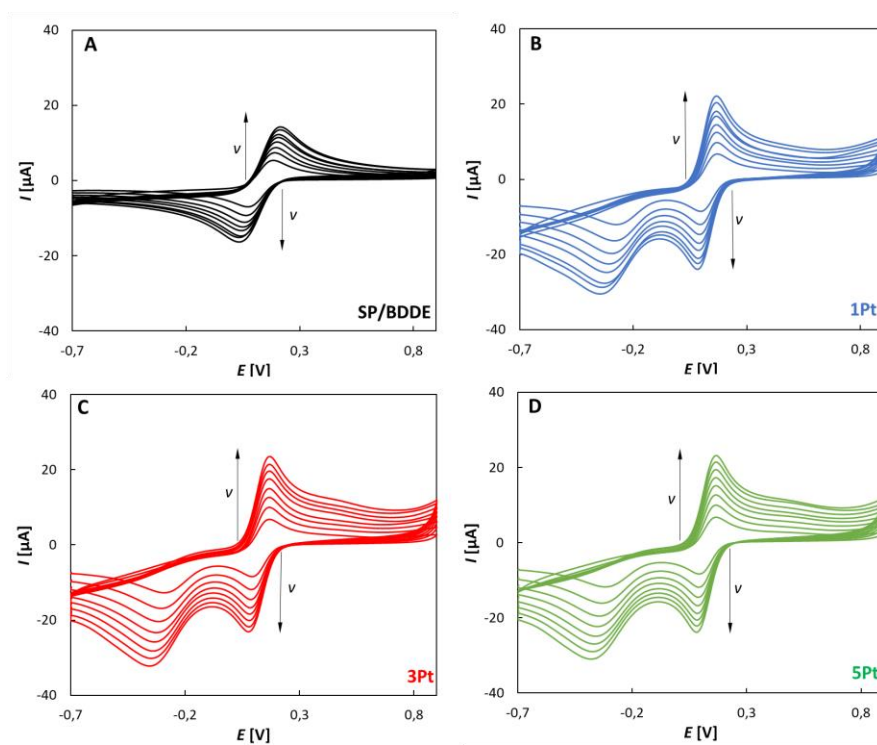


**Obrázek 11** Cyklické voltamogramy základního elektrolytu 0,1M KCl (přerušovaná čára) a redoxního markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

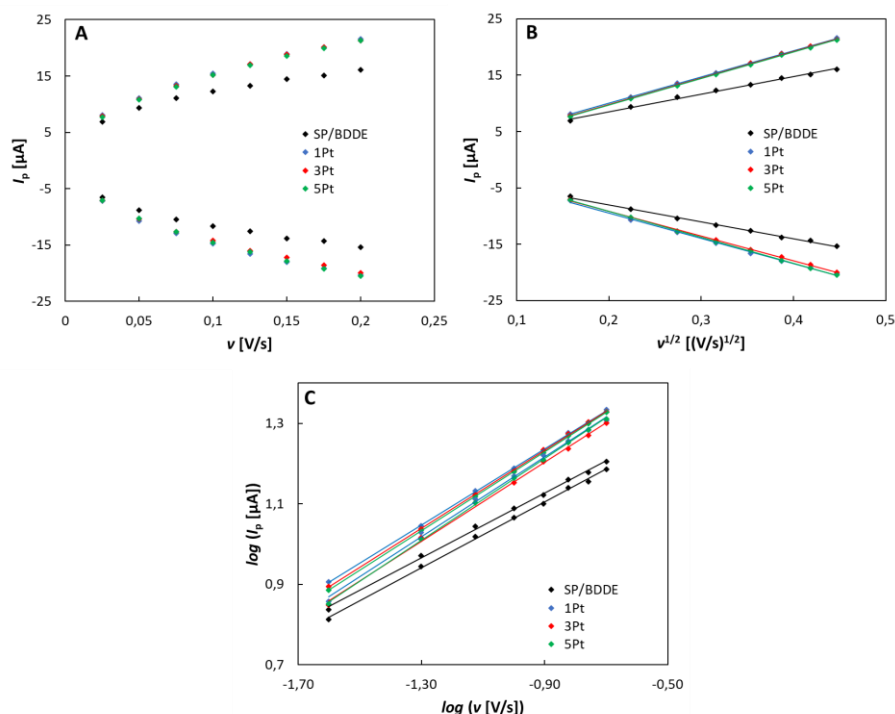
**Tabulka 6** Teoreticky vypočítané parametry opakování CV redoxního markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

Elektroda	$\Delta E_p$ [V]	$\psi$	$k_{\text{app}}^0$ [m/s]	$A_{\text{eff}}$ [ $\text{mm}^2$ ]	$A_{\text{eff}}/A_{\text{geo}}$
SP/BDDE	0,143	0,235	$2,27 \times 10^{-5}$	5,33	0,75
1Pt	0,071	2,125	$2,05 \times 10^{-4}$	6,73	0,95
3Pt	0,077	1,513	$1,46 \times 10^{-4}$	6,61	0,94
5Pt	0,073	1,885	$1,82 \times 10^{-4}$	6,58	0,93

Pro detailnější studium HET byla provedena série CV experimentů při různých rychlostech polarizace v rozmezí 0,025 až 0,2 V/s (Obrázek 12). S rostoucí rychlostí polarizace rostla i výška píku ( $I_p$ ). Vztah mezi výškou píku a rychlostí polarizace však nebyl lineární (Obrázek 13 A). Při znázornění výšky píku jako funkce druhé odmocniny z rychlosti polarizace byl získán lineární vztah (Obrázek 13 B), což potvrzuje dominantní difuzní řízení procesů. Směrnice těchto lineárních závislostí jsou shrnuty v Tabulce 7. Další vhléd do mechanismu přenosu elektronů byl získán znázorněním logaritmu výšky píku jako funkce logaritmu rychlosti polarizace. U redoxního systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  byly hodnoty sklonu blízké 0,5 (Tabulka 7), což odpovídá HET limitované difuzí a reverzibilnímu elektrochemickému chování [59].



**Obrázek 12** Cyklické voltamogramy  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí  $v = 0,025\text{--}0,2$  V/s, v základním roztoku 0,1 M KCl a koncentraci markeru 1 mM



**Obrázek 13** Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3-}$  o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace  $v = 0,025-0,2$  V/s

**Tabulka 7** Statistické parametry závislostí  $I_p$  na  $v$ ,  $I_p$  na  $v^{1/2}$  a  $\log(I_p)$  na  $\log(v)$  pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-3-}$  o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace  $v = 0,025-0,2$  V/s

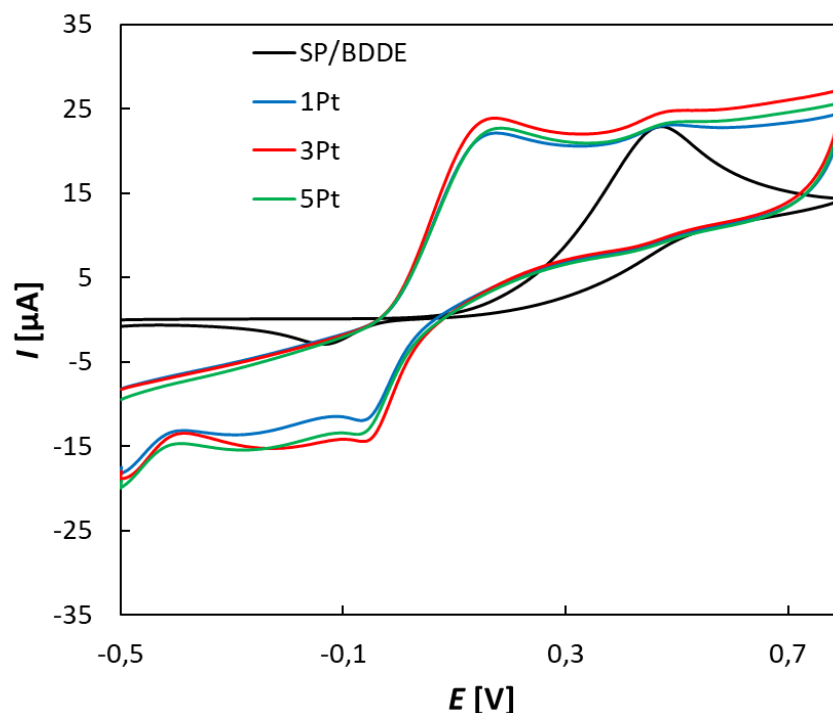
Elektroda	Směrnice (a) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	r	Směrnice (c) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	r
$I_p = f(v^{1/2})$				
SP/BDDE	(31,06±0,86)	0,9946	-(30,03±0,77)	0,9955
1Pt	(46,53±0,36)	0,9996	-(45,02±0,92)	0,9971
3Pt	(47,02±0,40)	0,9995	-(43,75±0,72)	0,9981
5Pt	(46,99±0,16)	0,9999	-(46,16±0,36)	0,9996
	Směrnice (a) [ - ]	r	Směrnice (c) [ - ]	r
$\log(I_p) = f(\log(v))$				
SP/BDDE	(0,402±0,007)	0,9976	(0,409±0,007)	0,9982
1Pt	(0,472±0,003)	0,9997	(0,494±0,01)	0,9970
3Pt	(0,484±0,003)	0,9997	(0,491±0,009)	0,9978
5Pt	(0,490±0,001)	0,9999	(0,508±0,004)	0,9995

### 3.2.2. Redoxní marker „vnitřní sféry“ DA

Pro další hodnocení elektrokatalytických vlastností modifikovaných elektrod byla CV provedena s využitím DA jako markeru „vnitřní sféry“ (Obrázek 14). Klíčové elektrochemické parametry jsou shrnuty v Tabulce 8. Nemodifikovaná elektroda SP/BDDE vykazovala slabou voltametrickou odezvu na DA, charakterizovanou nízkým redukčním píkem a velkým rozdílem mezi anodickým a katodickým potenciálem píku ( $\Delta E_p = 0,607$  V), což ukazuje na pomalý HET kinetiku. Navíc poměr  $I_{pa}/I_{pc}$  dosáhl hodnoty 5,2, což potvrzuje vysokou ireverzibilitu redoxního procesu. Modifikace pomocí PtNPs výrazně zlepšila elektrochemickou odezvu na DA. Všechny Pt-modifikované elektrody vykazovaly výrazně vyšší redoxní proudy a snížené hodnoty  $\Delta E_p = 0,240-0,276$  V, což svědčí o zlepšené HET kinetice. Nejvyšší proudové odezvy byly zaznamenány u Pt-modifikovaných elektrod, což naznačuje lepší interakci povrchu s DA díky přítomnosti rovnoměrně rozptýlených nanočástic.

Zajímavé je, že všechny modifikované elektrody vykazovaly další oxidační pík přibližně při 0,472 V, podobně jako nemodifikovaná elektroda. Skutečnost, že se oxidační potenciál téměř nemění navzdory výrazným rozdílům v intenzitě proudu a reverzibilitě, může naznačovat složitější mechanismus přenosu elektronů, ke kterému dochází na Pt-modifikovaném povrchu.

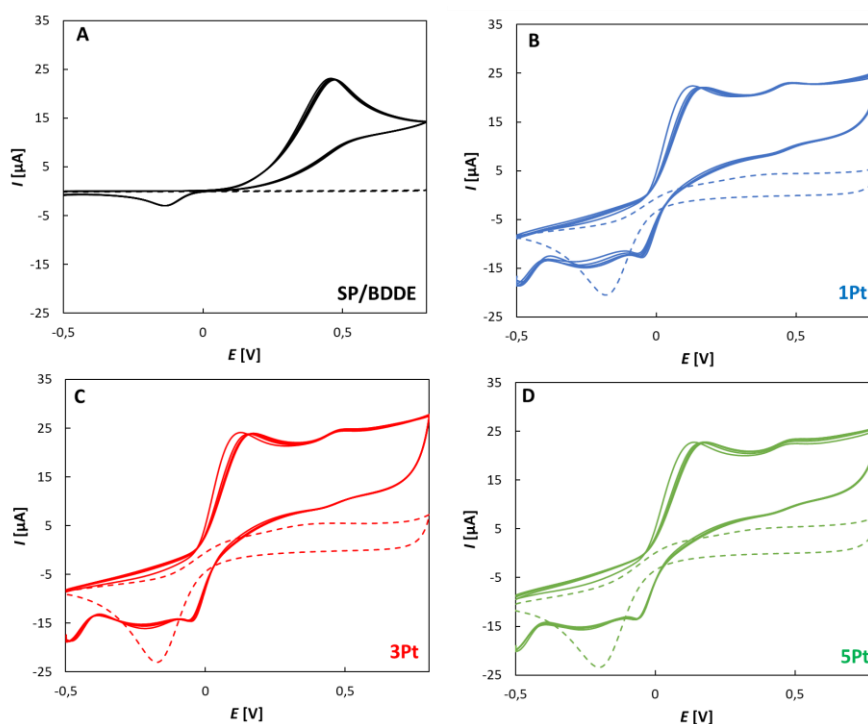
Pro ověření stability a opakovatelnosti odezvy senzoru bylo u každé testované elektrody zaznamenáno pět po sobě jdoucích cyklů (Obrázek 15). Voltametrické profily byly u všech testovaných elektrod vysoce reprodukovatelné, což svědčí o vynikající stabilitě signálu a absenci znečištění nebo pasivace elektrody během detekce DA.



**Obrázek 14** Cyklické voltamogramy redoxního markeru dopaminu měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu BRB o pH = 7,4

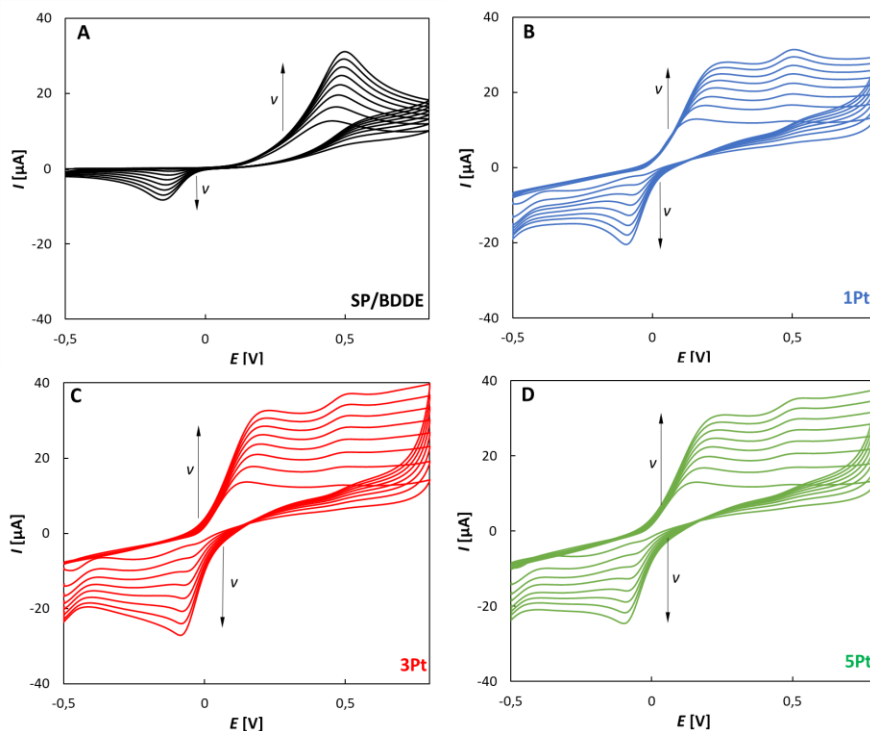
**Tabulka 8** Hodnoty parametrů CV redoxního markeru dopaminu měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu BRB o pH = 7,4

Elektroda	$I_{pa}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pc}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pa}/I_{pc}$	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E_p$ [V]
SP/BDDE	14,1	-2,7	5,2	0,472	-0,135	0,607
1Pt	17,0	-6,8	2,5	0,204	-0,072	0,276
3Pt	19,6	-7,8	2,5	0,182	-0,058	0,240
5Pt	16,9	-8,0	2,1	0,190	-0,072	0,262

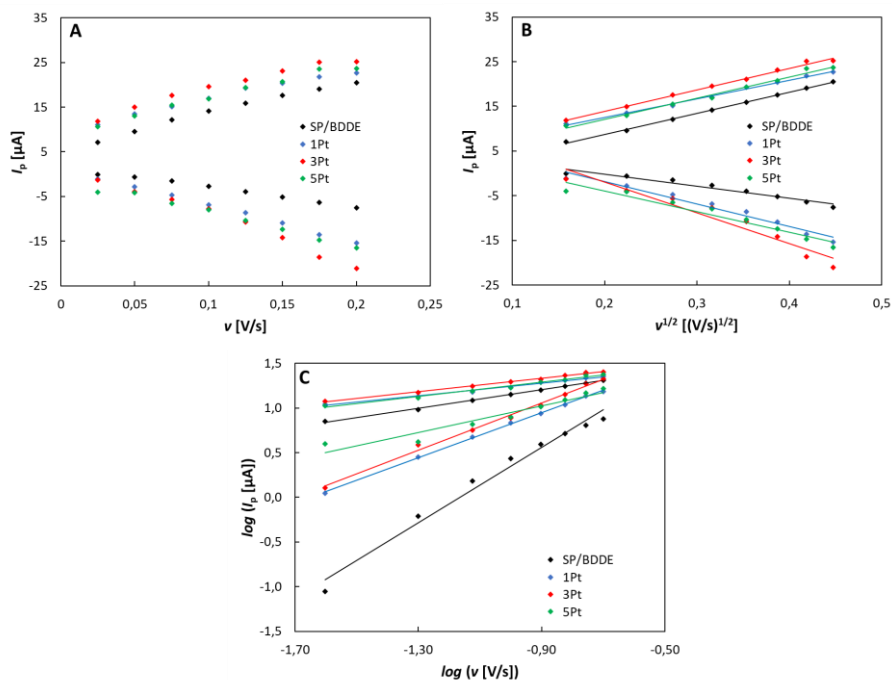


**Obrázek 15** Cyklické voltamogramy základního elektrolytu BRB o pH = 7,4 (přerušovaná čára) a redoxního markeru dopaminu měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu BRB o pH = 7,4

Chování dopaminu na testovaných elektrodách bylo dále analyzováno pomocí cyklické voltametrie při různých rychlostech polarizace (Obrázek 16). Jak ukazují voltamogramy (Obrázek 16), se zvyšující se rychlostí polarizace rostla i výška obou píků (Obrázek 17, Tabulce 9). Dopamin vykazoval složitější chování při znázornění logaritmu výšky píku jako funkce logaritmu rychlosti polarizace (Obrázek 17 C): zatímco anodický proces měl hodnoty sklonu blízké 0,5, což naznačuje difuzně řízený mechanismus, katodická větev vykazovala výrazně vyšší sklony, pohybující se v rozmezí 0,748 až 2,11. Tato odchylka pravděpodobně naznačuje, že redukce oxidované formy dopaminu (např. dopamin-o-chinon) je ovlivněna dalšími kinetickými faktory, jako jsou pomalé chemické reakce následující po přenosu elektronů, adsorpce na povrchu nebo přeskupení meziproductů [131, 132]. Tato pozorování naznačují, že DA prochází kvazireverzibilním redoxním procesem s komplexními elektronovými a chemickými ději jak na nemodifikovaných, tak na PtNP-modifikovaných elektrodách.



**Obrázek 16** Cyklické voltamogramy dopaminu zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí  $v = 0,025-0,2$  V/s, v základním roztoku BRB o pH = 7,4 a koncentraci markeru 1 mM



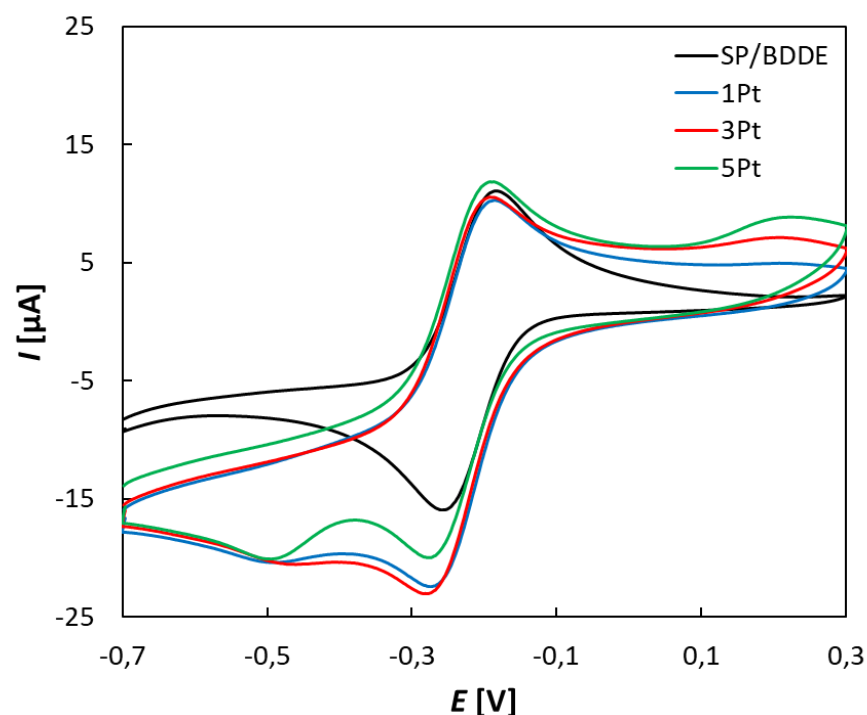
**Obrázek 17** Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro dopamin o koncentraci 1 mM v základním roztoku BRB o pH = 7,4 při rychlostech polarizace  $v = 0,025-0,2$  V/s

**Tabulka 9** Statistické parametry závislosti  $I_p$  na  $v$ ,  $I_p$  na  $v^{1/2}$  a  $\log(I_p)$  na  $\log(v)$  pro dopamin o koncentraci 1 mM v základním roztoku BRB o pH 7,4 při rychlostech polarizace  $v = 0,025-0,2$  V/s

Elektroda	Směrnice (a) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	$r$	Směrnice (c) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	$r$
$I_p = f(v^{1/2})$				
SP/BDDE	(47,03±0,7)	0,9985	-(26,79±2,53)	0,9407
1Pt	(41,58±1,27)	0,9935	-(50,24±3,86)	0,9601
3Pt	(48,17±1,55)	0,9928	-(69,05±7,38)	0,9251
5Pt	(47,53±2,24)	0,9846	-(46,12±4,8)	0,9289
	Směrnice (a) [ - ]	$r$	Směrnice (c) [ - ]	$r$
$\log(I_p) = f(\log(v))$				
SP/BDDE	(0,519±0,010)	0,9976	(2,113±0,119)	0,9781
1Pt	(0,356±0,016)	0,9864	(1,260±0,015)	0,9990
3Pt	(0,376±0,010)	0,9952	(1,320±0,042)	0,9930
5Pt	(0,401±0,021)	0,9807	(0,748±0,086)	0,9141

### 3.2.3. Redoxní marker „vnější sféry“ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$

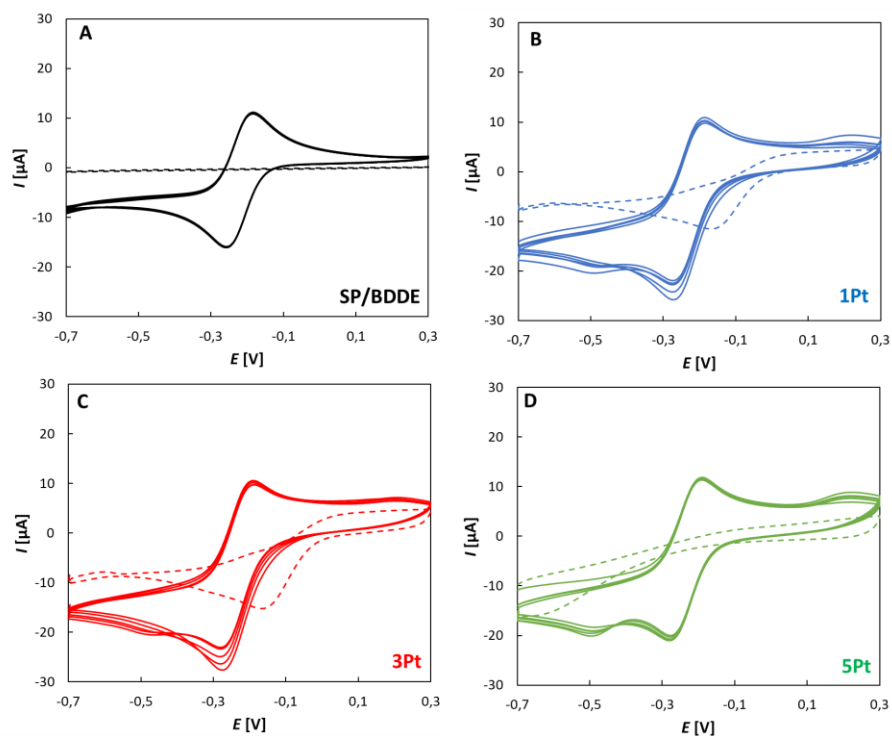
Pro další zkoumání elektrochemických vlastností modifikovaných elektrod byla cyklická voltametrie provedena s využitím dvou redoxních markerů „vnější sféry“:  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  a  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ . Výsledky získané pro systém  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  jsou uvedeny na Obrázcích 18, 19 a v Tabulce 10. Všechny elektrody, včetně nemodifikované BDDE, vykazovaly téměř reverzibilní chování s  $\Delta E_p$  v rozmezí 0,067-0,075 V a poměrem  $I_{pa}/I_{pc}$  blízkým 1,0. Oxidační a redukční proudové odezvy zůstaly u všech testovaných elektrod srovnatelné, což naznačuje, že modifikace pomocí PtNPs měla jen minimální vliv na přenos elektronů typu „vnější sféry“ u tohoto redoxního markeru. To naznačuje, že zlepšená odezva pozorovaná u „vnitřně-sférických“ markerů vyplývá ze specifických interakcí na modifikovaném povrchu.



**Obrázek 18** Cyklické voltamogramy redoxního markeru  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1 M KCl

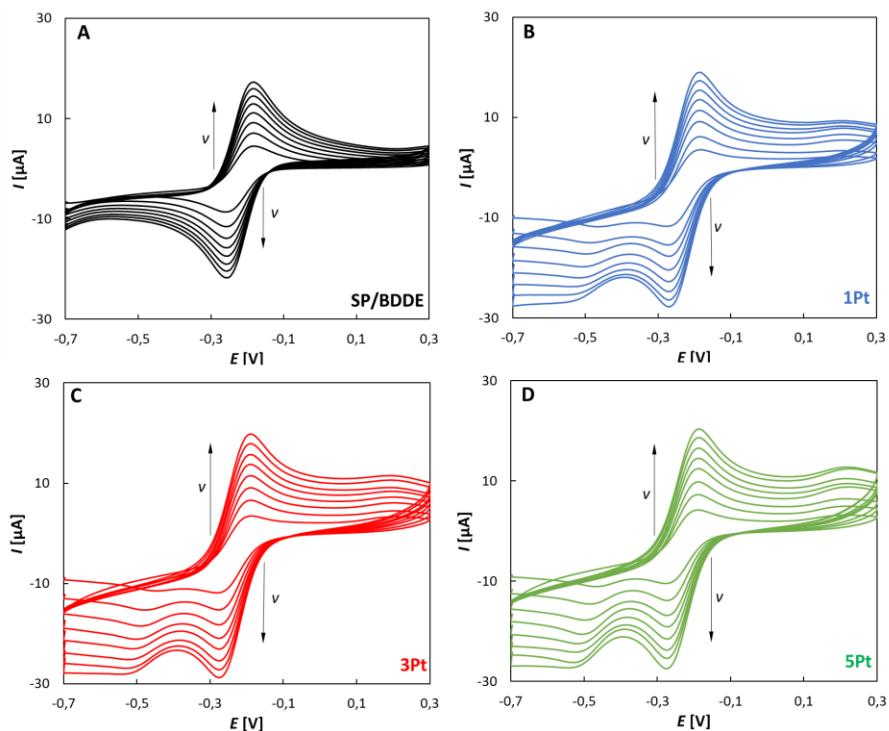
**Tabulka 10** Hodnoty parametrů CV redoxního markeru  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

Elektroda	$I_{pa}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pc}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pa}/I_{pc}$	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E_p$ [V]
SP/BDDE	14,3	-13,8	1,0	-0,186	-0,254	0,067
1Pt	14,8	-16,4	0,9	-0,192	-0,268	0,075
3Pt	14,4	-16,8	0,9	-0,198	-0,274	0,075
5Pt	14,3	-14,6	1,0	-0,196	-0,272	0,075

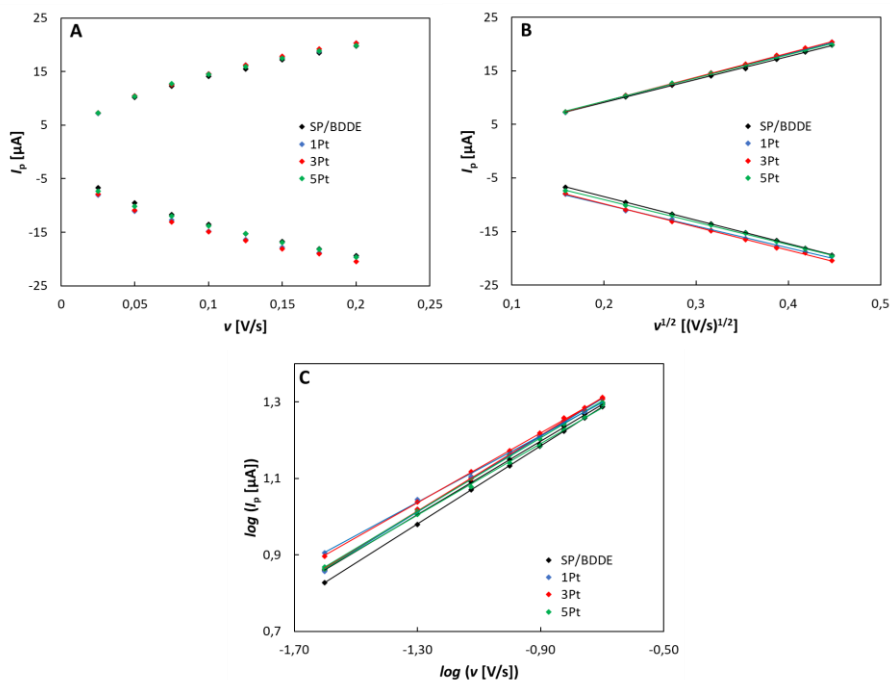


**Obrázek 19** Cyklické voltamogramy základního elektrolytu 0,1M KCl (přerušovaná čára) a redoxního markeru  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM

Kinetické aspekty přenosu elektronů byly dále hodnoceny při proměnných rychlostech polarizace (Obrázek 20). Se zvyšující se rychlostí docházelo k úměrnému nárůstu proudové odezvy (Obrázek 21). Směrnice těchto lineárních závislostí jsou shrnuty v Tabulce 11. Analýza logaritmických závislostí  $\log(I_p) = f(\log(\nu))$  potvrdila difuzně limitovaný režim: získané směrnice se pohybovaly okolo 0,48–0,50, což dobře odpovídá teorii pro reverzibilní přenos náboje, bez významného ovlivnění kinetikou nebo adsorpcí.



**Obrázek 20** Cyklické voltamogramy  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí  $v = 0,025\text{-}0,2$  V/s, v základním roztoku 0,1 M KCl a koncentraci markeru 1 mM



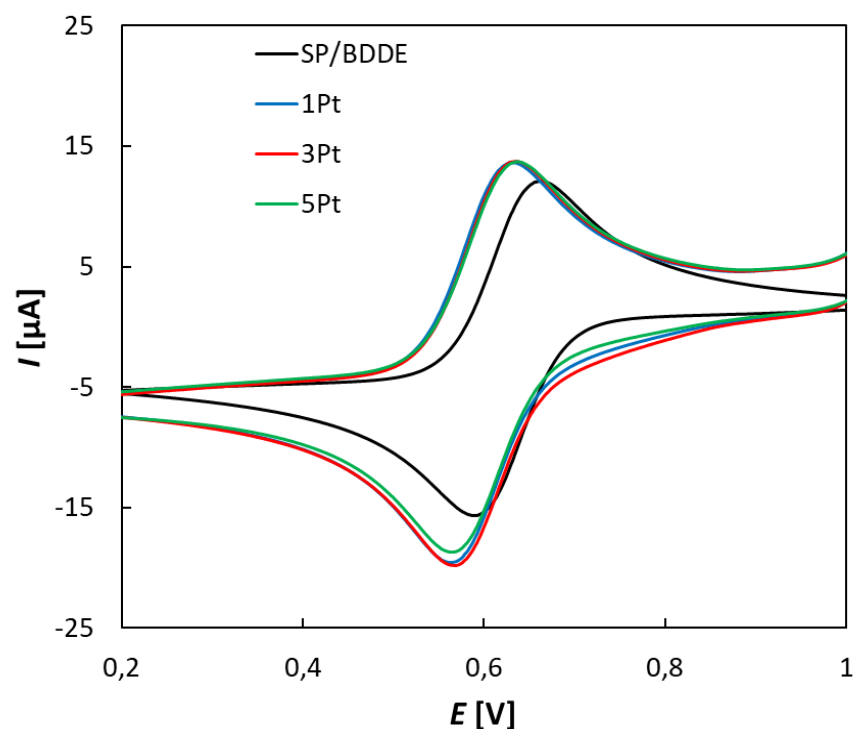
**Obrázek 21** Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislost logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace  $v = 0,025\text{-}0,2$  V/s

**Tabulka 11** Statistické parametry závislostí  $I_p$  na  $v$ ,  $I_p$  na  $v^{1/2}$  a  $\log(I_p)$  na  $\log(v)$  pro  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  o koncentraci 1 mM v základním elektrolytu 0,1 M KCl při rychlostech polarizace  $v = 0,025\text{-}0,2$  V/s

Elektroda	Směrnice (a) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	r	Směrnice (c) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	r
$I_p = f(v^{1/2})$				
SP/BDDE	(43,02±0,40)	0,9994	-(43,84±0,14)	0,9999
1Pt	(44,65±0,58)	0,9988	-(40,63±0,97)	0,9961
3Pt	(45,33±0,39)	0,9995	-(43,06±0,59)	0,9987
5Pt	(43,48±0,53)	0,9990	-(41,99±0,58)	0,9987
	Směrnice (a) [ - ]	r	Směrnice (c) [ - ]	r
$\log(I_p) = f(\log(v))$				
SP/BDDE	(0,479±0,004)	0,9996	(0,509±0,001)	0,9999
1Pt	(0,493±0,006)	0,9989	(0,434±0,008)	0,9977
3Pt	(0,494±0,004)	0,9996	(0,455±0,004)	0,9995
5Pt	(0,481±0,005)	0,9993	(0,467±0,007)	0,9984

### 3.2.4. Redoxní marker „vnější sféry“ $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$

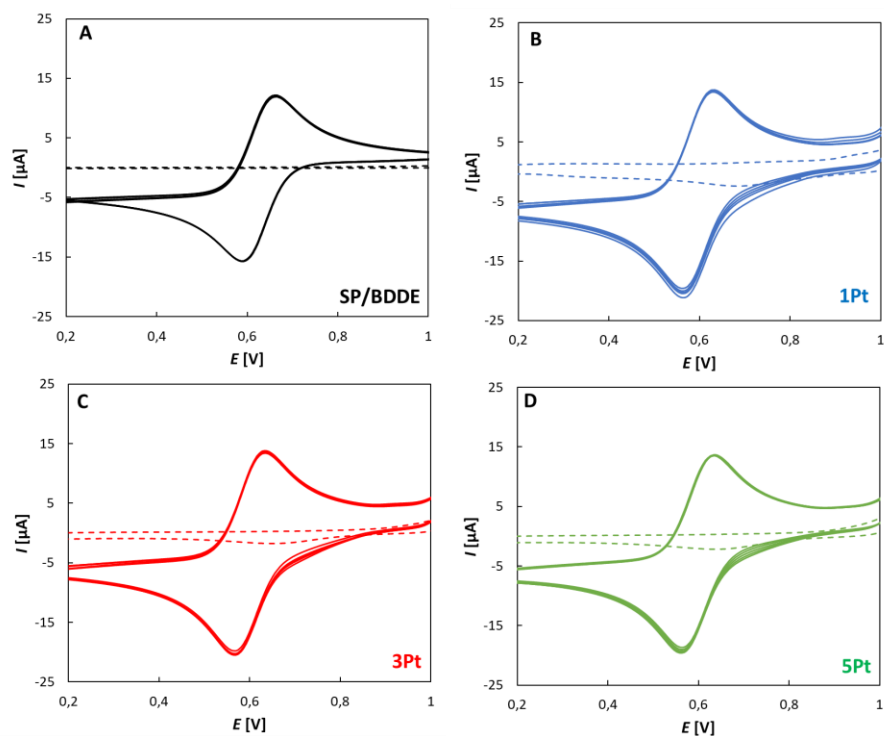
Podobný trend jako u redoxního markeru  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  byl pozorován také u redoxního markeru  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  (Obrázky 22, 23 a Tabulka 12). Všechny elektrody vykazovaly dobře definované a téměř symetrické voltametrické píky s hodnotami  $\Delta E_p$  v rozmezí 0,062 až 0,067 V a poměrem  $I_{pa}/I_{pc}$  blízkým 1,0. U Pt-modifikovaných elektrod, zejména u 3Pt a 1Pt, byly zaznamenány mírné nárůsty proudové odezvy, avšak rozdíly nebyly významné, což potvrzuje, že modifikace výrazně neovlivnila přenos elektronů typu „vnější sféra“.



**Obrázek 22** Cyklické voltamogramy redoxního markeru  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

**Tabulka 12** Hodnoty parametrů CV redoxního markeru  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných a modifikovaných platinovými nanočásticemi při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

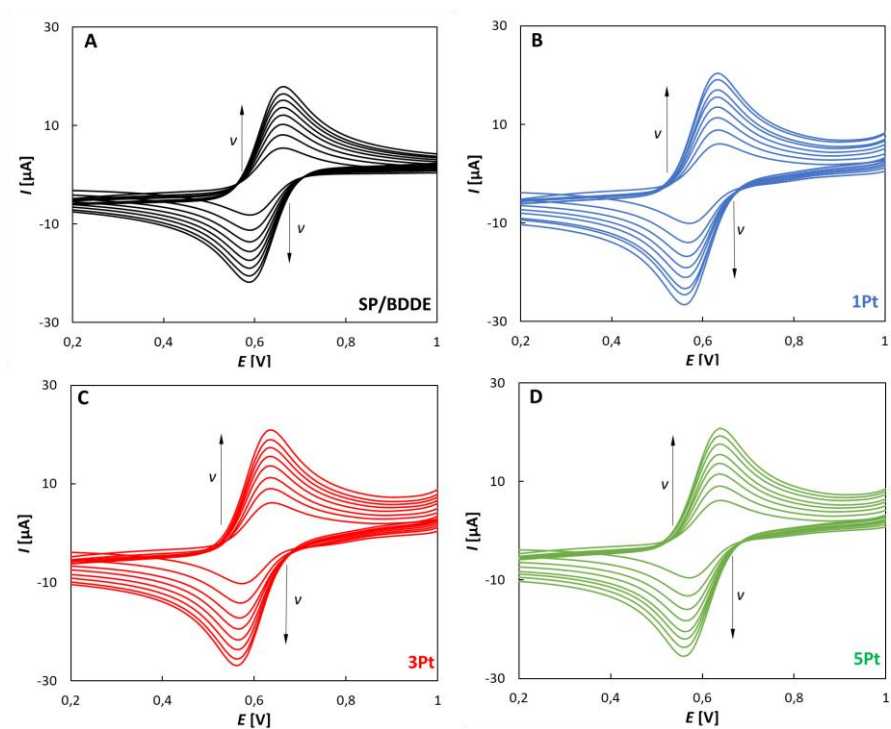
Elektroda	$I_{pa}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pc}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$I_{pa}/I_{pc}$	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E_p$ [V]
SP/BDDE	14,3	-14,9	1,0	0,659	0,592	0,067
1Pt	14,7	-16,6	0,9	0,628	0,564	0,063
3Pt	14,8	-17,3	0,9	0,630	0,568	0,062
5Pt	14,5	-15,9	0,9	0,634	0,568	0,065



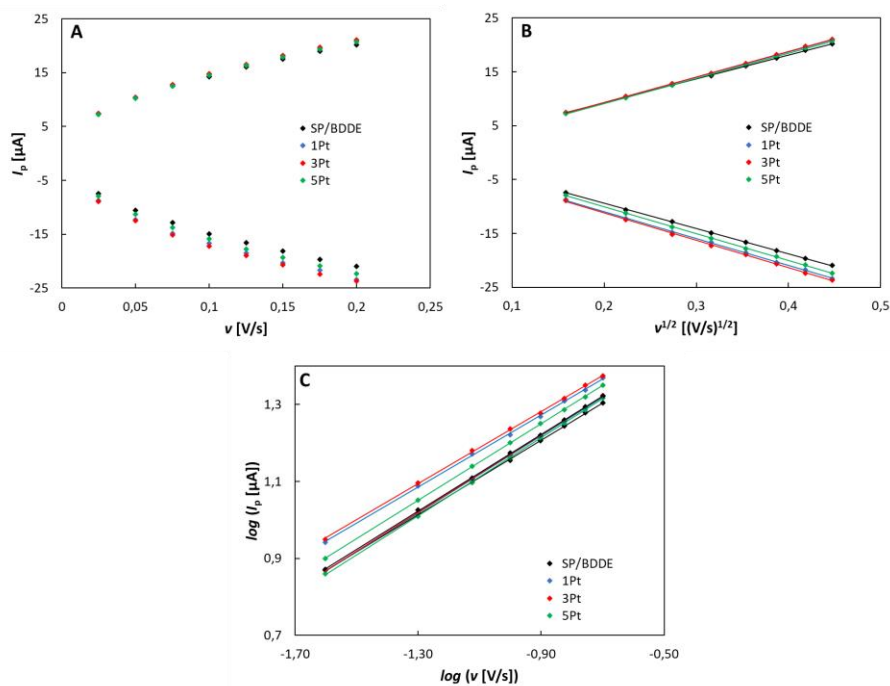
**Obrázek 23** Cyklické voltamogramy základního elektrolytu 0,1M KCl (přerušovaná čára) a redoxního markeru  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  měřené na SP/BDDE nemodifikovaných (A) a modifikovaných platinovými nanočásticemi (B-D) při rychlosti polarizace 0,1 V/s, koncentraci markeru 1,0 mM a v základním elektrolytu 0,1M KCl

Za účelem zhodnocení rychlosti přenosu elektronů byly provedeny voltametrické měření při proměnlivých rychlostech polarizace v rozmezí (Obrázek 24). Výška píkových proudů rostla s rychlostí polarizace (Obrázek 25), přičemž závislosti  $I_p = f(v^{1/2})$  vykazovaly vynikající linearitu, což potvrzují korelační koeficienty uvedené v Tabulce 13.

Další vhléd do mechanismu přenosu elektronů byl získán znázorněním logaritmu výšky píku jako funkce logaritmu rychlosti polarizace (Obrázek 25 C). U redoxního systému  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  byly hodnoty směrnic blízké 0,5 (Tabulka 13), což odpovídá kinetice přenosu náboje limitované difuzí a reverzibilnímu elektrochemickému chování [59].



**Obrázek 24** Cyklické voltamogramy  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  zaznamenané při zvyšujících se rychlostech polarizace v rozmezí  $v = 0,025\text{--}0,2$  V/s, v základním roztoku 0,1 M KCl a koncentraci markeru 1 mM



**Obrázek 25** Závislosti výšky ( $I_p$ ) píku na rychlosti polarizace ( $v$ ) (A) a na druhé odmocnině rychlosti polarizace ( $v^{1/2}$ ) (B) a závislosti logaritmu výšky píku ( $\log(I_p)$ ) na logaritmu rychlosti polarizace ( $\log(v)$ ) (C) pro  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace  $v = 0,025\text{--}0,2$  V/s

**Tabulka 13** Statistické parametry závislosti  $I_p$  na  $v$ ,  $I_p$  na  $v^{1/2}$  a  $\log(I_p)$  na  $\log(v)$  pro  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  o koncentraci 1 mM v základním roztoku 0,1M KCl při rychlostech polarizace  $v = 0,025-0,2$  V/s

Elektroda	Směrnice (a) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	r	Směrnice (c) [ $\mu\text{A s}^{1/2}/\text{V}^{1/2}$ ]	r
$I_p = f(v^{1/2})$				
SP/BDDE	(44,29±0,26)	0,9998	-(46,79±0,17)	0,9999
1Pt	(47,06±0,26)	0,9998	-(49,93±0,56)	0,9991
3Pt	(47,35±0,19)	0,9999	-(50,91±0,55)	0,9992
5Pt	(46,74±0,18)	0,9999	-(49,71±0,26)	0,9998
	Směrnice (a) [ - ]	r	Směrnice (c) [ - ]	r
$\log(I_p) = f(\log(v))$				
SP/BDDE	(0,483±0,003)	0,9998	(0,498±0,002)	0,9999
1Pt	(0,502±0,003)	0,9998	(0,467±0,005)	0,9993
3Pt	(0,504±0,002)	0,9999	(0,469±0,004)	0,9995
5Pt	(0,507±0,002)	0,9999	(0,497±0,002)	0,9999

### 3.3. Elektrochemická charakterizace pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie

Pro doplnění výsledků cyklické voltametrie a hlubší porozumění elektrochemickým vlastnostem na rozhraní modifikovaných senzorů byla použita elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). Tato vysoce citlivá technika byla aplikována se stejnou sadou redoxních markerů jako v CV experimentech. Impedanční spektra pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a dopamin (DA) jsou zobrazena na Obrázku 26, zatímco spektra pro redoxní markery  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  a  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  jsou uvedena na obrázku 27.

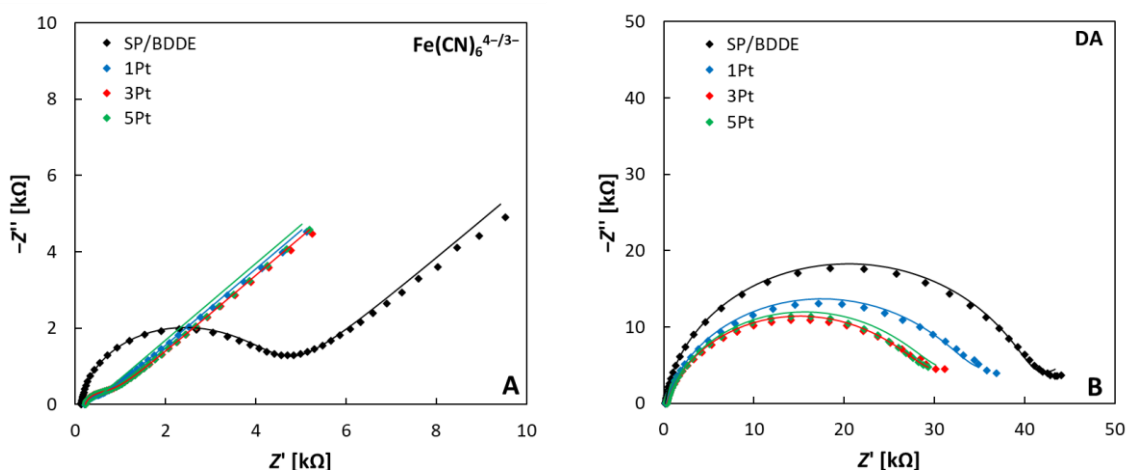
#### 3.3.1. Redoxní markery „vnitřní sféry“ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ a DA

Elektrochemická impedanční spektroskopie potvrdila závěry získané z CV a poskytla další důležité poznatky o vlastnostech modifikovaných elektrod. U systému  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  došlo po modifikaci SPE pomocí PtNPs k výraznému snížení odporu přenosu náboje ( $R_{ct}$ ), což potvrzuje zlepšenou kinetiku HET. Konkrétně byly hodnoty  $R_{ct}$  následující: 3996,7  $\Omega$  pro nemoifikovanou SP/BDDE elektrodu a dramaticky snížené hodnoty 378,3  $\Omega$ , 218,7  $\Omega$  a

288,3  $\Omega$  pro senzory modifikované 1Pt, 3Pt a 5Pt. Tento trend odpovídá zvýšeným zjevným rychlostním konstantám a nižším hodnotám  $\Delta E_p$  pozorovaným v datech z CV.

Kromě  $R_{ct}$  se po modifikaci výrazně zvýšila také efektivní kapacita dvojité vrstvy ( $C_{eff}$ ), vypočtená z přizpůsobení Nyquistových diagramů pomocí modelu ekvivalentního obvodu [133]. Získané hodnoty pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  činily 43,1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  (SP/BDDE), 262,9  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  (1Pt), 184,4  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  (3Pt) a 103,5  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  (5Pt), což dále potvrzuje zvětšení efektivní elektrochemické plochy ( $A_{eff}$ ) a zlepšenou vodivost povrchu.

Podobný trend byl pozorován i u dopaminu (DA), ačkoli absolutní hodnoty  $R_{ct}$  byly výrazně vyšší kvůli složitější elektrochemii DA a jeho tendenci k znečišťování povrchu. Hodnoty  $R_{ct}$  byly 40,9 k $\Omega$  (SP/BDDE), 30,3 k $\Omega$  (1Pt), 24,8 k $\Omega$  (3Pt) a 26,3 k $\Omega$  (5Pt). Odpovídající nárůsty efektivní kapacity (83,98, 91,42 a 96,02  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pro 1Pt-5Pt ve srovnání s 36,37  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pro SP/BDDE) dále podporují závěr o zlepšeném ukládání náboje na rozhraní a lepší přístupnosti iontů díky modifikaci PtNPs.



**Obrázek 26** Elektrochemická impedanční spektra  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  (A), DA (B) naměřená zkoumanými senzory (elektrolyt – 0,1M KCl (A), BRB (pH 7,4, B),  $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}) = 1 \text{ mM}$ ,  $c(\text{DA}) = 1 \text{ mM}$ ,  $f = 0,1-100\text{kHz}$ ,  $A = 10 \text{ mV}$ ).

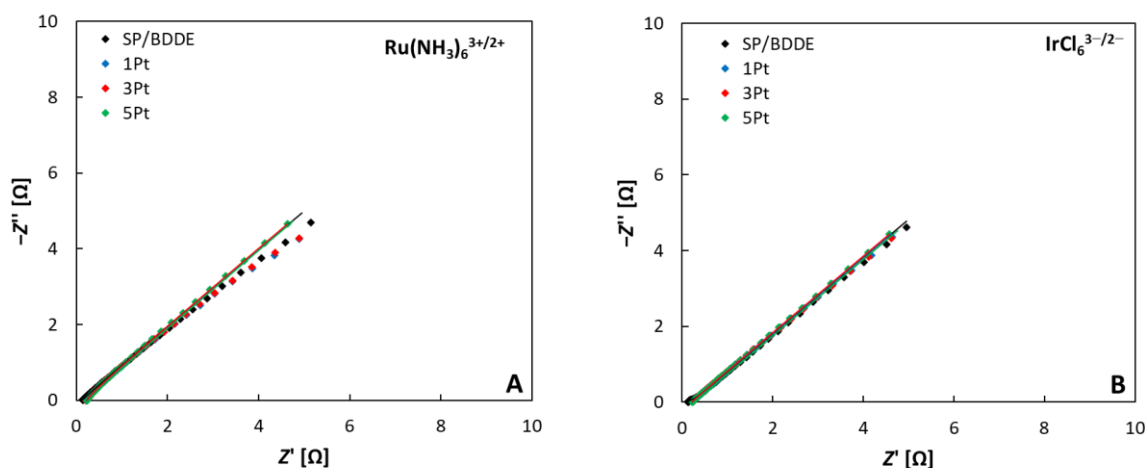
### 3.3.2. Redoxní markery „vnější sféry“ $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ a $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$

Na rozdíl od markerů „vnitřní sféry“, u redoxních systémů  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  a  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  vykazovala impedanční spektra téměř ideální chování typu Warburg, charakterizované lineárními Nyquistovými diagramy se směrnice přibližně  $45^\circ$ , což ukazuje na dominující difuzní impedanci [119]. To naznačuje, že kinetika přenosu elektronů u těchto komplexů je extrémně rychlá, natolik, že odpor přenosu náboje je zanedbatelný a pozorovaná odezva je téměř výhradně řízena transportem hmoty v roztoku. Důležité je, že přítomnost

PtNPs nevedla k žádné významné změně v tomto difuzním chování, což naznačuje, že PtNPs zásadně neovlivňují procesy hromadné difuze. Pozorované chování je pravděpodobně určeno vlastní chemickou povahou a mechanismem „vnější sféry“ přenosu elektronů těchto redoxních markerů.

**Tabulka 14** Parametry elektrochemických impedančních spekter  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  (A), DA (B) naměřených zkoumanými senzory (elektrolyt – 0,1M KCl (A), BRB (pH 7,4, B),  $c([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}) = 1 \text{ mM}$ ,  $c(\text{DA}) = 1 \text{ mM}$ ,  $f = 0,1-100\text{kHz}$ ,  $A = 10 \text{ mV}$

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$			DA		
	$R_{ct}$ [kΩ]	$C_{eff}$ [μF/cm <sup>2</sup> ]	$k_0$ [10 <sup>6</sup> cm/s]	$R_{ct}$ [kΩ]	$C_{eff}$ [μF/cm <sup>2</sup> ]	$k_0$ [10 <sup>8</sup> cm/s]
SP/BDDE	(4,0±0,2)	43,1	0,376	(40,9±1,2)	36,4	3,67
1Pt	(0,4±0,01)	262,9	3,97	(30,3±3,3)	84,0	4,96
3Pt	(0,5±0,01)	184,8	2,78	(24,8±3,8)	91,4	6,06
5Pt	(0,1±0,01)	103,5	1,24	(26,3±3,1)	96,0	5,72

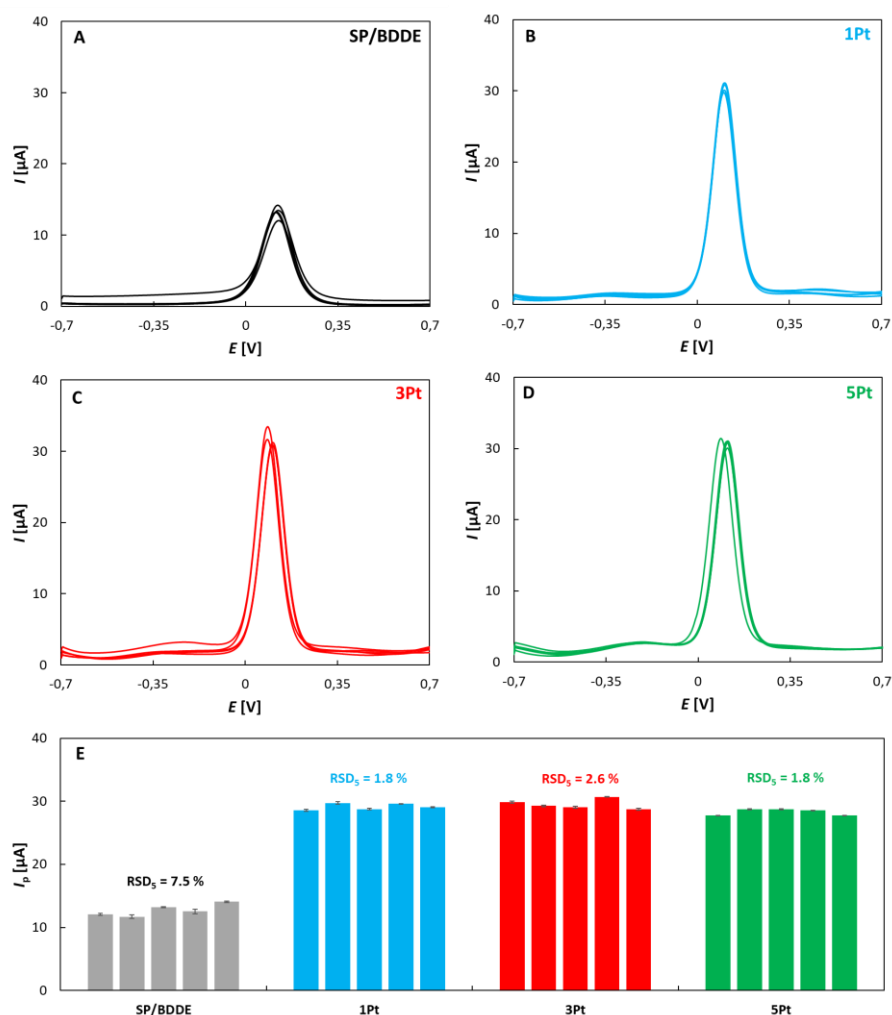


**Obrázek 27** Elektrochemická impedanční spektra  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  (A),  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  (B) naměřená zkoumanými senzory (elektrolyt – 0,1M KCl (A, B),  $c([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}) = 1 \text{ mM}$ ,  $c([\text{IrCl}_6]^{3-/2-}) = 1 \text{ mM}$ ,  $f = 0,1-100\text{kHz}$ ,  $A = 10 \text{ mV}$ ).

### 3.4.Reprodukovatelnost a opakovatelnost

S ohledem na reálné aplikace SPE elektrod modifikovaných PtNPs je zásadní opakovatelnost měření na jedné elektrodě a reprodukovatelnost napříč senzory stejného typu. Tyto parametry jsou zásadní zejména v případech, kdy jsou senzory určeny pro jednorázové použití, a tedy není možné spoléhat na opakovanou kalibraci nebo regeneraci aktivního povrchu. V tomto případě byla pro vyhodnocení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti

použita diferenční pulzní voltametrie (DPV) s redoxním markerem  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ . Pro posouzení opakovatelnosti bylo zaznamenáno pět po sobě jdoucích DPV měření na každém typu elektrody. Poslední měření z každé série je znázorněno na Obrázku 28 A-D. Reprodukovatelnost byla hodnocena pomocí pěti nezávisle připravených elektrod každého typu, přičemž k statistickému srovnání byly použity jejich závěrečné záznamy. Souhrnné výsledky jsou uvedeny na obrázku 28 E, kde každý sloupec histogramu reprezentuje výšku píku jednoho senzoru a nad každým sloupcem je uvedena relativní směrodatná odchylka ( $\text{RSD}_5$ ). Výsledky potvrzují vynikající opakovatelnost, přičemž hodnoty  $\text{RSD}_5$  byly u všech elektrod nižší než 3,2 %. To dokládá mechanickou a elektrochemickou stabilitu jak nemodifikovaných, tak modifikovaných senzorů při opakovaných měřeních.



**Obrázek 28** Opakované DP voltamogramy redoxního markeru  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  měřené na SP/BDDE (A), 1Pt (B), 3Pt (C), 5Pt (D); histogram analyzované opakovatelnosti a reprodukovatelnosti výšek anodického píku (E), při koncentraci markeru 1 mM, v základním roztoku 1M KCl při  $v = 0,05 \text{ V/s}$ ,  $A = 0,05 \text{ V}$ ,  $t = 50 \text{ ms}$ .

## ZÁVĚR

V této práci byla úspěšně komplexně charakterizována sada sítotiskových elektrod s borem dopovanou diamantovou pracovní elektrodou (SP/BDDE), modifikovanou platinovými nanočásticemi (PtNPs). Byly zkoumány elektrochemické vlastnosti senzorů pomocí cyklické voltametrie (CV), elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS), opakovatelnost měření a reprodukovatelnost přípravy senzoru. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a Ramanova spektroskopie poskytly informace o struktuře a složení povrchu po modifikaci. SEM snímky odhalily homogenní rozložení PtNPs na povrchu BDD elektrody. Na povrchu nemodifikované SP/BDDE jsou dobře definované diamantové mikrokristaly s hladkým povrchem, zatímco po modifikaci tepelně žíhanými PtNPs o tloušťkách 1, 3 a 5 nm se na povrchu objevují světlé kulovité nanočástice, jejichž průměr se zvětšuje s rostoucí tloušťkou platiny - 10,8 nm (1Pt), 22,2 nm (3Pt) a 40,4 nm (5Pt) - zároveň se zvyšuje i průměrná vzdálenost mezi částicemi od 18,1 nm po 84,9 nm, přičemž pokrytí povrchu nanočásticemi zůstává relativně homogenní v rozmezí 15-20 %. Ramanova spektroskopie potvrzuje, že modifikace PtNPs nezpůsobuje významné změny ve struktuře borem dopovaného diamantu.

Elektrochemická charakterizace pomocí CV a EIS prokázala výrazné zlepšení vlastností u redoxních markerů. U redoxních systémů „vnitřní sféry“, jako je  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a dopamin (DA), které jsou citlivé na povrchové vlastnosti, byla po modifikaci PtNPs jednoznačně prokázána zlepšená elektrochemická kinetika – došlo ke zvýšení heterogenních rychlostních konstant, rozšíření elektrochemicky aktivní plochy a výraznému nárůstu efektivní kapacity dvojité vrstvy. Odpor přenosu náboje pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  klesl, zatímco kapacita vzrostla. U DA byly sice absolutní hodnoty odporu přenosu náboje vyšší, ale i zde byl zaznamenán pozitivní efekt PtNPs. Naproti tomu redoxní markery „vnější sféry“, jako  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  a  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ , vykazovaly téměř ideální Warburgův difuzní efekt, což odpovídá rychlé kinetice přenosu náboje limitované difuzí, přičemž vliv modifikace povrchu byl zanedbatelný.

Statistická analýza výsledků opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření pomocí DPV ukázala nízké hodnoty relativní směrodatné odchylky  $< 3,2 \%$ , což potvrzuje vysokou stabilitu a spolehlivost senzorů při opakovaných měřeních a reprodukovatelnosti mezi jednotlivými senzory stejného typu.

## LITERATURA

- [1] SETTLE, Frank A., ed. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 1997. ISBN 978-0-13-177338-7.
- [2] YOSHIDA, Kotaro, Atsunori IKEZAWA, Takeyoshi OKAJIMA a Hajime ARAI. An all-solid-state electrochemical four-electrode cell—Application to Li-ion transport between two sulfide solid electrolytes. *Electrochimica Acta* [online]. 2024, 497, 144523. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2024.144523
- [3] HEYROVSKÝ, Jaroslav. Elektrolýsa se rtuťovou kapkovou katodou. *Chemické listy*. 1922, 16(8), 256–264. ISSN 1528-0691.
- [4] HEYROVSKÝ, Jaroslav. The fundamental laws of polarography. *The Analyst* [online]. 1947, 72(855), 229–234. Dostupné z: doi:10.1039/AN947720229B
- [5] OZKAN, Sibel A. *Electroanalytical methods in pharmaceutical analysis and their validation*. New York, NY: HNB Publ, 2012. ISBN 978-0-9664286-7-4.
- [6] YAN, Yan, Tianyi WANG, Xinran LI, Huan PANG a Huaiguo XUE. Noble metal-based materials in high-performance supercapacitors. *Inorganic Chemistry Frontiers* [online]. 2017, 4(1), 33–51. ISSN 2052-1553. Dostupné z: doi:10.1039/C6QI00199H
- [7] USLU, Bengi a Sibel A. OZKAN. Solid Electrodes in Electroanalytical Chemistry: Present Applications and Prospects for High Throughput Screening of Drug Compounds | Request PDF. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* [online]. 2007, 10(7), 495–513. Dostupné z: doi:10.2174/138620707782152425
- [8] STANIC, Zorka, Tiana DIMIC a Zoran SIMIC. Noble Metal Oxides Electrodes and Analytical Application Thereof for Acid-Base Titrations in Non-Aqueous Solvents. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2012, 159(5), 159–168. Dostupné z: doi:10.1149/2.057205jes
- [9] YOSYPCHUK, Bogdan, Miroslav FOJTA a Jiří BAREK. Preparation and Properties of Mercury Film Electrodes on Solid Amalgam Surface. *Electroanalysis* [online]. 2010, 22(17–18), 1967–1973. ISSN 1521-4109. Dostupné z: doi:10.1002/elan.201000032
- [10] NOVOTNY, L. a B. YOSYPCHUK. Solid Silver Amalgam Electrodes. *Chemické listy*. 2000, 94(12), 1118–1120. ISSN 1213-7103.
- [11] ŠELEŠOVSKÁ, Renáta, Lenka JANÍKOVÁ, Michaela ŠTĚPÁNKOVÁ a Jaromíra CHÝLKOVÁ. Copper solid amalgam electrode as a simple and sensitive tool for voltammetric determination of the antineoplastic drug 5-fluorouracil in pharmaceuticals. *Chemical Papers* [online]. 2017, 71(3), 679–688. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-016-0091-6
- [12] WANG, Joseph, Jianmin LU, Samo B. HOCEVAR, Percio A. M. FARIAS a Bozidar OGOREVC. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Analytical Chemistry* [online]. 2000, 72(14), 3218–3222. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac000108x
- [13] TERZI, F., J. PELLICIARI, B. ZANFROGNINI, L. PIGANI, C. ZANARDI a R. SEEBER. Behaviour of Ti electrode in the amperometric determination of high concentrations of strong oxidising species. *Electrochemistry Communications* [online]. 2013, 34, 138–141. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2013.05.042
- [14] TERZI, F., L. PIGANI, C. ZANARDI, B. ZANFROGNINI, S. RUGGERI, G. MACCAFERRI a R. SEEBER. Novel electrode systems for amperometric sensing: the case of titanium. In: Douglas BURGESS, Gari OWEN, Harbinder RANA, Roberto ZAMBONI, François KAJZAR a Attila A. SZEP, ed. *SPIE Security + Defence* [online]. 2014, s. 925313 [vid. 2025-06-21]. Dostupné z: doi:10.1117/12.2073843

- [15] LIN, Liang-Yi, Bedia Begum KARAKOÇAK, Shaline KAVADIYA, Thiagarajan SOUNDAPPAN a Pratim BISWAS. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO ternary composite hollow spheres prepared in a furnace aerosol reactor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2018, 259, 745–752. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2017.12.035
- [16] SHI, Yuchuan, Kaini ZHANG, Chung-Li DONG, Ta Thi Thuy NGA, Miao WANG, Daixing WEI, Jialin WANG, Yiqing WANG a Shaohua SHEN. Polyacrylate modified Cu electrode for selective electrochemical CO<sub>2</sub> reduction towards multicarbon products. *Science Bulletin* [online]. 2024, 69(15), 2395–2404. ISSN 20959273. Dostupné z: doi:10.1016/j.scib.2024.06.014
- [17] SAJI, Viswanathan S. a Chi-Woo LEE. Molybdenum, Molybdenum Oxides, and their Electrochemistry. *ChemSusChem* [online]. 2012, 5(7), 1146–1161. ISSN 1864-564X. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201100660
- [18] ALEXANDER, Peter W., Achmad HIDAYAT a D. Brynn HIBBERT. Tungsten sensor for amperometric detection of organic thiols and proteins. *Electroanalysis* [online]. 1995, 7(3), 290–291. ISSN 1521-4109. Dostupné z: doi:10.1002/elan.1140070318
- [19] ROHAM, Masoud, Jeffrey M. HALPERN, Heidi B. MARTIN, Hillel J. CHIEL a Pedram MOHSENI. Wireless Amperometric Neurochemical Monitoring Using an Integrated Telemetry Circuit. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* [online]. 2008, 55(11), 2628–2634. ISSN 1558-2531. Dostupné z: doi:10.1109/TBME.2008.2001264
- [20] ALVES, Georgina M.S., Luciana S. ROCHA a Helena M.V.M. SOARES. Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review. *Talanta* [online]. 2017, 175, 53–68. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2017.06.077
- [21] JOVANOVSKI, Vasko, Samo B. HOČEVAR a Božidar OGOREVC. Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2017, 3(1), 114–122. ISSN 24519103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2017.07.008
- [22] JIANG, Jie, Miao-Qing XU, Jin-Feng LIU a Guang-Chao ZHAO. A Novel Tellurium Film Electrode for Simultaneous Determination of Cd(II) and Pb(II) Using Anodic Stripping Voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2014, 9(11), 6572–6579. ISSN 14523981. Dostupné z: doi:10.1016/S1452-3981(23)10911-4
- [23] TYSZCZUK-ROTKO, Katarzyna a Joanna MAJ. A Lead Film Electrode for Adsorptive Stripping Voltammetric Analysis of Ultratrace Tungsten(VI) in Acidic Medium. *Electroanalysis* [online]. 2012, 24(1), 101–106. ISSN 1521-4109. Dostupné z: doi:10.1002/elan.201100436
- [24] ABATE, Michele, Gino BONTEMPELLI a Nicolò DOSSI. Gold leaf electrodes for UV/Vis spectroelectrochemical determination of ortho-diphenols in extra virgin olive oil. *Talanta* [online]. 2025, 284, 127215. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2024.127215
- [25] LERTSATHITPHONG, Panjaphong, Anthony P. O’MULLANE a Benchaporn LERTANANTAWONG. Electrochemical restructuring of Gold electrodes with redox active species to create electrocatalytically active nanostructured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 2020, 592, 124580. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124580

- [26] CHÝLKOVÁ, Jaromíra, Lenka JANÍKOVÁ, Renáta ŠELEŠOVSKÁ a Jiří MIKŠÍČEK. New voltammetric method for rapid determination of phenolic antioxidant 2-tert-butylphenol in synthetic oils using gold electrode. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2019, 150(9), 1651–1654. ISSN 1434-4475. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-019-02417-3
- [27] MARTÍNEZ IBERNÓN, Ana, Isabel GASCH, José M. Gandía ROMERO a Juan SOTO. New use of an Ag electrode and a potentiodynamic method to control the presence of chlorides in porous media like concrete. *Electrochimica Acta* [online]. 2024, 488, 144230. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2024.144230
- [28] SUPPAJARIYAWAT, Praew, Mathieu ELIE, Mark BARON a Jose GONZALEZ-RODRIGUEZ. Effect of metal catalysis in the electrochemical oxidation of petrol on platinum electrodes and its use in petrol brand fingerprinting. *Microchemical Journal* [online]. 2022, 182, 107852. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2022.107852
- [29] ANTONY SAKTHI, S., M.S. SELVAKUMAR a P. RAMANATHAN. Electrosynthesis and characterization of 2-ethoxy benzoic acid at platinum electrode by Potentiostatic method. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022, 69, 1375–1380. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.09.005
- [30] RANGSEESURIYACHAI, Thaneeya, Khathapon PINPATTHANAPONG, Jarungwit BOONNORAT, Sarawut JITPINIT, Thanawuth PINPATTHANAPONG a Thirawat MUEANSICHAI. Optimization of COD and TDS removal from high-strength hospital wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes: Insights from central composite design. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2024, 12(1), 111627. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2023.111627
- [31] BANERJI, Tuhin a Sanjeev CHAUDHARI. Arsenic removal from drinking water by electrocoagulation using iron electrodes- an understanding of the process parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2016, 4(4), 3990–4000. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2016.09.007
- [32] WANG, Joseph. *Analytical electrochemistry* [online]. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-VCH, 2006. ISBN 978-0-471-67879-3. Dostupné z: doi:10.1002/0471790303
- [33] BARD, Allen J. a Larry R. FAULKNER. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition* [online]. 2. vyd. New York: John Wiley & Sons, 2000 [vid. 2025-05-10]. ISBN 978-0-471-04372-0. Dostupné z: <https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Methods%3A+Fundamentals+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471043720>
- [34] RANA, Azeem, Nadeem BAIG a Tawfik A. SALEH. Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2019, 833, 313–332. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.019
- [35] TANNER, Eden E. L. a Richard G. COMPTON. How can Electrode Surface Modification Benefit Electroanalysis? *Electroanalysis* [online]. 2018, 30(7), 1336–1341. ISSN 1521-4109. Dostupné z: doi:10.1002/elan.201700807
- [36] JIWANTI, Prastika Krisma, Sharmin SULTANA, Wiyogo Prio WICAKSONO a Yasuaki EINAGA. Metal modified carbon-based electrode for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2021, 898, 115634. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2021.115634
- [37] BEITOLLAHI, Hadi, Sayed Zia MOHAMMADI, Mohadeseh SAFAEI a Somayeh TAJIK. Applications of electrochemical sensors and biosensors based on modified

- screen-printed electrodes: a review. *Analytical Methods* [online]. 2020, 12(12), 1547–1560. ISSN 1759-9660, 1759-9679. Dostupné z: doi:10.1039/C9AY02598G
- [38] KELÍŠKOVÁ, Pavlína, Oleksandr MATVIEIEV, Lenka JANÍKOVÁ a Renáta ŠELEŠOVSKÁ. Recent advances in the use of screen-printed electrodes in drug analysis: A review. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2023, 42, 101408. ISSN 24519103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2023.101408
- [39] LI, Weijia, Xinyu YANG, Yueying ZHANG, Xidong HAO, Tong LIU, Xishuang LIANG, Fangmeng LIU, Xu YAN, Fengmin LIU, Yuan GAO, Jian MA a Geyu LU. Amperometric H<sub>2</sub>S sensor based on a Pt-Ni alloy electrode and a proton conducting membrane. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2020, 311, 127900. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2020.127900
- [40] GANCI, Fabrizio, Valentino CUSUMANO, Patrizia LIVRERI, Giuseppe AIELLO, Carmelo SUNSERI a Rosalinda INGUANTA. Nanostructured Ni-Co alloy electrodes for both hydrogen and oxygen evolution reaction in alkaline electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2021, 46(16), 10082–10092. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2020.09.048
- [41] HUANG, Kang, Dongdong PENG, Zhixiang YAO, Jiuyang XIA, Bowei ZHANG, Hai LIU, Zhibin CHEN, Fei WU, Junsheng WU a Yizhong HUANG. Cathodic plasma driven self-assembly of HEAs dendrites by pure single FCC FeCoNiMnCu nanoparticles as high efficient electrocatalysts for OER. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, 425, 131533. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2021.131533
- [42] BAREK, Jiří. Voltammetric and amperometric applications of silver amalgam electrodes for monitoring of reducible organic compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2024, 170, 117416. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2023.117416
- [43] ŠELEŠOVSKÁ, Renáta, Pavlína MARTINKOVÁ, Michaela ŠTĚPÁNKOVÁ, Tomáš NAVRÁTIL a Jaromíra CHÝLKOVÁ. Comparison Study of Voltammetric Behavior of Muscle Relaxant Dantrolene Sodium on Silver Solid Amalgam and Bismuth Film Electrodes. *Journal of Analytical Methods in Chemistry* [online]. 2017, 2017(1), 3627428. ISSN 2090-8873. Dostupné z: doi:10.1155/2017/3627428
- [44] JANÍKOVÁ, Lenka, Renáta ŠELEŠOVSKÁ a Jaromíra CHÝLKOVÁ. Sensitive approach for voltammetric determination of anti-inflammatory drug sulfasalazine using liquid mercury free silver solid amalgam electrode. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2017, 148(3), 399–408. ISSN 1434-4475. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-016-1823-6
- [45] ZENG, Baizhao a Faqiong ZHAO. Voltammetric behavior of L-cysteine in the presence of CPB at a silver electrode. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2001, 369(5), 433–437. ISSN 1432-1130. Dostupné z: doi:10.1007/s002160000651
- [46] JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ, Lenka, Šelešovská, Renáta, Chýlková, Jaromíra a Věra AND NESNÍDALOVÁ. Voltammetric Analysis of Herbicide Picloram on the Silver Solid Amalgam Electrode. *Analytical Letters* [online]. 2016, 49(1), 19–36. ISSN 0003-2719. Dostupné z: doi:10.1080/00032719.2014.979294
- [47] JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ, Lenka a Renáta AND ŠELEŠOVSKÁ. Determination of Methotrexate at a Silver Solid Amalgam Electrode by Differential Pulse Voltammetry. *Analytical Letters* [online]. 2016, 49(1), 122–134. ISSN 0003-2719. Dostupné z: doi:10.1080/00032719.2014.996812
- [48] AFZALI, Fahimeh, Mohammad Hossein ARBAB ZAVAR, Gholamhossein ROUNAGHI a Narges ASHRAF. Gold digital versatile disc platform modified with

- nano-porous mercury/gold amalgam as a solid-state disposable electrochemical sensor for detection of para -nitrophenol. *Electrochimica Acta* [online]. 2016, 209, 654–660. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2016.05.125
- [49] NOVÁKOVÁ, Kateřina, Tomáš NAVRÁTIL, Jana Jaklová DYTRTOVÁ a Jaromíra CHÝLKOVÁ. Application of Copper Solid Amalgam Electrode for Determination of Fungicide Tebuconazole. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2013, 8(1), 1–16. ISSN 14523981. Dostupné z: doi:10.1016/S1452-3981(23)13998-8
- [50] NEGRI, Viviana, Jesús PACHECO-TORRES, Daniel CALLE a Pilar LÓPEZ-LARRUBIA. Carbon Nanotubes in Biomedicine. *Topics in Current Chemistry* [online]. 2020, 378(1), 15. ISSN 2365-0869, 2364-8961. Dostupné z: doi:10.1007/s41061-019-0278-8
- [51] IWAKI, M., S. SATO, K. TAKAHASHI a H. SAKAIRI. Electrical conductivity of nitrogen and argon implanted diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* [online]. 1983, 209–210, 1129–1133. ISSN 0167-5087. Dostupné z: doi:10.1016/0167-5087(83)90930-4
- [52] PLESKOV, Yu V, A Ya SAKHAROVA, M D KROTOVA, L L BOUILOV a B V SPITSYN. PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR DIAMOND. nedatováno.
- [53] FUJISHIMA, Akira a Yasuaki EINAGA, ed. *Diamond electrochemistry*. Tokyo: BKC, 2005. ISBN 978-0-444-51908-5.
- [54] KRAFT, Alexander. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2007, 2(5), 355–385. ISSN 14523981. Dostupné z: doi:10.1016/S1452-3981(23)17080-5
- [55] LUONG, John H. T., Keith B. MALE a Jeremy D. GLENNON. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *The Analyst* [online]. 2009, 134(10), 1965. ISSN 0003-2654, 1364-5528. Dostupné z: doi:10.1039/b910206j
- [56] JIANG, Pei-Cheng, Yu-Ting CHOW, Chi-Wen LIU, Cheng-Hsun-Tony CHANG a Chii-Ruey LIN. Synthesis mechanism and applications of edge-controlled diamond films. *Vacuum* [online]. 2025, 233, 114029. ISSN 0042-207X. Dostupné z: doi:10.1016/j.vacuum.2025.114029
- [57] LI, Bowei, Ziqi WANG, Zhiwen WANG, Aokai XU, Hongyu ZHAO, Qianyu GUO, Hongan MA, Liangchao CHEN a Xiaopeng JIA. Synthesis and properties of n-type semiconductor diamond crystals synthesized via the addition of Fe<sub>3</sub>P to the Fe-C-P system under HTHP conditions. *Diamond and Related Materials* [online]. 2025, 152, 111870. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2024.111870
- [58] OLEYNIK, G.S., A.V. KOTKO, Y.M. SOLONIN a O.Y. KHYZHUN. Structure formation of ultradispersed diamond by detonation synthesis. *Diamond and Related Materials* [online]. 2024, 142, 110809. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2024.110809
- [59] LI, Yu, Xu JIA, Yuru LIN, Jingyi LIU, Duanwei HE a Li LEI. LHDAC synthesis of nanopolycrystalline diamond from nano-flake-like graphite. *Diamond and Related Materials* [online]. 2025, 152, 111899. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2024.111899
- [60] HESKO, Ondrej, Hana PIVOŇKOVÁ, Lukáš FOJT, Andrew TAYLOR, Jaromír KOPEČEK, Karolina SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ a Miroslav FOJTA. Characterization of boron doped diamond electrodes with engineered sp<sup>2</sup> carbon content and their application to structure-dependent DNA hybridization. *Bioelectrochemistry* [online]. 2025, 164, 108910. ISSN 1567-5394. Dostupné z: doi:10.1016/j.bioelechem.2025.108910

- [61] WILLIAMS, A W S, E C LIGHTOWLERS a A T COLLINS. Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics* [online]. 1970, 3(8), 1727–1735. ISSN 0022-3719. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3719/3/8/011
- [62] TAYLOR, Andrew, Petr ASHCHEULOV, Pavel HUBÍK, Zdeněk WEISS, Ladislav KLIMŠA, Jaromír KOPEČEK, Jan HRABOVSKY, Martin VEIS, Jan LORINČÍK, Ivan ELANTYEV a Vincent MORTET. Comparative determination of atomic boron and carrier concentration in highly boron doped nano-crystalline diamond. *Diamond and Related Materials* [online]. 2023, 135, 109837. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2023.109837
- [63] SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, Karolina, Jana VOSÁHLOVÁ, Jiří BAREK, Ivana ŠLOUFOVÁ, Ewa PAVLOVA, Václav PETRÁK a Jaroslava ZAVÁZALOVÁ. Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta* [online]. 2017, 243, 170–182. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2017.05.006
- [64] CHEN, Chia-Fu, Shiow-Fang LO a Sheng-Hsiung CHEN. The synthesis and characterization of phosphorus-doped diamond films using trimethyl-phosphite as a doping source. *Diamond and Related Materials* [online]. 1996, 5(6–8), 766–770. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/0925-9635(95)00480-7
- [65] LIU, Kaichun, Huan XIAO, Wen XU, Yanzhe CHENG, Xingjia CHENG, Jing ZHANG, Yiming XIAO, Lan DING a Haowen LI. Effect of high-temperature annealing on terahertz optoelectronic properties of nitrogen-doped polycrystalline diamond. *Diamond and Related Materials* [online]. 2024, 149, 111543. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2024.111543
- [66] DRESSELHAUS, Mildred S. a R. KALISH. *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials* [online]. Berlin Heidelberg: Springer, 1992. Springer Series in Materials Science, 22. ISBN 978-3-642-77171-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-77171-2
- [67] GONG, Yanpeng, Wenru JIA, Bing ZHOU, Ke ZHENG, Jie GAO, Yanxia WU, Yongsheng WANG, Shengwang YU, Yanpeng XUE a Yucheng WU. Heavily boron-doped polycrystalline diamond films: Microstructure, chemical composition investigation and plasma in-situ diagnostics. *Applied Surface Science* [online]. 2024, 659, 159838. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2024.159838
- [68] YANG, Nianjun, Siyu YU, Julie V. MACPHERSON, Yasuaki EINAGA, Hongying ZHAO, Guohua ZHAO, Greg M. SWAIN a Xin JIANG. Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications. *Chemical Society Reviews* [online]. 2019, 48(1), 157–204. ISSN 0306-0012, 1460-4744. Dostupné z: doi:10.1039/C7CS00757D
- [69] HE, Yapeng, Haibo LIN, Zhongcheng GUO, Wenli ZHANG, Hongdong LI a Weimin HUANG. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, 212, 802–821. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2018.11.056
- [70] BALUCHOVÁ, Simona, Aleš DAŇHEL, Hana DEJMKOVÁ, Veronika OSTATNÁ, Miroslav FOJTA a Karolina SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2019, 1077, 30–66. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2019.05.041

- [71] YU, Siyu, Shetian LIU, Xin JIANG a Nianjun YANG. Recent advances on electrochemistry of diamond related materials. *Carbon* [online]. 2022, 200, 517–542. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2022.09.044
- [72] ŠELEŠOVSKÁ, Renáta, Barbora KRÄNKOVÁ, Michaela ŠTĚPÁNKOVÁ, Pavlína MARTINKOVÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Jaromíra CHÝLKOVA a Marian VOJS. Influence of boron content on electrochemical properties of boron-doped diamond electrodes and their utilization for leucovorin determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2018, 821, 2–9. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2018.02.007
- [73] GARCIA-SEGURA, Sergi, Elisama VIEIRA DOS SANTOS a Carlos Alberto MARTÍNEZ-HUITLE. Role of sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review. *Electrochemistry Communications* [online]. 2015, 59, 52–55. ISSN 13882481. Dostupné z: doi:10.1016/j.elecom.2015.07.002
- [74] VANHOVE, E., J. DE SANOIT, J. C. ARNAULT, S. SAADA, C. MER, P. MAILLEY, P. BERGONZO a M. NESLADEK. Stability of H-terminated BDD electrodes: an insight into the influence of the surface preparation. *physica status solidi (a)* [online]. 2007, 204(9), 2931–2939. ISSN 1862-6319. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.200776340
- [75] AUGUSTÍN, Michal, Vlastimil VYSKOČIL, Ondrej SZABÓ, Kateřina Aubrechtová DRAGOUNOVÁ, Rene PFEIFER, Frank-Michael MATYSIK, Jiří BAREK, Marián MARTON a Alexander KROMKA. Pilot study of electrochemical reduction of selected nucleotides and double-stranded DNA at pristine micro-/ultrananocrystalline boron-doped diamond electrodes at very negative potentials. *Electrochimica Acta* [online]. 2025, 514, 145549. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2024.145549
- [76] LOURENCAO, Bruna C., Ricardo F. BROCCENSCHI, Roberta A. MEDEIROS, Orlando FATIBELLO-FILHO a Romeu C. ROCHA-FILHO. Analytical Applications of Electrochemically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes. *ChemElectroChem* [online]. 2020, 7(6), 1291–1311. ISSN 2196-0216. Dostupné z: doi:10.1002/celec.202000050
- [77] MCCREERY, Richard L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews* [online]. 2008, 108(7), 2646–2687. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr068076m
- [78] ČAMBAL, Peter, Simona BALUCHOVÁ, Andrew TAYLOR, Luděk MÍKA, Martin VONDRÁČEK, Zuzana GEDEONOVÁ, Pavel HUBÍK, Vincent MORTET a Karolina SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ. Boron-doped {113}, {115} and {118}-oriented single-crystal diamond electrodes: Effect of surface pre-treatment. *Electrochimica Acta* [online]. 2023, 469, 143214. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2023.143214
- [79] TAYLOR, Andrew, Simona BALUCHOVÁ, Ladislav FEKETE, Ladislav KLIMŠA, Jaromír KOPEČEK, Daniel ŠIMEK, Martin VONDRÁČEK, Luděk MÍKA, Jan FISCHER, Karolina SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ a Vincent MORTET. Growth and comparison of high-quality MW PECVD grown B doped diamond layers on {118}, {115} and {113} single crystal diamond substrates. *Diamond and Related Materials* [online]. 2022, 123, 108815. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2021.108815
- [80] ZELENSKÝ, M., J. FISCHER, S. BALUCHOVÁ, L. KLIMŠA, J. KOPEČEK, M. VONDRÁČEK, L. FEKETE, J. EIDENSCHINK, F.-M. MATYSIK, S. MANDAL, O.A. WILLIAMS, M. HROMADOVÁ, V. MORTET, K. SCHWARZOVÁ-

- PECKOVÁ a A. TAYLOR. Chem-mechanical polishing influenced morphology, spectral and electrochemical characteristics of boron doped diamond. *Carbon* [online]. 2023, 203, 363–376. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2022.11.069
- [81] THOMAS, Evan L.H., Geoffrey W. NELSON, Soumen MANDAL, John S. FOORD a Oliver A. WILLIAMS. Chemical mechanical polishing of thin film diamond. *Carbon* [online]. 2014, 68, 473–479. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2013.11.023
- [82] THOMAS, Evan L H, Mandal ,Soumen, Brousseau ,Emmanuel B a Oliver A AND WILLIAMS. Silica based polishing of 100 and 111 single crystal diamond. *Science and Technology of Advanced Materials* [online]. 2014, 15(3), 035013. ISSN 1468-6996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/15/3/035013
- [83] PEGUIRON, Anke, Gianpietro MORAS, Michael WALTER, Hiroshi UETSUKA, Lars PASTEWKA a Michael MOSELER. Activation and mechanochemical breaking of C–C bonds initiate wear of diamond (110) surfaces in contact with silica. *Carbon* [online]. 2016, 98, 474–483. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2015.10.098
- [84] COSTA-RAMA, Estefanía a María Teresa FERNÁNDEZ-ABEDUL. Paper-Based Screen-Printed Electrodes: A New Generation of Low-Cost Electroanalytical Platforms. *Biosensors* [online]. 2021, 11(2), 51. ISSN 2079-6374. Dostupné z: doi:10.3390/bios11020051
- [85] LIANG, Gang, Zhaoying HE, Jianhui ZHEN, Hao TIAN, Lianfeng AI, Ligang PAN a Wenwen GONG. Development of the screen-printed electrodes: A mini review on the application for pesticide detection. *Environmental Technology & Innovation* [online]. 2022, 28, 102922. ISSN 23521864. Dostupné z: doi:10.1016/j.eti.2022.102922
- [86] RIZK, Mohamed, Emad M. HUSSEIN, Safaa TOUBAR, Emad RAMZY a Marwa I. HELMY. Screen-printed sensors for efficient potentiometric analysis of tolperisone hydrochloride in presence of its co-formulated drugs. *BMC Chemistry* [online]. 2022, 16(1), 89. ISSN 2661-801X. Dostupné z: doi:10.1186/s13065-022-00883-1
- [87] BARROS AZEREDO, Nathália Florência, Mauro S. FERREIRA SANTOS, Juliane R. SEMPIONATTO, Joseph WANG a Lúcio ANGNES. Screen-Printed Technologies Combined with Flow Analysis Techniques: Moving from Benchtop to Everywhere. *Analytical Chemistry* [online]. 2022, 94(1), 250–268. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.1c02637
- [88] ĐURĐIĆ, Slađana, Filip VLAHOVIĆ, Milan MARKIĆEVIĆ, Jelena MUTIĆ, Dragan MANOJLOVIĆ, Vesna STANKOVIĆ, Ľubomír ŠVORC a Dalibor STANKOVIĆ. Application of Screen Printed Diamond Electrode, Coupled with “Point-of-Care” Platform, for Nanomolar Quantification of Phytonutrient Pterostilbene in Dietary Supplements: An Experimental Study Supported by Theory. *Chemosensors* [online]. 2023, 11(1), 15. ISSN 2227-9040. Dostupné z: doi:10.3390/chemosensors11010015
- [89] KUNPATEE, Kanjana, Kurt KALCHER, Orawon CHAILAPAKUL, Sudkate CHAIYO a Anchalee SAMPHAO. A paper chromatographic-based electrochemical analytical device for the separation and simultaneous detection of carbofuran and carbaryl pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2023, 377, 133116. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2022.133116
- [90] GUO, Chenyan, Jingui ZHENG, Hongwei DENG, Penghui SHI a Guohua ZHAO. Photoelectrocatalytic interface of boron-doped diamond: Modification, functionalization and environmental applications. *Carbon* [online]. 2021, 175, 454–466. ISSN 0008-6223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2020.12.027

- [91] SWARA, Rafa Radithya, Aqilla Irfa Muthia RAHMA, Clianta Yudin KHARISMASARI, Dika Apriliana WULANDARI, Salma Nur ZAKIYYAH, Yasuaki EINAGA, Yeni Wahyuni HARTATI, a IRKHAM. Boron-doped diamond electrochemical biosensors. *Clinica Chimica Acta* [online]. 2025, 574, 120285. ISSN 0009-8981. Dostupné z: doi:10.1016/j.cca.2025.120285
- [92] GAO, Jin-Song, Tiruchirapalli ARUNAGIRI, Jin-Jian CHEN, Patrick GOODWILL, Oliver CHYAN, Jose PEREZ a David GOLDEN. Preparation and Characterization of Metal Nanoparticles on a Diamond Surface. *Chemistry of Materials* [online]. 2000, 12(11), 3495–3500. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm000465o
- [93] TAKEMURA, Kenshin, Wataru IWASAKI, Nobutomo MORITA a Shinya OHMAGARI. High-Density and Monodisperse Electrochemical Gold Nanoparticle Synthesis Utilizing the Properties of Boron-Doped Diamond Electrodes. *Nanomaterials* [online]. 2022, 12(10), 1741. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano12101741
- [94] KALISH, Rafi. Ion-implantation in diamond and diamond films: doping, damage effects and their applications. *Applied Surface Science* [online]. 1997, 117–118, 558–569. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/S0169-4332(97)80142-0
- [95] MANIVANNAN, A., N. SPATARU, K. ARIHARA a A. FUJISHIMA. Electrochemical Deposition of Titanium Oxide on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters* [online]. 2005, 8(10), C138. ISSN 1944-8775. Dostupné z: doi:10.1149/1.2007427
- [96] IVANDINI, Tribidasari A., Rika SATO, Yoshihiro MAKIDE, Akira FUJISHIMA a Yasuaki EINAGA. Electrochemical Detection of Arsenic(III) Using Iridium-Implanted Boron-Doped Diamond Electrodes. *Analytical Chemistry* [online]. 2006, 78(18), 6291–6298. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac0519514
- [97] MA, Zicheng, Qiliang WANG, Nan GAO a Hongdong LI. Electrochemical detection of clenbuterol with gold-nanoparticles-modified porous boron-doped diamond electrode. *Microchemical Journal* [online]. 2020, 157, 104911. ISSN 0026-265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2020.104911
- [98] SARAVANAN, K. R., M. CHANDRASEKARAN a V. SURYANARAYANAN. Efficient electrocarboxylation of benzophenone on silver nanoparticles deposited boron doped diamond electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2015, 757, 18–22. ISSN 1572-6657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2015.08.033
- [99] MAVROKEFALOS, Christos K., Maksudul HASAN, James F. ROHAN, Richard G. COMPTON a John S. FOORD. Electrochemically deposited Cu<sub>2</sub>O cubic particles on boron doped diamond substrate as efficient photocathode for solar hydrogen generation. *Applied Surface Science* [online]. 2017, 408, 125–134. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2017.02.148
- [100] PEI, Jingxuan, Xiang YU, Zhiqiang ZHANG, Jing ZHANG, Songbo WEI a Rabah BOUKHERROUB. *In-situ* graphene modified self-supported boron-doped diamond electrode for Pb(II) electrochemical detection in seawater. *Applied Surface Science* [online]. 2020, 527, 146761. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.146761
- [101] SHI, Jin-Xing, Xiao-Wen LEI a Toshiaki NATSUKI. Review on Carbon Nanomaterials-Based Nano-Mass and Nano-Force Sensors by Theoretical Analysis of Vibration Behavior. *Sensors* [online]. 2021, 21(5), 1907. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s21051907
- [102] LONG, Hangyu, Can LI, Zejun DENG, Yijia WANG, Naixiu HU, Lingcong MENG, Youneng XIE, Qiuping WEI, Zhiming YU a Shugen ZHANG. Nickel-Encapsulated

- Carbon Nanotubes Modified Boron Doped Diamond Hybrid Electrode for Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2018, 165(3), B135. ISSN 1945-7111. Dostupné z: doi:10.1149/2.0741803jes
- [103] HRDLIČKA, Vojtěch, Oleksandr MATVIEIEV, Tomáš NAVRÁTIL a Renáta ŠELEŠOVSKÁ. Recent advances in modified boron-doped diamond electrodes: A review. *Electrochimica Acta* [online]. 2023, 456, 142435. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2023.142435
- [104] LEE, Seung-Koo, Min-Jung SONG, Jong-Hoon KIM, Young-Kyun LIM, Yoon-Soo CHUN a Dae-Soon LIM. Selective growth of carbon nanotubes on boron-doped diamond for electrochemical biosensor application. *RSC Advances* [online]. 2015, 5(30), 23395–23400. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA15554H
- [105] MENZLER, Martin, Charity S. G. GANSKOW, Maximilian RUSCHIG, Essam MOUSTAFA, Volker SITTINGER, Kristina LACHMANN, Esther Veronika WENZEL, Giulio RUSSO, Philipp KLAHN a Jan GÄBLER. Testing of Diamond Electrodes as Biosensor for Antibody-Based Detection of Immunoglobulin Protein with Electrochemical Impedance Spectroscopy [online]. 2022, 8(4), 74. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.3390/c8040074
- [106] FICEK, Mateusz, Mateusz CIEŚLIK, Monika JANIK, Mateusz BRODOWSKI, Mirosław SAWCZAK, Robert BOGDANOWICZ a Jacek RYL. Boron-doped diamond nanosheet volume-enriched screen-printed carbon electrodes: a platform for electroanalytical and impedimetric biosensor applications. *Microchimica Acta* [online]. 2023, 190(10), 410. ISSN 1436-5073. Dostupné z: doi:10.1007/s00604-023-05991-w
- [107] NGUN, Ming Yi, Noorhashimah MOHAMAD NOR, Nurul Hidayah RAMLI a Khairunisak ABDUL RAZAK. Platinum nanoparticles modified electrode for glucose sensor. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022, 66, 14th AUN/SEED-Net Regional Conference on Materials and 4th International Postgraduate Conference on Materials, Minerals and Polymer, 2972–2976. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.06.569
- [108] IRKHAM, Kazuho KAZAMA a Yasuaki EINAGA. Detection of dissolved hydrogen in water using platinum-modified boron doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2022, 917, 116425. ISSN 1572-6657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2022.116425
- [109] HERNÁNDEZ-LEBRÓN, Yaritza a Carlos R. CABRERA. Square wave voltammetry restructuring of platinum nanoparticle at boron doped diamond electrode for enhanced ammonia oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2017, 793, SI:Professor Antonio Aldaz, 174–183. ISSN 1572-6657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2016.12.036
- [110] MOLINA, J., L. OLCINA, J. BONASTRE a F. CASES. Naproxen electrooxidation using carbon paper electrodes modified with reduced graphene oxide and platinum nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2024, 967, 118454. ISSN 1572-6657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2024.118454
- [111] CHAIRUNISA, Adilla, Wulan Tri WAHYUNI, Irmanida BATUBARA a Budi Riza PUTRA. A composite of platinum nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes modified electrode for sensitive and simultaneous detection of hydroquinone and methylparaben in cosmetic products. *Sensors International* [online]. 2025, 6, 100335. ISSN 2666-3511. Dostupné z: doi:10.1016/j.sintl.2025.100335
- [112] KANG, Xinhuang, Zhibin MAI, Xiaoyong ZOU, Peixiang CAI a Jinyuan MO. Glucose biosensors based on platinum nanoparticles-deposited carbon nanotubes in

- sol–gel chitosan/silica hybrid. *Talanta* [online]. 2008, 74(4), 879–886. ISSN 0039-9140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2007.07.019
- [113] SAKDAPHETSIRI, Kittiya, Thana THAWEEKULCHAI, Wiwittawin SUKMAS, Joseph WANG, Albert SCHULTE a Nadnudda RODTHONGKUM. Laser-induced graphene electrode modified by platinum nanoparticle/zein/gelatin/glucose oxidase for non-invasive glucose sensor in multiple biofluids. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2025, 1353, 343974. ISSN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2025.343974
- [114] MIAO, Zhiying, Di ZHANG a Qiang CHEN. Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Sensors Based on Multi-wall Carbon Nanotube/Pt Nanoparticle Nanohybrids. *Materials* [online]. 2014, 7(4), 2945–2955. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7042945
- [115] LUHANA, Charles, Xiang-Jie BO, Jian JU a Li-Ping GUO. A novel enzymatic glucose sensor based on Pt nanoparticles-decorated hollow carbon spheres-modified glassy carbon electrode. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2012, 14(10), 1158. ISSN 1572-896X. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-012-1158-0
- [116] MAZZOTTA, Elisabetta, Tiziano DI GIULIO, Valentina MASTRONARDI, Pier Paolo POMPA, Mauro MOGLIANETTI a Cosimino MALITESTA. Bare Platinum Nanoparticles Deposited on Glassy Carbon Electrodes for Electrocatalytic Detection of Hydrogen Peroxide. *ACS Applied Nano Materials* [online]. 2021, 4(8), 7650–7662. ISSN 2574-0970, 2574-0970. Dostupné z: doi:10.1021/acsanm.1c00754
- [117] ELGRISHI, Noémie, Kelley J. ROUNTREE, Brian D. MCCARTHY, Eric S. ROUNTREE, Thomas T. EISENHART a Jillian L. DEMPSEY. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* [online]. 2018, 95(2), 197–206. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [118] BRETT, Christopher M. A. a Ana Maria Oliveira BRETT. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. 1. publ. 19993, reprinted 2005. Oxford: Oxford University Press, 2005. Oxford science publications. ISBN 978-0-19-855389-2.
- [119] MACDONALD, Digby D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* [online]. 2006, 51(8), Electrochemical Impedance Spectroscopy, 1376–1388. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2005.02.107
- [120] LASIA, Andrzej. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, NY: Springer, 2014. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. ISBN 978-1-4614-8933-7.
- [121] SCHOLZ, Fritz. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. *ChemTexts* [online]. 2015, 1(4), 17. ISSN 2199-3793. Dostupné z: doi:10.1007/s40828-015-0016-y
- [122] SWAIN, Greg M. a Rajeshuni. RAMESHAM. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes. *Analytical Chemistry* [online]. 1993, 65(4), 345–351. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac00052a007
- [123] ALEHASHAM, Shokoofeh., Fred. CHAMBERS, Jerzy W. STROJEK, Greg M. SWAIN a Rajeshuni. RAMESHAM. Cyclic Voltammetric Studies of Charge Transfer Reactions at Highly Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes. *Analytical Chemistry* [online]. 1995, 67(17), 2812–2821. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac00113a014
- [124] GRANGER, Michael C. a Greg M. SWAIN. The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film

- Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1999, 146(12), 4551. ISSN 1945-7111. Dostupné z: doi:10.1149/1.1392673
- [125] STROJEK, Jerzy W., Michael C. GRANGER, Greg M. SWAIN, Tim DALLAS a Mark W. HOLTZ. Enhanced Signal-to-Background Ratios in Voltammetric Measurements Made at Diamond Thin-Film Electrochemical Interfaces. *Analytical Chemistry* [online]. 1996, 68(13), 2031–2037. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac9506847
- [126] MORTET, V., A. TAYLOR, Z. VLČKOVÁ ŽIVCOVÁ, D. MACHON, O. FRANK, P. HUBÍK, D. TREMOUILLES a L. KAVAN. Analysis of heavily boron-doped diamond Raman spectrum. *Diamond and Related Materials* [online]. 2018, 88, 163–166. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2018.07.013
- [127] PRUVOST, F. a A. DENEUVILLE. Analysis of the Fano in diamond. *Diamond and Related Materials* [online]. 2001, 10(3–7), 531–535. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-9635(00)00378-2
- [128] PRUVOST, F., E. BUSTARRET a A. DENEUVILLE. Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra. *Diamond and Related Materials* [online]. 2000, 9(3–6), 295–299. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-9635(99)00241-1
- [129] NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry* [online]. 1965, 37(11), 1351–1355. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac60230a016
- [130] FISCHER, Anne E., Yoshiyuki SHOW a Greg M. SWAIN. Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources. *Analytical Chemistry* [online]. 2004, 76(9), 2553–2560. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac035214o
- [131] LIN, Chuhong, Lifu CHEN, Eden E. L. TANNER a Richard G. COMPTON. Electroanalytical study of dopamine oxidation on carbon electrodes: from the macro- to the micro-scale. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2017, (1), 148–157. ISSN 1463-9084. Dostupné z: doi:10.1039/C7CP07450F
- [132] MAZLOUM-ARDAKANI, Mohammad, Zahra TALEAT, Hadi BEITOLLAHI a Hossein NAEIMI. Electrocatalytic oxidation of dopamine on 2,2'-[3,6-dioxa-1,8-octanediy]bis(nitriloethylidyne)-bis-hydroquinone modified carbon paste electrode. *Analytical Methods* [online]. 2010, 2(2), 149–153. ISSN 1759-9679. Dostupné z: doi:10.1039/B9AY00217K
- [133] MCLAUGHLIN, Maeve H. S., Alexander C. PAKPOUR-TABRIZI a Richard B. JACKMAN. A detailed EIS study of boron doped diamond electrodes decorated with gold nanoparticles for high sensitivity mercury detection. *Scientific Reports* [online]. 2021, 11(1), 9505. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-021-89045-2