

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Martina Smetáková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Porézní elektrody v současné elektroanalýze
Bakalářská práce

2021

Martina Smetáková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martina Smetáková**
Osobní číslo: **C17083**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Téma práce: **Porézní elektrody v současné elektroanalýze**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Zásady pro vypracování

1. V bakalářské práci shrňte základní informace o porézních elektrodách z různých materiálů a uveďte jejich rozdělení podle geometrických tvarů struktur a rozměrů pórů.
2. Popište výhody porézního charakteru pracovní elektrody při elektrochemických měřeních a porovnejte jejich vlastnosti s klasickými pevnými elektrodami.
3. Z odborných publikací za posledních 10 let zpracujte přehledovou rešerši o použití porézních elektrod pro elektrochemická stanovení anorganických a organických látek.
4. Výsledky zpracujte formou závěrečné zprávy.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:
Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Radovan Metelka, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 13. 07. 2021

Martina Smetáková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Radovanovi Metelkovi, Ph.D., za odborné vedení, ochotu a vstřícnost při řešení problémů. Dále mé poděkování patří rodině, kamarádům a příteli za jejich trpělivost a podporu během studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou porézních elektrod a jejich využitím v současné elektroanalýze. Jsou popsány příklady elektrochemických stanovení anorganických a organických látek pomocí různých porézních povrchů vytvořených na pracovních elektrodách, které byly publikovány v odborných časopisech za posledních deset let. V textu práce jsou rovněž zahrnuty i kombinace různých porézních materiálů a jejich použití v elektrochemické detekci.

KLÍČOVÁ SLOVA

Porézní elektroda, elektrochemická detekce, elektroanalýza

ANNOTATION

The bachelor thesis deals with preparation of porous electrodes and their use in contemporary electroanalysis. Examples of electrochemical determinations of inorganic and organic compounds at various porous surfaces formed at working electrodes are described, which were published in scientific journals within last ten years. The thesis also includes combinations of various porous materials and their application in electrochemical detection.

KEYWORDS

Porous electrode, electrochemical detection, electroanalysis

Obsah

1. Úvod.....	12
2. Klasifikace porézního materiálu	13
3. Příprava porézního materiálu.....	14
3.1 Šablonová metoda.....	14
3.1.1 Tvrdé šablony	15
3.1.2 Měkké šablony.....	15
3.1.3 Koloidní krystal	16
3.2 Sol-gel.....	17
3.3 Proces samouspořádávání	18
3.4 Dealloying.....	19
4. Charakterizace porézního materiálu	20
4.1 Adsorpční metoda	20
4.2 Geometrie a distribuce šířek pórů.....	21
4.3 Povrchová plocha.....	22
4.4 Rtuťová porozimetrie.....	22
4.5 Termoporozimetrie	23
5. Porézní elektrody	23
6. Uhlík	24
6.1 Uspořádaný mezoporézní uhlík	24
6.1.1 Elektroanalytické aplikace OMC.....	26
6.2 Hierarchicky uspořádaný porézní uhlík.....	27
6.2.1 Elektroanalytické aplikace HPC	28
6.3 Síťovaný skelný uhlík.....	29
6.3.1 Nepřímé stanovení síranů	30
7. Platina	31
7.1 Nanostrukturní Pt.....	31
7.1.1 Detekce hydrazinu	32
7.2 Mezoporézní platinový film.....	33
7.2.1 Přímá detekce cukrů.....	34

8.	Zlato	36
8.1	Zlaté nanočástice na porézním substrátu	36
8.1.1	Elektrochemická detekce těžkých kovů	37
8.1.2	Neenzymatické stanovení H ₂ O ₂	38
8.1.3	Stanovení clenbuterolu	39
8.2	Nanoporézní Au film	39
8.3	Hierarchické porézní Au	40
9.	Měď	41
9.1	Pěnová struktura Cu	41
9.1.1	Neenzymatické stanovení glukózy	42
9.2	Hierarchická nanostruktura Cu	43
9.2.1	Detekce glukózy	44
9.3	Nanostruktury CuO	45
9.3.1	Detekce dusitanů	46
10.	Křemík	47
10.1	Mezoporézní SiO ₂	47
10.1.1	Elektrochemická detekce s mezoporézním SiO ₂	48
11.	Kombinace materiálů	49
11.1	Nanostrukturální Pt na porézním křemíku	49
11.2	Porézní Si s nanočásticemi Cu	50
11.3	Nanočástice Pt a OMC	51
11.4	Palladium na porézním Au	52
11.5	Au/SiO ₂	53
11.6	Bimetalické materiály na bázi Pt a Cu	54
11.6.1	Hierarchicky nanoporézní PtCu	54
11.6.2	Slitina PtCu	55
11.7	Au/OMC/SiO ₂ /GC elektroda	56
12.	Závěr	58
13.	Seznam obrázků	59
14.	Literatura	61

Seznam zkratek a značek

AFM	Mikroskopie atomárních sil
AuNP	Nanočástice zlata
BDD	Bórem dopovaný diamant
BET	Metoda měření adsorpce plynu podle autorů Branauera, Emmetta a Tellera
BJH	Metoda měření adsorpce plynu podle autorů Barreta, Joynera a Halendy
CMK-1	Kubický mezoporézní uhlík
CMK-3	Hexagonální mezoporézní uhlík
CNF	Uhlíková nanovlákna
CoO _x	Oxidy kobaltu
CV	Cyklická voltametrie
CTAB	Cetyltrimethylamoniumbromid
dPC	Hierarchicky uspořádaný porézní uhlík se dvěma velikostmi pórů
DPV	Diferenční pulzní voltametrie
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
EASA	Electro-Assisted Self-Assembly
EISA	Evaporation-Induced Self-Assembly
GCE	Elektroda ze skelného uhlíku
HPAEC	Vysokoúčinná aniontová výměnná chromatografie
HPC	Hierarchicky uspořádaný porézní uhlík
ITO	Elektroda z oxidů india a cínu
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LOD	Mez detekce
LOQ	Mez kvantifikace
M41S	Skupina křemičitých materiálů s uspořádanou strukturou
MCM-41	Mezoporézní oxid křemičitý s hexagonálním uspořádáním
MCM-48	Mezoporézní oxid křemičitý s kubickým uspořádáním
MCM-50	Mezoporézní oxid křemičitý s laminárním uspořádáním
mSiO ₂	Mezoporézní oxid křemičitý
NHPC	Hierarchicky uspořádaný uhlík dopovaný dusíkem
OMC	Uspořádaný mezoporézní uhlík
PAA	Kyselina polyakrylová

PANI	Polyanilin
PBS	Fosfátový pufr
PIL	Polyiontová kapalina
PS	Polystyren
pSi	Porézní křemík
RSD	Relativní směrodatná odchylka
RVC	Sítovaný skelný uhlík
SCE	Nasyčená kalomelová elektroda
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
sPC	Hierarchicky uspořádaný porézní uhlík s jednou velikostí pórů
SPCE	Sítotisková uhlíková elektroda
SWV	Square wave voltametrie
SWASV	Square wave anodická rozpouštěcí voltametrie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan

1. Úvod

Oblast porézních materiálů se stala velice rozšířenou pro své široké použití v různých oborech. Jednou z atraktivních vlastností porézních elektrod je vytvoření velké elektroaktivní plochy, což je často hlavní důvod náhrady stávajících elektrodových materiálů. Ačkoli u porézních materiálů převládají pozitivní vlastnosti, tak např. elektrody na bázi ušlechtilých kovů jsou z ekonomického hlediska značně nevýhodné. Porézní elektrody našly široké uplatnění při analýze různých látek právě díky vytvoření velké pracovní plochy a výsledná porézní elektroda poté poskytuje lepší analytické parametry při elektroanalytické detekci.

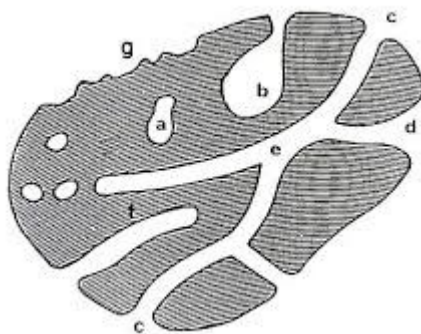
Obvyklým postupem přípravy porézních vrstev na elektrodě je šablonová metoda, která nabízí jednoduchou cestu syntézy pomocí tvrdé nebo měkké šablony. Kritickým bodem je extrakce šablony, při které může dojít k zhroucení připravené porézní struktury. I přes tento nedostatek se metoda šablony stále hojně využívá.

Tato práce je zaměřena na obecnou charakterizaci porézních elektrod a jejich použití v elektroanalýze. Poskytuje přehled o přípravě porézních vrstev na elektrodách a způsobech jejich charakterizace. V jednotlivých kapitolách jsou popsány konkrétní porézní elektrody a jejich použití ke stanovení anorganických nebo organických látek. V poslední části jsou zmíněny různé kombinace porézních materiálů a jejich elektroanalytické aplikace.

2. Klasifikace porézního materiálu

Porézní materiály jsou používány už od starověku, kde se porézní uhlí aplikovalo pro své léčebné vlastnosti. V dnešní době se porézní materiály staly předmětem celosvětového zájmu při katalýze, senzorech, chromatografii atd. Porézní látka je pevný materiál obsahující póry, které mají větší hloubku než šířku. Porozita materiálu je definována jako poměr objemu pórů k objemu adsorbentu a je spjata s nerovností povrchu. Porozita patří mezi faktory, které ovlivňují chemickou reaktivitu pevných látek [1; 2].

Porézní materiály jsou podle IUPAC rozděleny do tří kategorií na základě průměrné velikosti pórů na mikroporézní, mezoporézní a makroporézní. Mikroporézní materiál obsahuje póry o průměru menším než 2 nm a mezoporézní v rozmezí 2 – 50 nm. Pokud má porézní materiál póry větší než 50 nm, je klasifikován jako makroporézní. Používanou skupinou jsou také nanoporézní struktury, jenž ale nepatří do žádné oficiální klasifikační stupnice. Póry v materiálech lze také třídit podle dostupnosti vzhledem k okolí (Obr. 1). Póry komunikující s okolními ionty nebo molekulami se nazývají otevřené póry. Pokud jsou porézní pevné látky nedostatečně zahřáté a v důsledku zhroucení pláště póru dochází k jejich uzavření, není látka schopna komunikace s okolím a výsledkem jsou uzavřené póry [1; 3].



Obr. 1: Klasifikace pórů: a – uzavřené póry; b, f – otevřené póry z jednoho konce; c, d, g – otevřené póry; e – póry otevřené na obou koncích [1].

Některé porézní materiály existují jako konsolidovaná (tuhá) makroskopická tělesa, jejichž rozměry převyšují rozměry pórů o několik řádů. Je možné je označovat jako aglomeráty. Další jsou nekonsolidované (nepevné), volně seskupené sestavy jednotlivých částic, které lze nazývat agregáty. Jednotlivé částice mohou být neporézní a jsou obklopeny sítí mezičásticových pórů, jejichž vlastnosti závisejí pouze na velikosti, tvaru a způsobu obalení částicemi. V jistých případech mohou částice vykazovat značný porézní charakter. Z toho vyplývá, že je potřebné rozlišovat mezi vnitřními dutinami (intraparticle) a mezičásticovými

póry (interparticle). Vnitřní póry budou obecně menší, a to jak velikostí, tak celkovým objemem než mezičásticové dutiny [1].

Další klasifikace pórů je založena na geometrickém uspořádání. Póry jsou rozděleny podle podobnosti s následujícími geometrickými útvary: válec (např. Al_2O_3), destička, kužel a inkoustová lahvička [1].

Vlastnosti porézního materiálu jsou závislé na porozitě, velikosti a tvaru pórů atd. Uzavřené póry ovlivňují makroskopické vlastnosti jako je hustota, mechanická pevnost a tepelná vodivost. Fyzikální vlastnosti, kam patří např. hustota, tepelná vodivost a pevnost, závisí na velikosti plochy povrchu a struktuře pórů látky [2].

3. Příprava porézního materiálu

Výroba porézních materiálů ve formě tenkých vrstev poskytuje vysoký poměr mezi povrchem a objemem připravovaného materiálu. Kromě vysoké povrchové plochy umožňuje výroba tenkých vrstev vytvoření povlaků na stávajících zařízeních. Generování porézních materiálů na povrchu elektrod lze různými postupy jako jsou např. elektrochemické depozice, depozice sol-gel, chemická polymerace a chemická depozice z plynné fáze. Většina dosud používaných metod v elektroanalýze je založena na elektrodpozici nebo elektropolymerizaci [3; 4].

3.1 Šablonová metoda

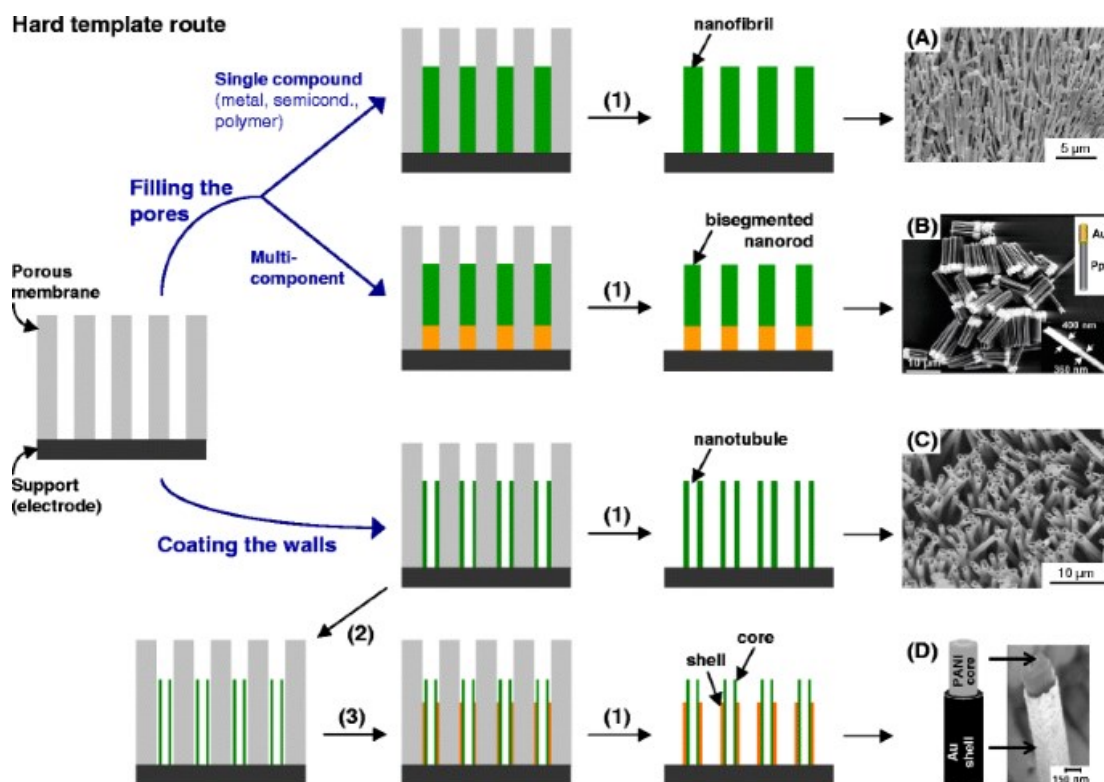
Příprava porézní struktury šablonovou metodou je založena na generování uspořádaných otvorů ve vnitřní stavbě materiálu nebo na povrchu filmu. Podle typu použité šablony rozeznáváme měkké nebo tvrdé šablony. Obecně je generace porézní struktury provedena tříkrokovým postupem: příprava příslušné šablony, následná depozice materiálu a finální odstranění šablony. Odstranění šablony je hlavní kritickou částí pro oba postupy, může totiž dojít k vysokému riziku deformace anebo zborcení nanostruktur. S využitím měkkých nebo tvrdých šablon jsou získány materiály s různými strukturami a morfologiemi, jako jsou jednorozměrné, dvourozměrné nebo trojrozměrné struktury [3; 5; 6].

3.1.1 Tvrdé šablony

Tato metoda je využívána pro generaci nanomateriálů pomocí nanoporézních membrán. Tvrdé šablonování (také nazýváno nanocasting) využívá jako šablony leptané polykarbonáty, zeolit, eloxovaný Al_2O_3 a mezoporézní SiO_2 (mSiO_2). V případě leptaných membrán lze hustotu a průměr pórů snadno upravovat. Průměr pórů leptaných polykarbonátů lze regulovat mezi 10 nm a 2000 nm. Membrány připravené z eloxovaného Al_2O_3 získávají velmi pravidelnou anizotropní strukturu s průměrem pórů v rozmezí 10 – 200 nm a hustotou $10^9 - 10^{11}$ pórů na cm^2 .

Kovy, anorganické polovodiče nebo vodivé polymery lze použít k vyplnění těchto pórů. Kovy mohou být deponovány ve formě nanovláken nebo nanotubic elektrochemicky nebo chemickou redukcí příslušného iontu kovu.

Odstranění tvrdé šablony zahrnuje několik kroků a v mnoha případech vyžaduje použití nebezpečných chemikálií (HF nebo silně bazické roztoky) [3; 6].



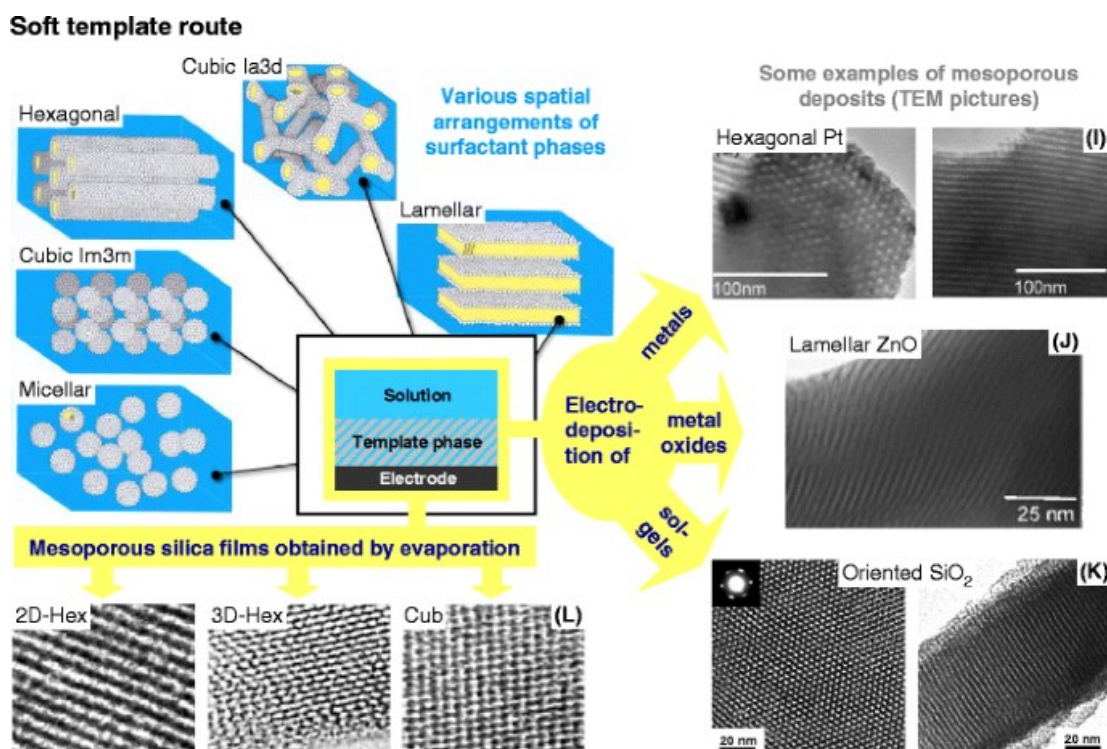
Obr. 2: Princip tvrdé šablony [3].

3.1.2 Měkké šablony

V případě použití měkkých šablon získáváme periodickou nanostrukturu s hexagonální, kubickou nebo lamelární architekturou s trojrozměrným uspořádáním povrchově aktivních

látek (Obr. 3). Mezi měkké šablony můžeme zařadit povrchově aktivní látky (micely nebo blokové kopolymery) a lyotropní krystalické fáze [3].

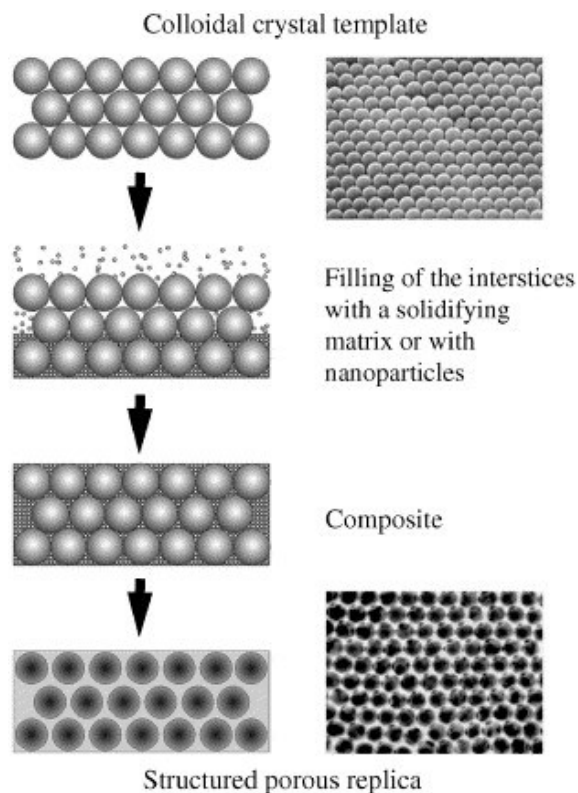
Okolo těchto šablon lze elektrochemicky vytvářet různé mezoporézní vrstvy na bázi kovů, oxidů kovů nebo sol-gelů. Pro elektrodukci kovu může být použit např. polyethylenoxid. Tloušťka výsledného filmu je poté regulovatelná v závislosti na použitém potenciálu a času depozice [3].



Obr. 3: Princip přípravy porézních materiálů měkkým šablonováním [3].

3.1.3 Koloidní krystal

Tyto šablonové metody zahrnují také použití koloidních krystalů (Obr. 4). Koloidní krystaly jsou částice s velikostí mikrokuliček, které lze sestavit do krystalické struktury obsahující pravidelné uspořádání částic. Pro sestavení šablony koloidního krystalu jsou využívány různé metody: gravitační sedimentace částic, odstředění, filtrace, 2D depozice, lisování atd. Postup přípravy lze shrnout do následujících kroků: nejprve dochází k sestavení částic za vzniku 3D koloidního krystalu, následuje průnik materiálu do dutin krystalické struktury šablony, v třetím kroku dochází k tuhnutí materiálu a nakonec je šablona odstraněna kalcinací nebo extrakcí rozpouštědlem. Z ekonomického hlediska je výhodné použít latex nebo oxid křemičitý jako částice k sestavení koloidního krystalu, které jsou zároveň vysoce monodisperzní [6].



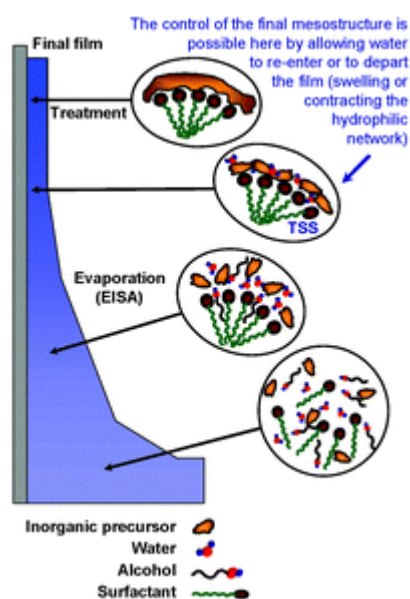
Obr. 4: Replikace struktury koloidních krystalů do porézních materiálů [6].

3.2 Sol-gel

Metoda sol-gel nabízí nízkonákladovou a jednoduchou cestu přípravy porézních tenkých vrstev při nízké teplotě. Ačkoli tato technologie nabízí několik výhod, není schopna poskytnout kontrolu nad konečnou mikrostrukturou. Při sol-gel procesu dochází k polykondenzační reakci monomerů za vzniku koloidního roztoku (sol), který se postupně vyvíjí na integrovanou síť (gel) nanočástic nebo objemných polymerizovaných sítí. Obvykle jsou jako prekurzory používány alkokidy kovů nebo chloridové soli. Příprava tenkých filmů a jejich potahování pomocí sol-gelové technologie je realizováno pomocí jednoho z následujících postupů: máčení, odstředování nebo postřikování. V případě zhotovení filmu odstředováním je nejprve ukládán na substrát přebytek kapaliny, která je poté podrobena rotaci a postupně dochází k vytváření tenčího filmu. Konečným krokem je odpařování těkavých složek z kapaliny. Tloušťka filmu je závislá na mnoha faktorech, mezi které patří teplota, viskozita, materiál substrátu nebo čas depozice. Kombinací zmíněných postupů sol-gel metodou mohou být vytvořeny filmy na bázi SiO_2 , TiO_2 , ZnO , apod. [4; 5].

3.3 Proces samouspořádání

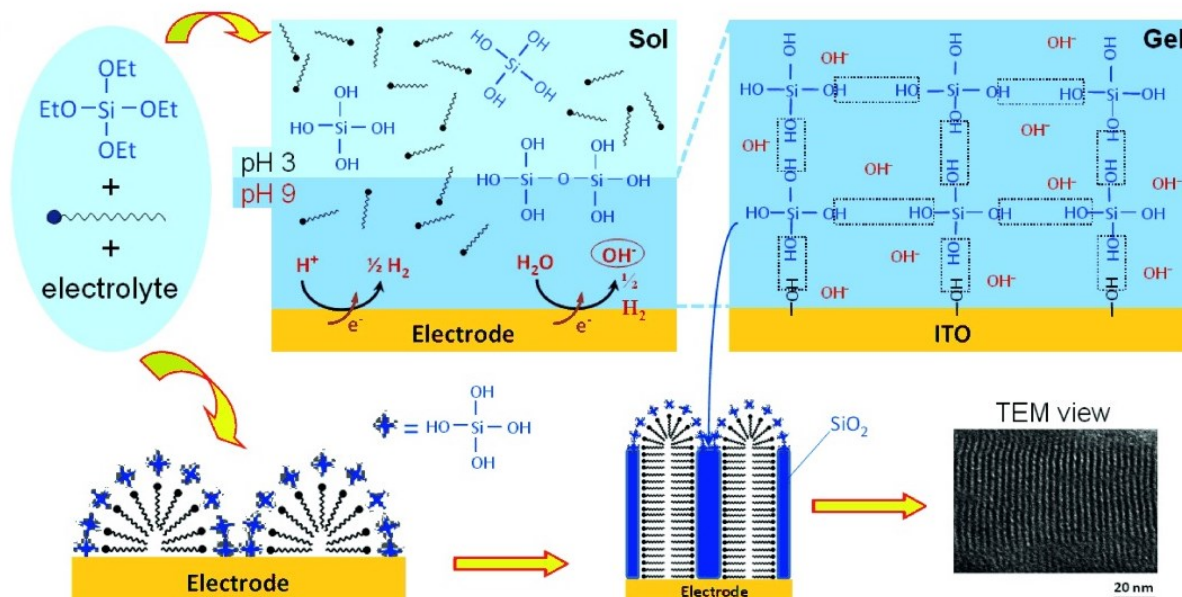
„Evaporation-Induced Self-Assembly“ neboli samouspořádání vyvolané vypařováním (EISA) je metoda poskytující materiály s řízenou mezostrukturou. Metoda EISA, která kombinuje výše zmíněné metody šablony a proces sol-gel je primárně používána pro přípravu mezoporézních filmů na bázi SiO_2 a oxidů kovů (např. TiO_2 , Co_3O_4 , $\beta\text{-MnO}_2$). Roztok solu vyrobený z anorganických prekurzorů, anebo jejich kombinací s organicky modifikovanými oxidy kovů a povrchově aktivní látkou je rozpuštěn nejčastěji ve vodném roztoku ethanolu. Následně dochází k nanesení solu na pevný podklad a odpaření těkavých látek na rozhraní vzduch/film a současnému polykondenzačnímu samouspořádání povrchově aktivní látky za vzniku mezoporézní struktury (tloušťka v rozmezí od 50 nm do 700 nm). Nanášení roztoku solu může být provedeno ponořením (dip-coating), rotačním nanášením (spin-coating) nebo kapáním. Na povrchu elektrod mohou být připraveny také funkcionalizované tenké filmy na bázi SiO_2 , oxidu cínu, india apod. [7].



Obr. 5: Příprava mezoporézní struktury procesem „dip-coating“ metodou EISA [7].

Vytváření mezoporézních hexagonálních křemičitých filmů orientovaných kolmo na povrch elektrody poskytuje metoda „Electro-Assisted Self-Assembly“ (EASA). Samouspořádání povrchově aktivních látek je podpořeno elektrochemickou generací. Principem techniky je vkládání katodického potenciálu na elektrodu ponořenou do hydrolyzovaného solu, ve kterém dochází ke generaci OH^- iontů, což indukuje polykondenzaci prekurzorů a růst křemičitého filmu. Vytvořené filmy dominují svoji širokou plochou s tloušťkou 50 – 200 nm. Ukládání filmů je možné realizovat na různých elektrodách,

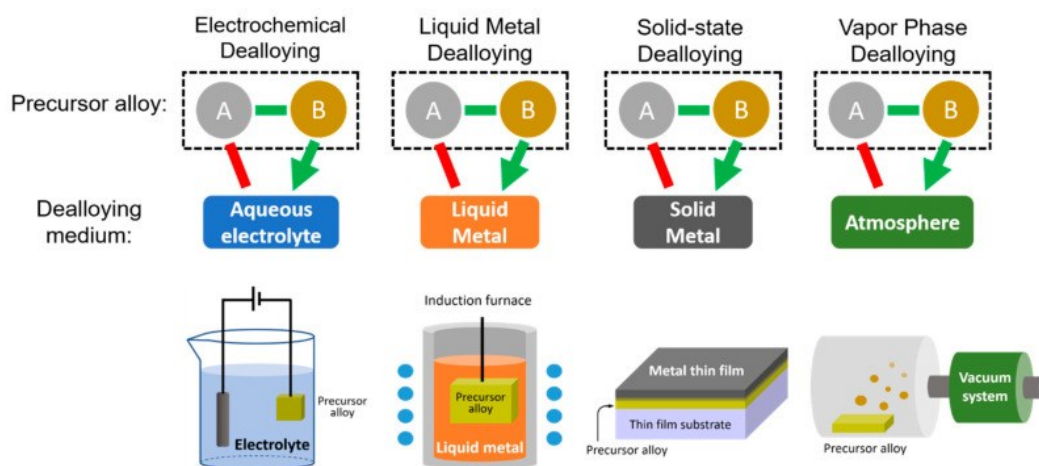
jako je elektroda ze skelného uhlíku (GCE), Pt, Au, Cu nebo elektroda z oxidů india a cínu (ITO) (Obr. 6). Tuto konfiguraci filmu lze získat také metodou EISA, ale provedení je extrémně obtížné [7].



Obr. 6: Princip metody EISA (upraveno dle [8]).

3.4 Dealloying

Metoda dealloyingu je používána k přípravě bikontinuálních nanoporézních materiálů s průměrem póru a spojením mezi póry v řádu několik desítek nanometrů. Principem je proces koroze materiálu, při kterém dochází ke vzniku pórovitosti selektivním rozpouštěním jednoho prvku z vícesložkového prekurzoru, přičemž se zůstávající prvek reorganizuje do porézní struktury. Příprava nanoporézních materiálů může být provedena pomocí čtyř různých cest (Obr. 7). Výchozím prekurzorem je při každé technice slitina A a B, přičemž dealloyující médium je odlišné. Pokud dochází k selektivnímu rozpouštění méně ušlechtilého prvku ze slitiny na základě rozdílné hodnoty redukčního potenciálu od elektrolytu složeného z prvků, dochází k obohacení elektrolytu o ušlechtilejší prvek a tento postup je nazýván elektrochemický dealloying. Dealloying tekutých kovů využívá rozdíl entalpií, při kterém je použit třetí prvek jako rozpouštědlo. Odstranění jednoho prvku z prekurzorové slitiny prostřednictvím difúzních mechanismů v pevném stavu do kovového rozpouštědla za vzniku dvoukontinuální struktury je principem dealloyingu v pevném stavu. Poslední variantou je dealloying v plynné fázi, který využívá rozdílné tlaky par obou prvků, přičemž dochází k sublimaci jednoho prvku při zvýšené teplotě a zbývající prvek vytváří kovovou strukturu [9].



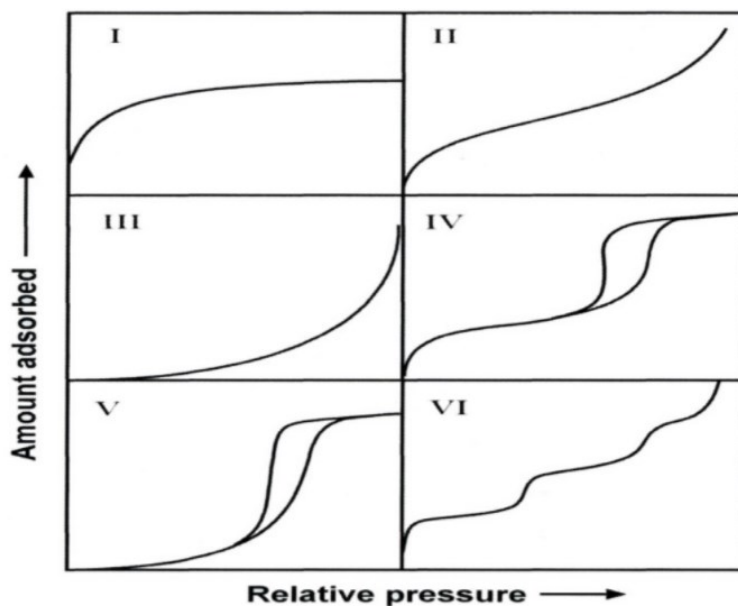
Obr. 7: Příprava nanoporézní struktury technikou dealloyingu [9].

4. Charakterizace porézního materiálu

Metody sloužící k charakterizaci porézních vrstev závisí na typu materiálu (např. vodivý nebo nevodivý) a informacích, které jsou potřeba identifikovat. Široké možnosti charakterizace porézních pevných materiálů poskytují metody fyzisorpce plynem. Používány jsou k vyhodnocení objemu pórů, specifického povrchu a velikosti pórů – přesněji k analýze distribuce velikosti pórů [2; 3].

4.1 Adsorpční metoda

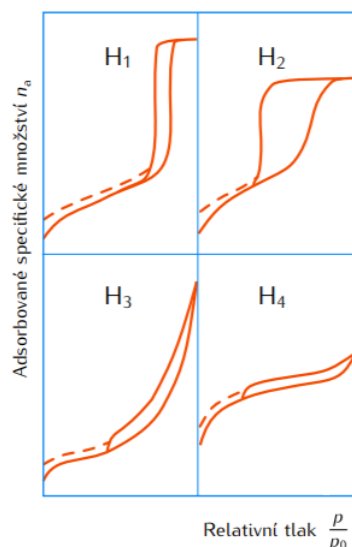
Nejpoužívanější technikou pro stanovení specifické plochy povrchu, objemu a tvaru pórů a distribuce velikosti pórů je adsorpce plynů. Tuto metodu ale nelze využít pro charakterizaci vnitřních uzavřených pórů. Důležitým bodem je vytvoření adsorpční izotermy, která vyjadřuje závislost objemu adsorbovaného dusíku na jeho rovnovážném stavu při konstantní teplotě. Principem je měření množství plynu (nejčastěji dusík při 77 K), které je absorbováno za dané teploty a tlaku na povrchu vzorku. Při fyzisorpci dochází k zaplnění povrchu vzorku molekulami plynu a vytváří se monovrstva, jenž zakrývá celý povrch vzorku. Výsledný tvar izotermy je závislý na porézní struktuře. Podle různé struktury materiálů lze klasifikovat šest různých typů adsorpčních izoterm (Obr. 8). Typ I je charakteristický pro mikroporézní struktury, typy II, III a VI pro neporézní nebo makroporézní látky a typy IV a V pro mezoporézní adsorbenty [2; 10].



Obr. 8: Adsorpční izotermy dle IUPAC [10].

4.2 Geometrie a distribuce šířek pórů

Pro výpočet distribuce velikosti pórů je používán postup pojmenovaný po vědcích Barretta, Joynera a Halendy, tzv. BJH metoda. Distribuce velikosti pórů je vyjádřena derivacemi $\frac{d a_p}{d r_p}$ nebo $\frac{d V_p}{d r_p}$ jako funkce poloměru pórů, respektive šířky pórů r_p , kde a_p a V_p vyjadřují plochu stěn a objem pórů, za předpokladu cylindrického tvaru pórů. Postup je založený na zjednodušeném popisu kapilární kondenzace. Kapilární kondenzací je myšlen stav rovnováhy fází mezi kapalinou a plynem v pórech, při které vznikají hysterezní smyčky, které jsou charakteristické pro daný typ (tvar) pórů. Hysterezní smyčka je tvar izotermy, ve které dochází k překrytí křivky charakterizující plnění a vyprazdňování mezopórů. Z tvaru smyčky lze zjistit tvar pórů a pomocí výpočetní techniky následně distribuci šířek pórů s ohledem na různé velikosti šířek pórů (Obr. 9). Typ H₁ vzniká při adsorpci v pórech s velmi úzkou distribucí šířek (např. válcové póry). Materiály tvořené propojenou porézní sítí s různou šířkou a tvarem pórů charakterizuje typ H₂. Izoterma typu H₃ je dána pro agregáty diskových částic nebo adsorbenty s póry ve tvaru štěrbin. Typ H₄ odpovídá štěrbinovému tvaru [2].



Obr. 9: Tvary hysterezních smyček (upraveno dle [2]).

Mikroskopické metody, kam patří skenovací (SEM) a transmisní (TEM) elektronová mikroskopie nebo mikroskopie atomárních sil (AFM), poskytují informace o geometrii a stupni organizace materiálu. V případě nanoobjektů je možné zaznamenat data o pravidelném uspořádání prvků na povrchu elektrody [3].

4.3 Povrchová plocha

Nejznámější metodou pro určení specifické plochy povrchu je BET (Braunauer, Emmet, Teller) metoda, která je založena na fyzikální adsorpci plynu. BET metoda představuje zjednodušený matematický odhad počtu molekul, které jsou potřebné k pokrytí povrchu monovrstvou adsorpčního plynu. Nejčastěji se při měřeních používá dusík při teplotě 77 K. Množství absorbovaného plynu je vyneseno jako závislost na relativním tlaku p/p_0 , čímž vzniká BET izoterma. Specifická plocha povrchu pro 1 g vzorku je poté vypočítána z kapacity monovrstvy a molekulární plochy průřezu, kterou obsadí jedna molekula v celé monovrstvě. Vypočtená plocha vzorku je vztažena na jeho hmotnost s jednotkou $m^2 g^{-1}$ [2].

4.4 Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je využívána k měření velikosti a objemu pórů pevných a práškových materiálů. Patří mezi nejuniverzálnější metody, která měří póry v širokém rozsahu velikostí 0,0055 – 360 μm . Metoda je založena na kapilární depresi. Vtlačováním porézního materiálu do kapalné rtuti (nesmáčející kapalina) dochází působením vnějšího tlaku nejprve k zaplnění větších pórů vzorku a s postupnými přidávkami tlaku dochází k průniku rtuti

do póru s menším průměrem. Z velikosti aplikovaného tlaku, který je potřebný pro vtláčení určitého objemu rtuti do póru, je stanoven poloměr pórů. S postupnými přídávky tlaku a současným měřením objemu kapalné rtuti vtačované do pórů lze určit rozdělení objemu pórů podle velikosti. Poté je celkový objem póru je úměrný objemu vtačené rtuti [11].

4.5 Termoporozimetrie

Alternativou zmíněných metod je termoporozimetrie, která je založena na napouštění porézního materiálu vhodnou kapalinou (např. H₂O, benzen). Využívá se jak pro stanovení velikosti, tvaru a objemu pórů, tak i k určení distribuce velikosti pórů. Analýza připraveného materiálu je provedena pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Metoda je aplikována v systémech s dostatečně malými póry, v kterých se píky, získané z DSC přístroje, vzájemně nepřekrývají [11].

5. Porézní elektrody

Již více než před 100 lety byla zaznamenána první zmínka o porézní elektrodě. První patent na průtokovou porézní elektrodu podal P. L. Hulin roku 1893. Od té doby byly porézní elektrody stále vyhledávanější volbou pro různé aplikace [12; 13].

Nanostrukturní a makrostrukturní tenké filmy na povrchu elektrod poskytují vylepšený výkon elektrochemických zařízení z hlediska zlepšení dostupnosti molekuly pro elektrochemickou reakci, rychlého přenosu hmoty a zvětšení elektroaktivní plochy. Šablonovou metodou lze dosáhnout vysoké hustoty 10⁹ nanoelektrod na cm² a výše. Tímto postupem dochází ke zvýšení detekčních limitů a poměru signál/pozadí cca o 2 – 3 řády ve srovnání s plochými elektrodami [3].

Zlepšení výkonu oproti rovinným elektrodám je v případě vodivé porézní elektrody při analytické detekci dosaženo pouze u analytů, které se adsorbují na povrch elektrod, nikoli u těch, které jsou řízeny difúzí. Nanášené funkcionalizované porézní filmy, které jsou vyrobené z nevodivých materiálů na bázi SiO₂ s organickými látkami, se vyznačují vysokým počtem snadno přístupných míst pro analyty [3].

Uspořádané mezoporézní materiály se staly preferovanou volbou modifikace elektrod pro aplikace v elektrochemických senzorech. K získání dobrého analytického výkonu výrazně

přispívají vysoké specifické plochy, hostitelské/podpůrné vlastnosti pro katalyzátory, makromolekuly atd., elektronická vodivost (uhlík, kov), otevřená pravidelná struktura, funkcionalizace organickými sloučeninami (zejména materiály na bázi SiO₂) [8].

Porézní elektrody jsou používány například v oblasti baterií, superkondenzátorů, palivových článků a solárních článků. Významné použití zaznamenaly v případě odstraňování těžkých kovů nebo při coulometrické analýze a elektrolýze [3].

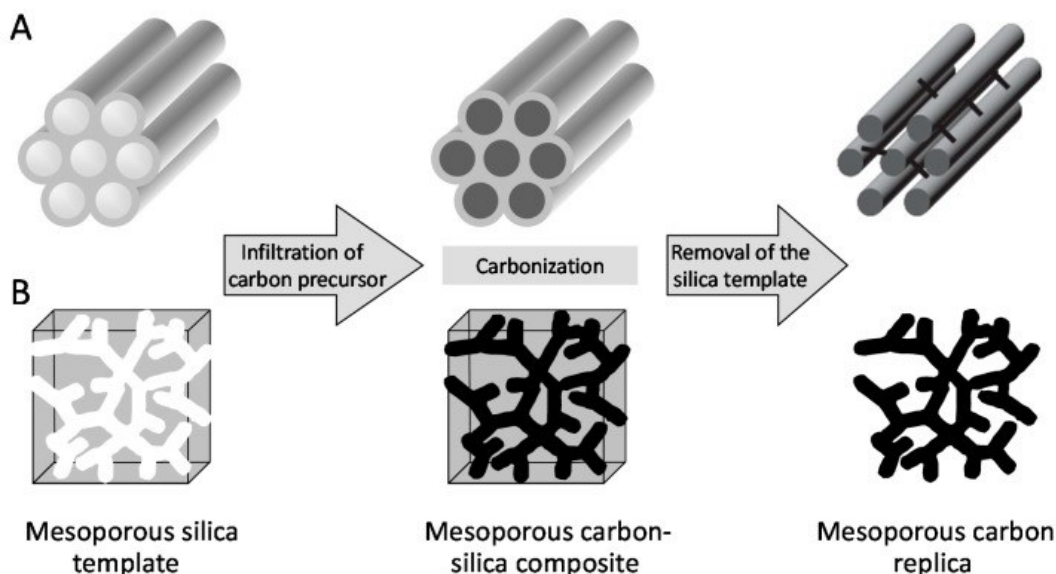
6. Uhlík

Hlavní výhodou uhlíkových materiálů je vytvoření vysoké aktivní povrchové plochy. Kromě toho jsou vyhledávané pro svoji nízkou cenu a rozsáhlou dostupnost [13].

6.1 Uspořádaný mezoporézní uhlík

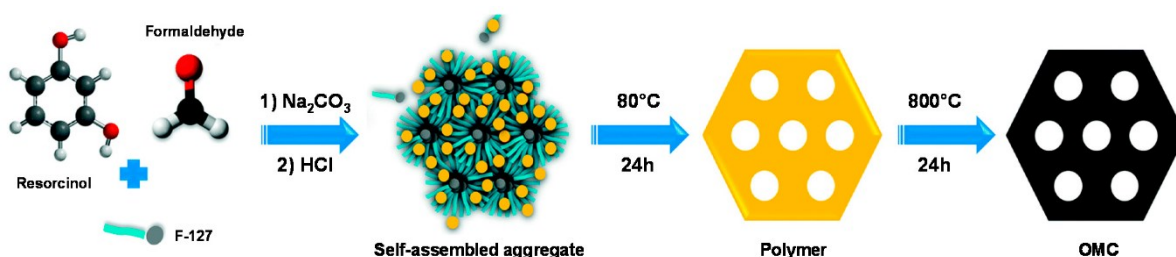
Mezoporézní uhlíky (OMC) patří do skupiny 3D nanostrukturovaných porézních uhlíkových materiálů. Tyto systémy poskytují výhodné vlastnosti, jako je chemická inertnost, elektrická vodivost a vysoká pórovitost. Široce otevřená uspořádaná struktura mezoporézního uhlíku zajišťuje rychlý elektronový přenos, čímž přispívá k vysoké citlivosti při elektrochemických detekcích. Tyto struktury poskytují vysoký specifický povrch v rozmezí 900 – 1500 m² g⁻¹. Syntéza mezoporézní struktury může být provedena metodou tvrdých nebo měkkých šablon [14].

Příprava hexagonální (CMK-3) a kubické (CMK-1) mezoporézní struktury uhlíku cestou tvrdé šablony zahrnuje použití mSiO₂ s hexagonální nebo kubickou strukturou (Obr. 10). Nejdříve byl připraven skelet mSiO₂ s povrchově aktivní látkou a následovalo odstranění povrchově aktivní látky. Póry v mSiO₂ byly naimpregnovány prekurzorem uhlíku (nejčastěji sacharóza) a následně přidavek polymerního pojiva (Nafion nebo chitosan) indukoval polymerační reakci. Termickou pyrolýzou byl získán odpovídající mezoporézní kompozit uhlík-SiO₂. V poslední fázi byl křemičitý skelet rozpuštěn působením HF nebo NaOH za vzniku mezoporézní uhlíkové struktury [14].



Obr. 10: Příprava mezoporézního uhlíku metodou tvrdé šablony: A – hexagonální CMK-3; B – kubický CMK-1 [14].

Výhodnější přípravou OMC je metoda měkké šablony, která poskytuje jednodušší cestu k získání mezoporézního uhlíku (Obr. 11). Postup zahrnuje samouspořádávání supramolekulárních agregátů blokových kopolymerů (šablona, např. F-127) a směsi resorcinol/formaldehyd nebo fenolové pryskyřice (uhlíkový prekurzor). Následuje termální polymerace prekurzorů, při které dochází k zesílení kompozitu. V posledním kroku je šablona odstraněna karbonizací za vysoké teploty [14].



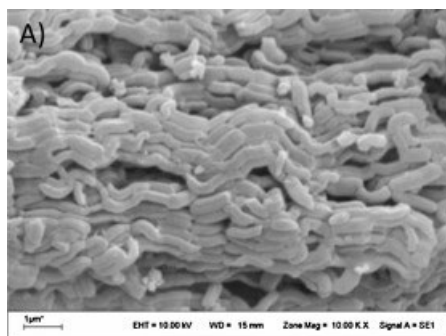
Obr. 11: Princip syntézy OMC měkkou šablonou [14].

OMC lze modifikovat chitosanem na síťotiskové uhlíkové elektrodě (SPCE). Hexagonální CMK-3 byl rozpouštěn účinkem roztoku chitosanu o pH 8 v ultrazvukové lázni. Vzniklá disperze byla nanášena na pracovní elektrodu SPCE a následným působením infračervené lampy došlo k odpaření rozpouštědla z povrchu elektrody [15].

V případě modifikace polyanilinem (PANI) dochází ke zvýšení chemické odolnosti a také reverzibilní kontrole vodivosti. Elektroda PANI-OMC byla připravena sonikací suspenze OMC a roztoku o složení 5 hmot. % PANI za vzniku homogenní disperze. Následně byla GCE potažena kapalinou a poté odpařeno rozpouštědlo [16].

6.1.1 Elektroanalytické aplikace OMC

Triclosan byl analyzován ve vzorcích říční vody pomocí CMK-3/chitosan/SPCE. Triclosan je organická látka se širokospektrálním antimikrobiálním účinkem, která je hojně obsažena např. v šamponech, tekutých mýdlech a zubních pastách. Stanovení bylo provedeno square wave voltametrií (SWV). Pracovní elektroda byla ponořena do upraveného vzorku vody míchaného po dobu 10 minut, přičemž došlo k adsorpci aniontu Triclosanu na CMK-3 ukotveném na SPCE. Poté byl proměřen voltamogram v prostředí 0,1 M fosfátového pufru (PBS) o pH 9,5. Hodnota reprodukovatelnosti, určena jako relativní směrodatná odchylka (RSD), byla stanovena na hodnotu 3,2 %. Lineární rozsah kalibrační křivky byl v rozmezí od 0,8 do 40 ng ml⁻¹ s limitem detekce (LOD) 0,24 ng ml⁻¹. Kombinací SWV a CMK-3/chitosan bylo docíleno velmi vysoké selektivity elektrochemického senzoru. SEM fotografie poskytly informaci o morfologii částic materiálu CMK-3, které jsou podobné mikrometrickým tyčinkám (Obr. 12) [15].

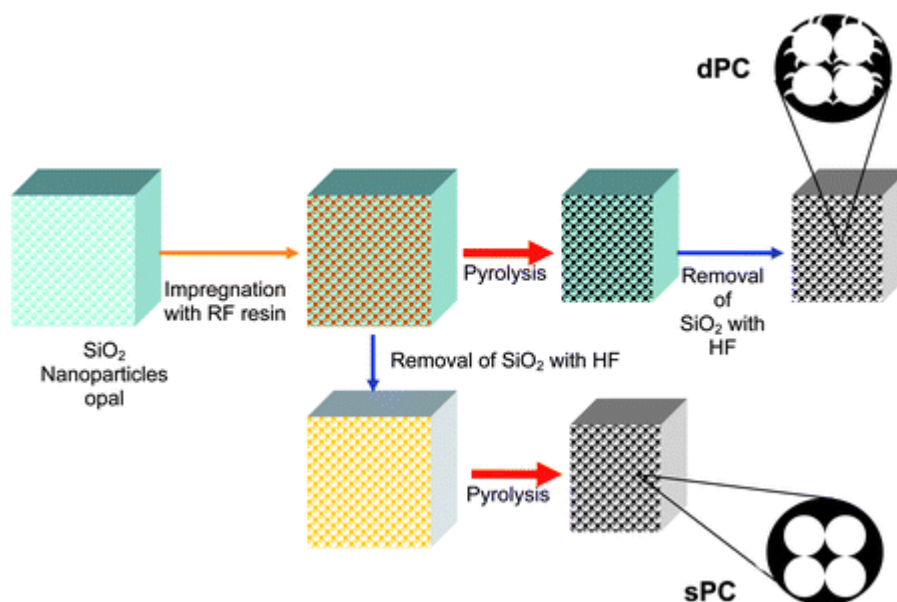


Obr. 12: Struktura CMK-3 (upraveno dle [15]).

Pro detekci anorganických iontů Cu²⁺ a Pb²⁺ byla použita PANI-OMC elektroda. Anodickou rozpouštěcí voltametrií bylo provedeno stanovení Cu²⁺ a Pb²⁺ iontů ve vodném roztoku na elektrochemické pracovní stanici CHI 660. Pracovní elektroda PANI-OMC/GCE byla součástí článku složeného z pomocné Pt elektrody a jako referentní elektroda byla použita nasycená kalomelová elektroda (SCE). Před stanovením byl každý analyzovaný roztok rozpuštěn v 0,5 M H₂SO₄ a jako zásobní roztok byl použit 0,001 M Cu²⁺ a Pb²⁺. Prekoncentrační krok byl proveden při potenciálu -0,7 V. Lineární rozsah koncentrací pro detekci Cu²⁺ byl vyhodnocen od 1.10⁻⁸ do 1.10⁻⁶ mol l⁻¹ a pro Pb²⁺ v rozmezí od 2.10⁻⁸ až 1.10⁻⁶ mol l⁻¹. Detekční limit pro Cu²⁺ ionty byl stanoven na hodnotu 6.10⁻⁹ mol l⁻¹ a pro Pb²⁺ 4.10⁻⁹ mol l⁻¹. Elektroda PANI-OMC poskytovala lepší fyzickou stabilitu v porovnání s PANI elektrodou bez OMC uhlíku [16].

6.2 Hierarchicky uspořádaný porézní uhlík

Hierarchické porézní uhlíkové systémy mají velké povrchové plochy a vykazují dobrou dostupnost pro analyty z roztoků, čímž jsou velmi zajímavé pro elektroanalytické aplikace. Hierarchicky porézní uhlík (HPC) lze připravit pomocí tvrdé šablonové metody, s využitím nanočástic SiO_2 o průměru okolo 400 nm (Obr. 13). Nanočástice SiO_2 byly zpracovány na opál, který byl impregnován uhlíkovým prekurzorem složeným ze směsi, resorcinolu, formaldehydu a 0,1 M roztoku Na_2CO_3 (katalyzátor). Následně probíhalo tepelné zpracování opálu při 105 °C na vzduchu. K získání výsledného porézního uhlíku byla pryskyřice z resorcinolu a formaldehydu karbonizována zahřátím v inertní atmosféře. Odstraněním šablony před pyrolýzou získáváme uhlík s jednou velikostí pórů (sPC). Pokud se šablona podrobí pyrolýze, dochází ke kontrakci materiálu v prostoru mezi částicemi, a tím vzniká struktura uhlíku s dvěma velikostmi pórů (dPC). V obou případech pyrolýza probíhá při 850 °C po dobu 24 hodin a k odstranění SiO_2 dochází použitím HF. Trojrozměrná hierarchicky uspořádaná porézní struktura obsahuje monodisperzní koule o průměru 390 nm. Specifický povrch byl určen přibližně na hodnotu $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pro dPC elektrody. V případě elektrod vyrobených pomocí sPC dochází ke snížení kapacity, a tedy povrchová plocha odpovídá hodnotám okolo $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [13].



Obr. 13: Příprava dPC a sPC hierarchického uhlíku [13].

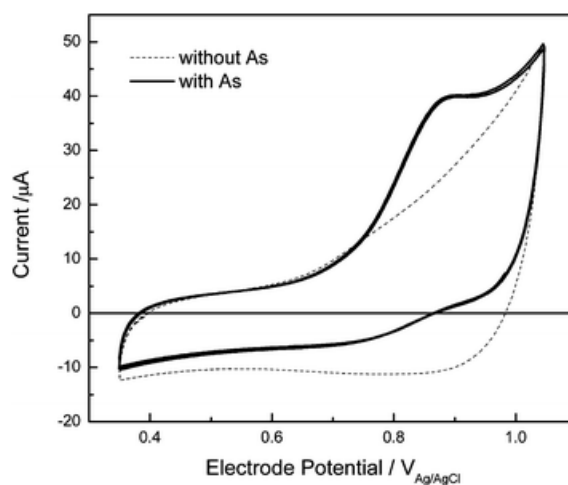
Struktura dPC byla modifikována nanočásticemi oxidu kobaltu (CoO_x). Nejprve byla na GCE nanosená směs obsahující 4 mg uhlíku, 1 ml vody a 10% roztok Nafionu v ethanolu.

Po odpaření rozpouštědla z povrchu GCE, byly nanočástice CoO_x elektrochemicky deponovány uvnitř dPC cyklickou voltametří. GCE s porézní vrstvou uhlíku byla cyklována při 50 mV s^{-1} mezi $-1,1 \text{ V}$ a $+1,25 \text{ V}$ proti AgCl v roztoku $0,01 \text{ M CoCl}_2$ a $0,1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ [13].

Zavedením dusíkových molekul do struktury HPC je získán hierarchicky uspořádaný uhlík dopovaný dusíkem (NHPC). Tato úprava přináší zlepšení kontaktní povrchové plochy, a také dochází ke zvýšení adsorpční vlastnosti uhlíkové matrice. Strukturu NHPC lze získat karbonizací hierarchicky uspořádaného porézního prekursoru, který byl připraven ze směsi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ a 2-methylimidazolu s použitím polystyrenových kuliček (PS) jako šablony. PS kuličky byly odstraněny ze struktury působením tetrahydrofuranu. Po sušení při $90 \text{ }^\circ\text{C}$ byly vzniklé mikrokristaly podrobeny karbonizaci při $750 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin v atmosféře N_2 za vzniku finální struktury NHPC. Povrchová plocha připraveného materiálu odpovídá $958,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. GCE byla vyleštěna práškovým Al_2O_3 a poté na povrch elektrody byla nanášena homogenní suspenze NHPC a sušena 3 hodiny při pokojové teplotě [17].

6.2.1 Elektroanalytické aplikace HPC

Elektrochemická detekce arsenu v neutrálním prostředí je založena na oxidaci As^{3+} iontů na As^{5+} ionty s využitím $\text{CoO}_x/\text{dPC}/\text{GCE}$. Cyklický voltamogram měřený v přítomnosti iontů As (plná čára) vykazuje jasný oxidační pík, který není přítomen na voltamogramu měřeném za nepřítomnosti iontů As (přerušovaná čára) (Obr. 14). Přítomný pík je způsoben právě oxidací z As^{3+} na As^{5+} . Při použití porézní uhlíkové elektrody modifikované Fe_3O_4 , dochází ke změně z jednoho na dva píky a snížení výšky píku [13].

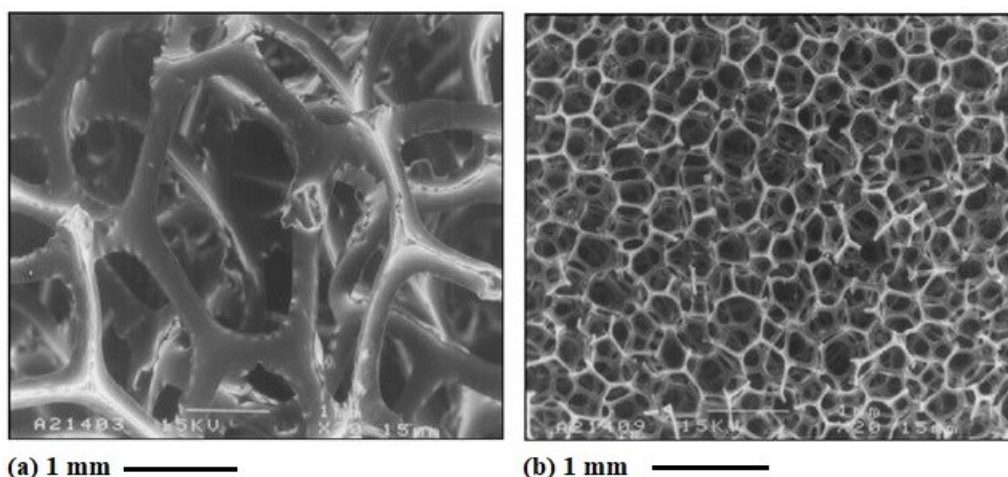


Obr. 14: CV detekce arsenu na $\text{CoO}_x/\text{dPC}/\text{GCE}$ [13].

Kvercetin patří do skupiny flavonoidů a je obsažen v čaji, zelenině a ovoci. Při nadměrné expozici může vyvolat bolesti hlavy, žaludeční nevolnost a rakovinu ledvin. Detekce kvercetinu byla provedena pomocí skleněné elektrody modifikované NHPC diferenční pulzní voltametrií (DPV). Jako pomocná byla použita platinová drátová elektroda a Ag/AgCl sloužila jako referentní elektroda. Detekci kvercetinu v tabletách ginkgo biloby probíhala pomocí DPV v prostředí 0,1 M PBS o pH 7 v rozmezí potenciálů $-0,3$ až $+0,7$ V s rychlostí skenování $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Obsah kvercetinu byl stanoven metodou standardního přidání se standardním roztokem 1 mM kvercetinu na $5,565 \text{ mg g}^{-1}$. Elektroda poskytuje dvě lineární odezvy kvercetinu v rozmezí od $0,1 - 20$ a $20 - 120 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ s nízkou hodnotou LOD $0,03 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$. Také vykazuje uspokojivou opakovatelnost, přičemž RSD byla odhadnuta na 1,2 %. Zároveň vykazuje dobrou stabilitu, selektivitu a vynikající vodivost [17].

6.3 Síťovaný skelný uhlík

Skelný uhlík je charakteristický nízkou hustotou, vysokou odolností vůči korozi, nízkou tepelnou roztažností a vysokou tepelnou a elektrickou vodivostí. Síťovaný skelný uhlík (RVC) je pěnový materiál, obsahující otevřené póry s voštinovou strukturou, který je složený zejména ze skelného uhlíku. RVC obsahuje vysoký objem volných pórů (90 % – 97 %) v závislosti na stupni ppi¹. Vyznačuje se vysokým poměrem povrchové plochy vůči objemu, minimální reaktivitou, nízkou cenou, snadnou manipulací a konstrukcí. Nevýhodou tohoto materiálu je křehkost, nízká odolnost při mechanickém zatížení a vyžaduje značnou zručnost při konstrukci [18].



Obr. 15: Voštinová struktura RVC: (a) 10 ppi; (b) 100 ppi [18].

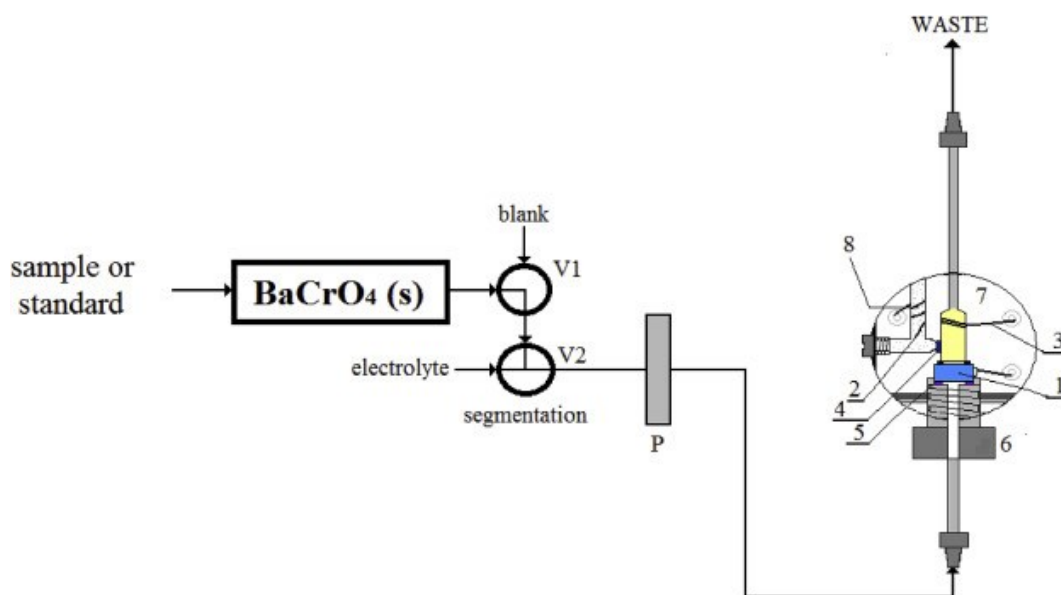
¹ ppi (pores per inch) je měřítko pro pěnové materiály a vyjadřuje počet póru na jeden palec [18].

Pěnovou strukturu lze získat polymerací polyurethanové nebo fenolové pryskyřice společně s pěnivými látkami a následnou karbonizací. Sušení pěnové pryskyřice probíhalo při 120 °C s následnou karbonizací při teplotě 700 – 1100 °C. Specifický povrch RVC vypočtený pomocí SEM při 100 ppi odpovídá objemové ploše 65 cm² cm⁻³. Použití trojrozměrných RVC elektrod k odstraňování kovových iontů (Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ag¹⁺ a Ni²⁺) elektrochemickou redukcí, je při čištění odpadních vod velice účinná technologie a současně konkuruje tradičním metodám. RVC elektrodu lze použít jako náhradu dražších elektrod z ušlechtilého kovu. Mezi další aplikace RVC patří baterie a palivové články, akumulátory, filtry apod. [18].

6.3.1 Nepřímé stanovení síranů

Sírany společně s chloridy a hydrogenuhličitanů jsou hojně obsaženy v přírodních vodách. Pro pitnou vodu je určena maximální povolená koncentrace SO₄²⁻ 250 mg l⁻¹. Pokud jsou přítomny vyšší koncentrace SO₄²⁻ v pitné vodě, může dojít k negativnímu ovlivnění chuti vody nebo vzniku poruch zažívání [19].

Sírany v minerálních vodách byly detekovány nepřímou metodou s využitím coulometrické indikace Cr⁶⁺ na RVC elektrodě pomocí elektrochemického analyzátoru EcaFlow s průtokovým článkem (Obr. 16). Elektrochemický průtokový článek je složen z pomocné Pt elektrody a referentní Ag/AgCl elektrody. Pracovní elektrodou je válcová RVC elektroda s pórovitostí 100 ppi. Náplň kolony tvoří pevný BaCrO₄, který účinkem roztoku síranů z roztoku vzorku přechází na pevný BaSO₄. Rozpuštěný CrO₄²⁻ v roztoku byl automaticky smíchán s 0,4 M HCl a stanoven coulometrickou indikací v elektrodě na základě elektrochemické redukce Cr⁶⁺ na Cr³⁺ konstantním proudem. Ze získaného záznamu odpovídajícího koncentraci chromu byl zjištěn obsah SO₄²⁻ celkem v deseti vzorcích minerální balené vody. Koncentrace SO₄²⁻ byla určena metodou kalibrační křivky jako průměr pěti měření na 55,2 ± 0,4 mg l⁻¹ s minimální odchylkou od referenční hodnoty [19].



Obr. 16: Analyzátor EcaFlow s průtokovou celou a sloupcem: 1 – pracovní elektroda; 2 – referenční elektroda; 3 – pomocná elektroda; 4 – membrána; 5 – obal; 6 – šroub; 7 – tělo článku; 8 – prostor pro referenční elektrolyt (KCl); V – elektromagnetický ventil; P – peristaltické čerpadlo [19].

Lineární rozsah kalibrační křivky byl stanoven v rozsahu $3,9 - 100 \text{ mg l}^{-1}$. Hodnota RSD byla určena pro koncentraci SO_4^{2-} 10 mg l^{-1} na 4,1 %. Opakovatelnost byla vypočtena z dvaceti měření s výsledkem 3,2 %. Hodnota LOD a LOQ byla určena na $1,3 \text{ mg l}^{-1}$ a $3,9 \text{ mg l}^{-1}$ [19].

7. Platina

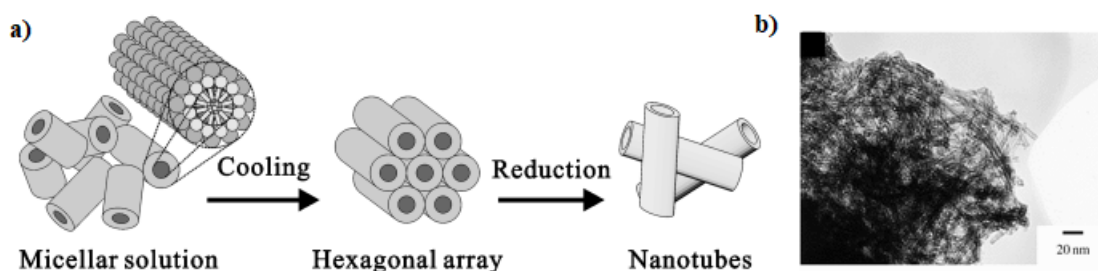
Porézní platina našla široké uplatnění v senzorech, palivových článcích, mechanických ovladačích, kovových vzduchových bateriích a katalýze, a to díky své vysoké specifické katalytické aktivitě a velké povrchové ploše. Porézní platina je zpravidla získávána chemickou nebo elektrochemickou redukcí platinové soli [20].

7.1 Nanostrukturní Pt

Nanočástice se staly velmi žádanou volbou v katalýze, která vychází z malé velikosti nanočástic mající vysoký poměr povrchu k objemu. Navíc při použití nanoporézních elektrod jsou výrazně sníženy náklady. Šablonová metoda je převládající strategií pro výrobu nanočástic [20].

Nanotrubice byly syntetizovány redukcí platinové soli vázané v lyotropních kapalných krystalech dvou povrchově aktivních látek s odlišnou velikostí. Prekurzory po smísení vytváří roztok povrchově aktivních látek ve tvaru válcových micel, které se po ochlazení přeměňují

na tekuté krystaly s hexagonální strukturou. Konečná redukce hydrazinem vytváří strukturu nanotrubic (Obr. 17a). Výroba nanotrubic šablonou tekutých krystalů zahrnuje použití směsi nonaethylenglykol monodecyletheru a sorbitanmonostearátu v H_2PtCl_6 a vodě v poměru 1:1:1:60. Tato směs byla třepána při 60 °C a poté zchlazena na teplotu mezi 25 a 15 °C. Do roztoku byl při 25 °C v nadbytku přidán hydrazin a ponechán po dobu 24 hodin při této teplotě. Vzniklá pevná látka byla oddělena, promyta vodou a opakovaně ethanolem s následným sušením na vzduchu. Výsledné nanotrubice mají vnější průměr 7 nm a tloušťku stěny 2 nm (Obr. 17b) [21].



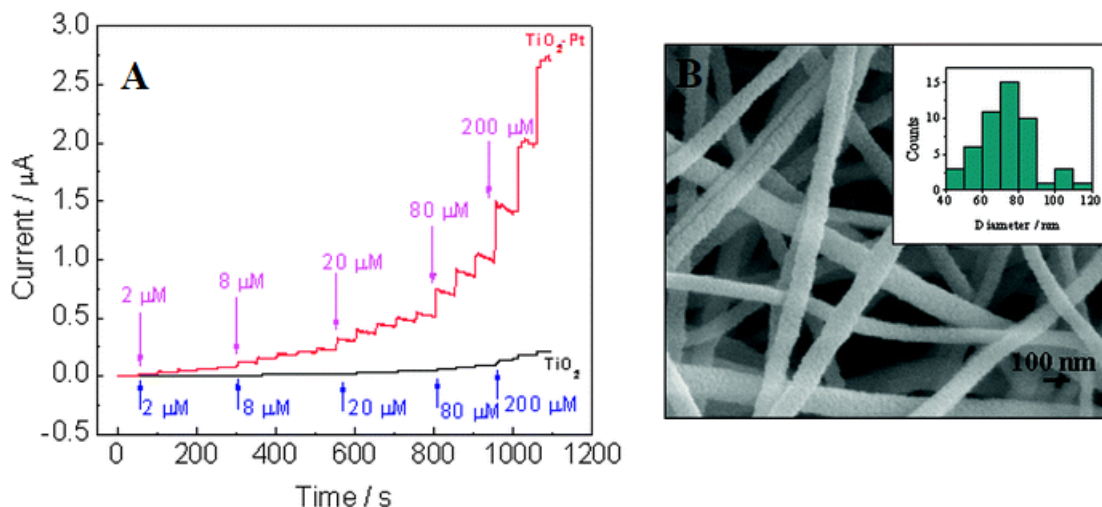
Obr. 17: Příprava (a) a výsledná struktura (b) Pt nanotrubic (upraveno dle [21]).

Nanovlákná $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ byla získána dvoustupňovou syntézou. Nejprve došlo k rozpuštění $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a tetraisopropoxidu titaničitého v poly(vinylpyrrolidonu) a současněmu elektrostatičkému zvlákňování za vzniku prekurzorů nanovláken. Následovala kalcinace na vzduchu při 500 °C po dobu 3 hodin, která byla doprovázena degradací polymerní matrice a rozložením $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na Pt, čímž vznikla $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ nanovlákná s průměrem pórů 72,6 nm. Po vyleštění povrchu GCE pomocí Al_2O_3 byla ethanolická suspenze $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ sonikována a poté nakapána na povrch GCE. Výsledná elektroda byla vystavena ethanolickému roztoku Nafionu a poté ponořena do vody po dobu 1 hodiny [22].

7.1.1 Detekce hydrazinu

Hydrazin patří mezi neurotoxiny s karcinogenním a mutagenním účinkem. K amperometrické detekci hydrazinu ve vzorcích vody byla použita $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ Nafion/GCE. Tato elektroda byla vložena do 0,1 M roztoku fosfátového pufru o pH 7, na níž byl vkládán konstantní potenciál +0,5 V. Elektrochemický článek byl složen z referenční Ag/AgCl elektrody a Pt drátku jako pomocné elektrody. Po ustálení proudu pozadí byl do elektrolytického roztoku postupně přidáván vzorek vody. V důsledku silné oxidace hydrazinu byl zaznamenán rychlý nárůst proudu po každém přidání, což ukazuje rychlou a účinnou katalytickou schopnost $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (Obr. 18A - horní křivka). V případě aplikace

elektrody bez Pt nanočástic byla proudová odezva mnohem menší (Obr. 18A - spodní křivka) [22].

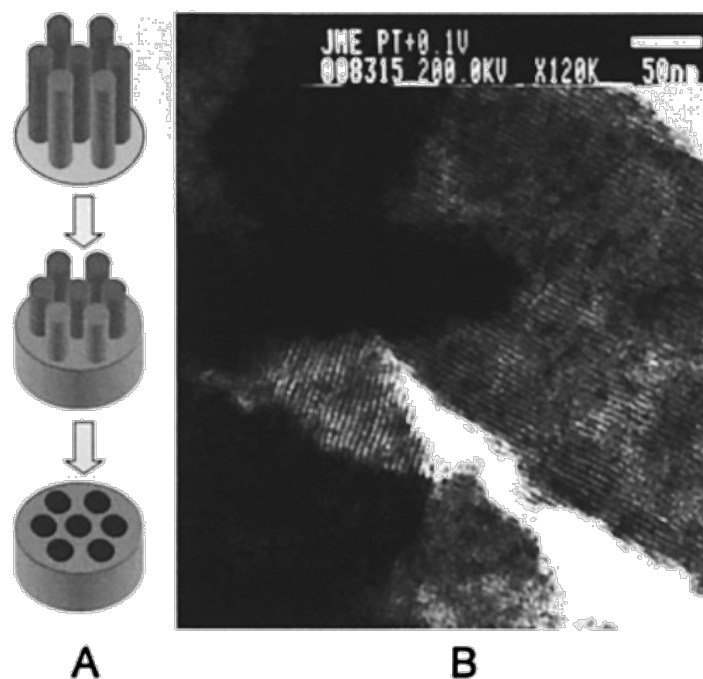


Obr. 18: a) Amperometrická odezva $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ Nafion/GCE a TiO_2 Nafion/GCE při detekci hydrazinu; b) $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ nanovlákna a histogram s rozdělením velikostí nanovláken (upraveno dle [22]).

Tato elektroda vykazuje citlivost $44,42 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ s širokým lineárním rozsahem až do $1,03 \text{ mmol l}^{-1}$ hydrazinu. Detekční limit byl stanoven na $0,142 \mu\text{mol l}^{-1}$. Nízká hodnota RSD 7,38 % ukazuje na vynikající reprodukovatelnost modifikované elektrody [22].

7.2 Mezoporézní platinový film

Nanostruktura mezoporézních platinových filmů byla získána redukcí hydrátu H_2PtCl_6 z hexagonální lyotropní kapalně krystalické fáze. Princip vzniku mezoporézního filmu je znázorněn na Obr. 19A. Nejprve jsou molekuly povrchově aktivní látky agregovány do tyčinek, které vytvářejí trojrozměrnou šablonu. Následně po aplikaci potenciálu je Pt elektrolyticky deponována z roztoku obklopující tyčinky. Konečnou fází je odstranění povrchově aktivní látky namočením ve vodě za vzniku Pt filmu s hexagonálním uspořádáním válcových pórů o velikosti 2,5 nm (Obr. 19B) [23].



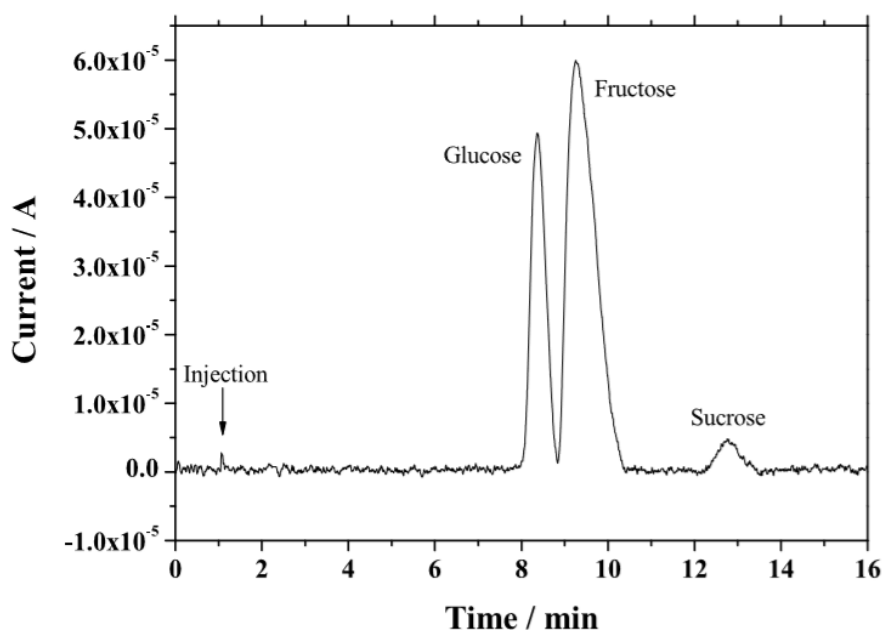
Obr. 19: Mezoporézní film platiny: a) princip výroby; b) výsledná struktura [23].

Pro přípravu směsi kapalných krystalů byl v lahvičce smíchán 1,9 M vodný roztok $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s oktaethylenglykol monohehexadecyletherem (C_{16}EO_8) o hm. koncentraci 50 % při pokojové teplotě. Po důkladném promíchání vznikla neprůhledná směs s gelovou konzistencí. Lahvička byla uložena do termostatu při 45 °C a následným intenzivním třepáním vznikl homogenní vzorek. Elektrodepozice Pt filmu byla uskutečněna na zlaté elektrodě při $-0,1$ V proti SCE s hustotou depozičního náboje $\sim 6,4 \text{ C cm}^{-2}$. Zlatá elektroda byla před použitím vyčištěna cyklováním v 2 M vodném roztoku H_2SO_4 mezi $-0,2$ a $+1,2$ V proti SCE. Vytvořená Pt elektroda byla ponořena do destilované vody, čímž byl odstraněn C_{16}EO_8 . Specifická povrchová plocha Pt filmu s hexagonální nanostrukturou byla odhadnuta na $21,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ s tloušťkou 1490 nm. Dobře definovaná a pravidelná nanostruktura filmu s póry uspořádanými v hexagonální mřížce je získána pouze v případě depozice při potenciálu $-0,1$ V proti SCE a vyšším [24].

7.2.1 Přímá detekce cukrů

Mezoporézní Pt elektroda byla použita jako amperometrický detektor pro stanovení obsahu cukrů v jablečné šťávě. Deponace mezoporézní Pt byla provedena na dvojité zlaté elektrodě při $-0,06$ V proti Ag/AgCl. Ke stanovení sacharidů, tj. glukózy, fruktózy a sacharózy byla použita vysokoúčinná aniontová výměnná chromatografie (HPAEC) s amperometrickou detekcí. K vytvoření potenciálu $+0,80$ V proti Ag kvazi-referentní elektrodě byl použit potenciostat. Vzorek jablečné šťávy byl zředěn 80 mM NaOH v poměru 1:10. Před vstříknutím

vzorku do iontové kolony byla jablečná šťáva přefiltrována filtrem o velikosti pórů 0,20 μm . Jako mobilní fáze byl použit 80 mM NaOH o pH 13, který byl před použitím zfiltrován na filtru s póry 0,45 μm a sonikován po dobu 30 minut. Do kolony bylo vstříknuto 20 μl vzorku jablečné šťávy a průtok mobilní fáze byl udržován na 1 ml min^{-1} . Separace cukrů proběhla v pořadí glukóza, fruktóza a sacharóza, což ukazují proudové odezvy na Obr. 20 [25].



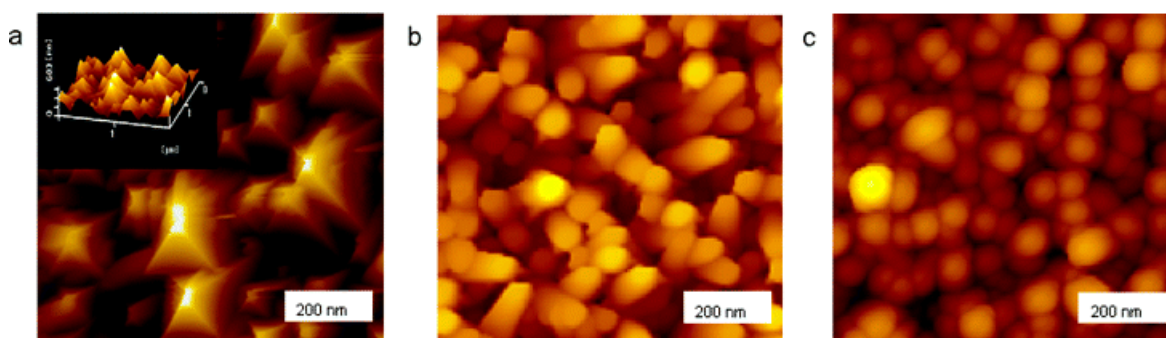
Obr. 20: Chromatografická detekce cukrů na mezoporézní Pt [25].

Použitý sensor poskytl RSD nepřesahující 3,46 %. Tato metoda je schopna detekovat sacharidy v jablečném šťávě s LOD $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} pro glukózu, $2,9 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} pro fruktózu a $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} pro sacharózu. Kalibrační křivky vykazují linearitu $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol l^{-1} pro glukózu a $3 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol l^{-1} pro fruktózu a sacharózu. Výtěžnost stanovení tří cukrů se pohybovala v rozmezí 97 až 99 %. Pro glukózu, fruktózu a sacharózu byla naměřena koncentrace v jablečné šťávě 158 mmol l^{-1} , 261 mmol l^{-1} a 52,5 mmol l^{-1} [25].

8. Zlato

8.1 Zlaté nanočástice na porézním substrátu

Nanočástice zlata (AuNP) mají odlišné fyzikální a chemické vlastnosti od objemových kovů. Nanostruktury zlata s různou morfologií (např. tyčinky, pyramidy, sférické struktury) lze získat jednostupňovým procesem za různých experimentálních podmínek (Obr. 21). Tyčinkové AuNP byly připraveny jedнокrokovou elektrochemickou depozicí. Skleněné destičky s ITO povlakem byly před depozicí vyčištěny sonikací po dobu 30 minut v mýdlové vodě, vodě, čistém acetonu a 1 M NaOH. Tyčinkové struktury byly vytvořeny elektrogenerací z vodného roztoku 0,1 M HClO₄ a 4 mM HAuCl₄ při -0,08 V proti Ag/AgCl. Šířka nanotyčinek byla odhadnuta na 100 nm s délkou 200 až 300 nm. S vyšší koncentrací HAuCl₄ byly připraveny nanopyramidové struktury Au s výškou několik stovek nanometrů. Při negativnějším potenciálu vznikaly sférické nanostruktury s průměrem od 70 do 100 nm [26].

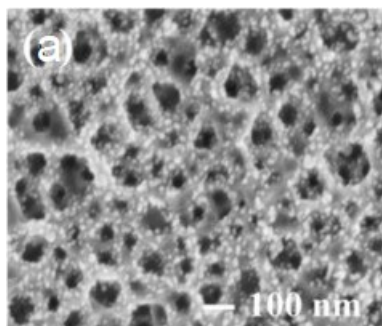


Obr. 21: Morfologie nanostruktur Au: a) pyramidy; b) tyčinky; c) koule (upraveno dle [26]).

Další postup přípravy AuNP vychází z prekuzorového roztoku AuNP s polyakrylonitrilem. Prekuzorový roztok s homogenně distribuovanými AuNP byl získán elektrostatickým zvlákňováním a tepelnou redukcí. Poté došlo k migraci AuNP na povrch uhlíkových nanovláken (CNF) vysokoteplotní karbonizací za vzniku AuNP/CNF. Povrch GCE byl vyleštěn suspenzí Al₂O₃ a následovala dispergace prášku AuNP/CNF v rozpouštědle. Ultrazvukem byl získán homogenní inkoust, který byl přenesen na GCE a sušen při teplotě místnosti [27].

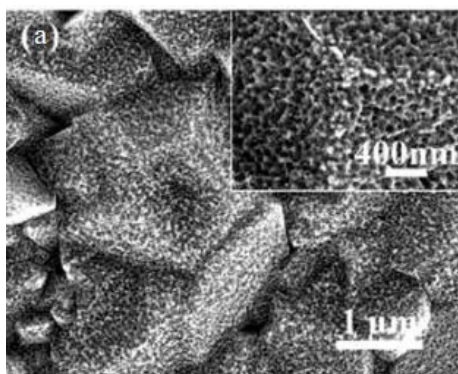
Kovové AuNP lze získat elektrodepozicí z roztoku Au za konstantního potenciálu. Elektrodepozice AuNP na GCE byla provedena potenciostaticky při 0 V z roztoku 0,1 M NaNO₃ obsahující 0,25 mM HAuCl₄ při teplotě 20 °C po dobu 15 sekund. Průměr připravených nanočástic byl v rozmezí 19 ± 8 nm [28].

V jiné práci byly AuNP připraveny elektrodepozicí na porézní GaN elektrodě. Elektrochemické nanášení bylo provedeno pomocí CV v rozmezí od potenciálu otevřeného obvodu do $-1,5$ V z roztoku 1 mM HAuCl₄ a 0,5 M NaCl. Připravená elektroda obsahuje AuNP s průměrem 5 – 16 nm [29].



Obr. 22: Povrch AuNP na GaN elektrodě (upraveno dle [29]).

Strukturu AuNP na povrchu elektrody složené z porézních bórem dopovaných diamantových filmů (AuNP/BDD) lze získat procesem mokrého žíhání. Tenká vrstva Au o tloušťce cca 50 nm byla nanášena na BDD film iontovým rozprašováním v atmosféře argonu po dobu 20 sekund. Poté byly vzorky žíhány při 800 °C po dobu 2 hodin v křemenné peci, do které byla zavedena deionizovaná voda probublávaná argonem. Získaný AuNP/BDD má sloupcovité nanopóry s průměrnou velikostí otvoru ~ 60 nm [30].



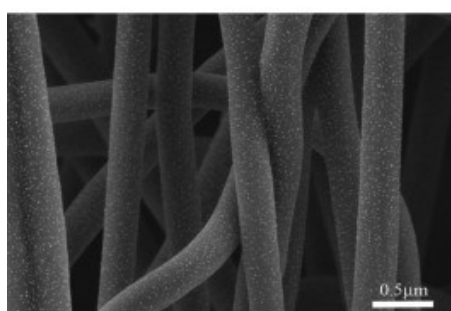
Obr. 23: Povrch AuNP/BDD elektrody (upraveno dle [30]).

8.1.1 Elektrochemická detekce těžkých kovů

Kontaminace vody těžkými kovy představuje nebezpečí pro životní prostředí a zdraví člověka kvůli jejich vysoké toxicitě. Vzhledem k jejich širokému výskytu v přírodě jsou považovány za hlavní zdroj ekologických problémů, to platí především pro Hg²⁺ [27; 28].

AuNP/CNF/GCE elektroda byla použita k simultánní detekci stopových množství iontů těžkých kovů Cd²⁺, Pb²⁺ a Cu²⁺ pomocí square wave anodické rozpouštěcí voltametrie

(SWASV). Modifikovaná elektroda byla ponořena do lázně obsahující 0,1 M PBS a směsný roztok Cd^{2+} , Pb^{2+} a Cu^{2+} o koncentraci $0,1 \mu\text{mol l}^{-1}$. Při depozici byly ionty těžkých kovů redukovány depozičním potenciálem $-1,8 \text{ V}$ proti SCE po dobu 150 sekund. Následně ve fázi rozpouštění byly redukovány kovy oxidovány zpět na své ionty. Připravená nanovláknina AuNP měla přibližný průměr $342 \pm 36 \text{ nm}$ (Obr. 24). Modifikovaná elektroda je schopna detekovat všechny tři ionty při velmi nízké koncentraci ($\text{LOD} = 0,1 \mu\text{mol l}^{-1}$). Elektroda vykazuje vysokou opakovatelnost pro detekci těžkých iontů s relativní směrodatnou odchylkou 5,52 % pro Cd^{2+} , 7,61 % pro Pb^{2+} a 7,25 % pro Cu^{2+} . Lineární závislost kalibrační křivky byla v rozsahu od 0,1 do $1,0 \mu\text{mol l}^{-1}$ [27].



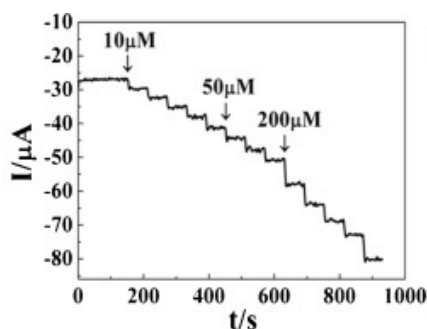
Obr. 24: Struktura nanovláken AuNP/CNF (upraveno dle [27]).

Detekce stopového množství Hg^{2+} v podzemních vodách byla provedena na AuNP/GCE. Protože přítomné Cl^- ionty vytvářely difúzní bariéru pro redukci Hg^{2+} , bylo stanovení doplněno o desorpci Cl^- iontů z povrchu elektrody. Měření vzorků vody byla provedena v odvzdušněném roztoku 0,01 M HCl obsahující 0,06 M NaCl pomocí SWASV. V prvním kroku byla prekoncentrace Hg prováděna po dobu 50 minut při $-0,4 \text{ V}$. Následná desorpce Cl^- iontů probíhala při katodickém potenciálu $-0,8 \text{ V}$ po dobu 60 s. Linearita kalibrační křivky byla stanovena v rozmezí koncentrací $0,4 - 6,0 \text{ mmol l}^{-1}$. Při koncentraci 0,06 M NaCl byl LOD stanoven na hodnotu 80 pmol l^{-1} . Průměrná hodnota RSD byla snížena zahrnutím kroku desorpce Cl^- iontů na hodnotu 1,5 % [28].

8.1.2 Neenzymatické stanovení H_2O_2

Enzymatické sensory pro H_2O_2 mají zásadní problémy z hlediska vysokých nákladů na enzymy, nestabilitu výkonu a náročnou výrobu elektrod. Tyto problémy jsou sníženy použitím kovových nanočástic. Amperometrická detekce H_2O_2 byla provedena na AuNP/GaN elektrodě při $-0,60 \text{ V}$. K detekci byl použit 0,1 M PBS a roztoky H_2O_2 s různou koncentrací. Použitý sensor vykazoval citlivost $281,5 \mu\text{A mM}^{-1}$. Lineární rozsah kalibrační křivky pro H_2O_2 byl

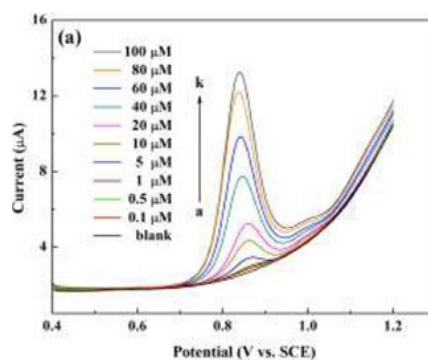
v rozmezí od 10 do 100 $\mu\text{mol l}^{-1}$ s LOD 2 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Hodnota RSD stanovená z pěti měření dosáhla hodnoty 3,15 %. [29].



Obr. 25: Amperometrická detekce H_2O_2 na AuNP/GaN elektrodě (upraveno dle [29]).

8.1.3 Stanovení clenbuterolu

Clenbuterol je léčivý přípravek, který se používá k rozšíření průdušek při léčbě plicních onemocnění a astmatu. Z důvodu, že účinně zvyšuje svalovou hmotu a snižuje tělesný tuk, se stal velmi populární a zneužívaný v kulturistice i v jiných sportech. Pokud je přítomen v potravinách může způsobit zvýšené srdeční frekvence nebo zvracení. Stanovení clenbuterolu ve vepřovém mase bylo provedeno na AuNP/BDD elektrodě metodou DPV. Měření bylo provedeno v 0,2 M PBS o pH 6,5 s různou koncentrací clenbuterolu od 0,1 do 100 μM . Lineární rozsah pro clenbuterol byl v rozmezí od 0,1 mol l^{-1} do 100 mol l^{-1} s LOD 0,066 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Hodnota RSD získána z pěti měření dosáhla $\sim 2,7\%$, což ukazuje vysokou reprodukovatelnost senzoru [30].

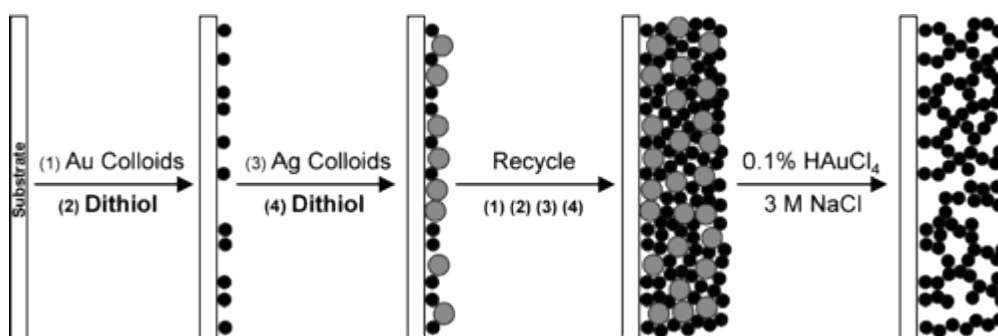


Obr. 26: Stanovení clenbuterolu na elektrodě pomocí DPV (upraveno dle [30]).

8.2 Nanoporézní Au film

Nanoporézní zlatý film byl připraven rozpouštěním Ag šablon z koloidních vícevrstevých Au/Ag filmů (Obr. 27). Koloidní vícevrstvý Au/Ag film byl získán technikou „layer by layer“. Substrát modifikován polydiallyldimethylamonium chloridem byl ponořen do roztoku Au, následně oplachován H_2O a poté vysušen plynným dusíkem. Tento substrát byl ponořen

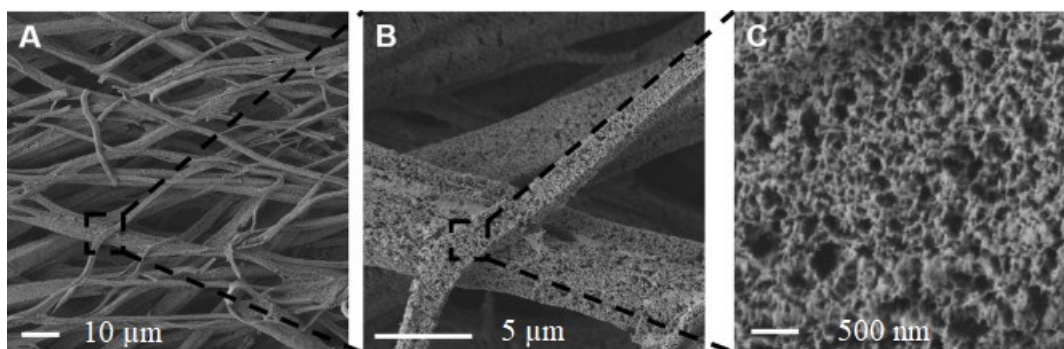
do 10 mM ethanolového roztoku 1,5-pentandithiolu, opláchnut ethanolom a sušen v dusíku. Poslední vrstva Ag koloidů byla vytvořena ponořením substrátu do roztoku Ag. Opakováním uvedených kroků ve třech cyklech byl získán koloidní Au/Ag film. Tento vícevrstvý film byl ponořen 1 minutu do vodného roztoku směsi 3 mM H_{AuCl}₄ a 3 M NaCl, čímž došlo k úplnému rozpuštění Ag nanočástic a vzniku nanoporézního Au filmu. Jako substrát může být použita křemenná nebo křemíková destička. Uložení Au/Ag filmu na zlaté elektrodě je dosaženo v 0,1 M PBS o pH 7 proti Ag/AgCl elektrodě. Získaný porézní Au film má velikost spojení mezi póry $26,7 \pm 4,6$ nm. Postup přípravy elektrody byl testován pro zavedení funkčních materiálů do prekurzorů porézních zlatých filmů [31].



Obr. 27: Příprava porézního Au filmu [31].

8.3 Hierarchické porézní Au

Hierarchická porézní matrice Au byla vytvořena prostřednictvím procesem samsopřádávání zlata ve vodném roztoku. Smícháním 20 mg ml^{-1} H_{AuCl}₄ s 24 mg ml^{-1} KSCN v poměru 1:1 byl získán komplex [KAu(SCN)₄], který procesem samsopřádávání vytvořil síť mikrodrátů. Získaná sraženina byla nejprve oddělena na centrifuze a poté rozptýlena v acetonitrilu. Poté se acetonitril s komplexem [KAu(SCN)₄] nanese na substrát (sklo, křemík nebo zlato). Následně byl substrát s komplexem ošetřen plazmou v plazmovém čističi po dobu 10 minut. Ponořením substrátu do vody došlo k odstranění pozůstatků po plazmovém čištění. V posledním kroku byl substrát znovu ošetřen plazmou po dobu 10 minut, tím došlo k úplné redukci komplexu zlata na kovové zlato a k vytvoření nanoporézní struktury Au s hustotou 19 g cm^{-3} . Tato elektroda byla zkoumána z hlediska elektrochemických vlastností a praktické použitelnosti. Elektroda poskytovala vysokou aktivní plochu a vynikající vodivost [32].



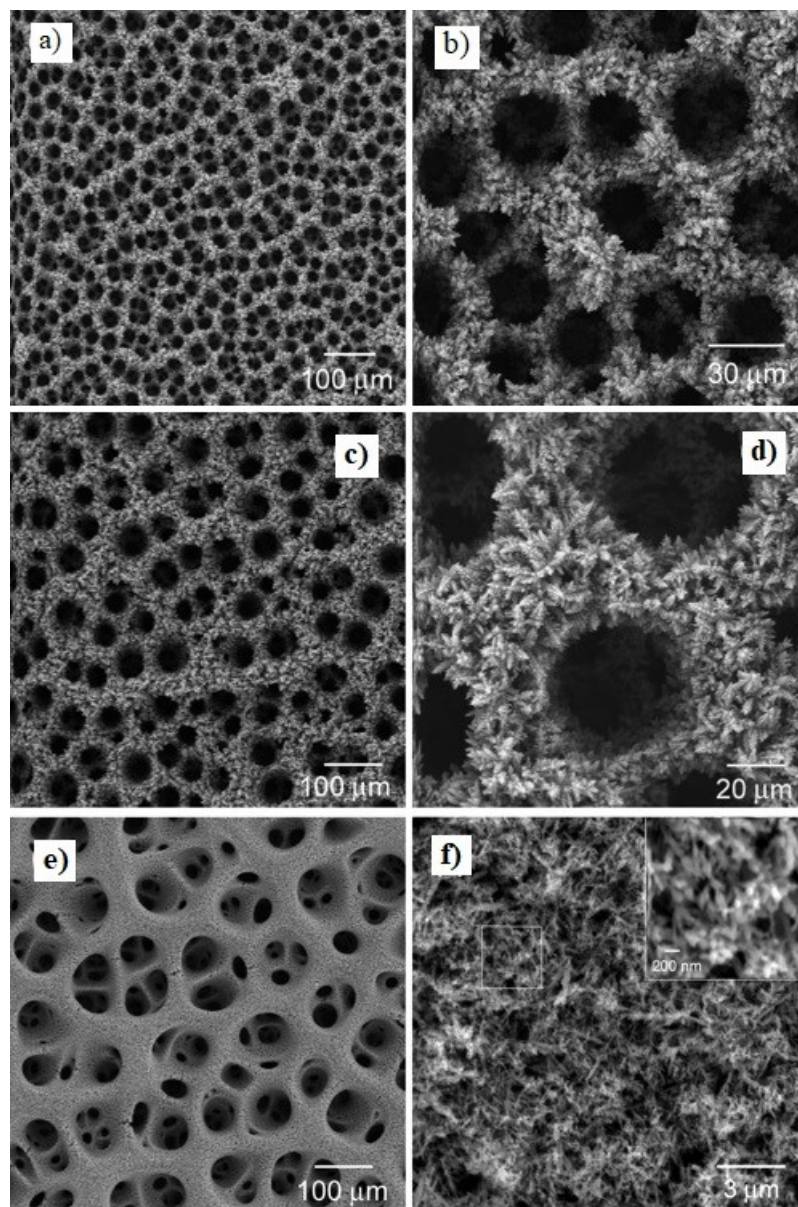
Obr. 28: Morfologie nanoporézní Au s hierarchickou povahou struktur (upraveno dle [32]).

9. Měď

Ve srovnání s Pt a Au materiály, které jsou velmi studované díky své výrazné katalytické aktivitě, má Cu mnohem nižší cenu, což ji dělá slibným materiálem pro velké množství aplikací. Mezi přípravy porézní Cu, které jsou široce používány, patří způsob dealloyingu a šablonové metody. V posledních letech našla velkou pozornost příprava porézní Cu elektrodepozicí Cu^{2+} s použitím vodíkových bublin jako šablony [33].

9.1 Pěnová struktura Cu

Příprava 3D porézní pěnové struktury Cu zahrnuje elektrochemickou depozici, která je doprovázena vývojem H_2 . Depozice Cu byla provedena v elektrolytickém roztoku 0,4 M CuSO_4 s 1,5 M H_2SO_4 . Článkem protékal konstantní proud s intenzitou až 3 A cm^{-2} . Úpravou elektrolytického roztoku přidávkem 0,1 M CH_3COOH jako stabilizátoru bublin došlo ke snížení velikosti povrchu pórů o tloušťce $100 \mu\text{m}$ z 50 přibližně na $25 \mu\text{m}$. S přidávkem 1-50 mM HCl došlo k zmenšení velikosti měděných větví ve stěně pěny z 300 na 50 nm (Obr. 29). S přidáním chloridových iontů dochází k účinnému narušení procesu rozvětvení nebo ke změně růstu Cu. Bylo zjištěno, že přidávek CH_3COOH s koncentrací 0,1 M má zásadní vliv na potlačení koalescence H_2 bublin a tím i snížení velikosti pórů a současně zvýšení hustoty póry pěny, aniž by výrazně ovlivňovala jiné mikroskopické vlastnosti. Hustota povrchových pórů (velikost plochy na cm^2) pak byla odhadnuta na hodnotu $8,27 \cdot 10^4$ pórů na cm^2 . Velikost pórů pěny se zvyšuje se vzdáleností od substrátu, což je ideální pro senzory, v kterých je pro trvalý provoz zásadní rychlý transport elektroaktivních látek [34].



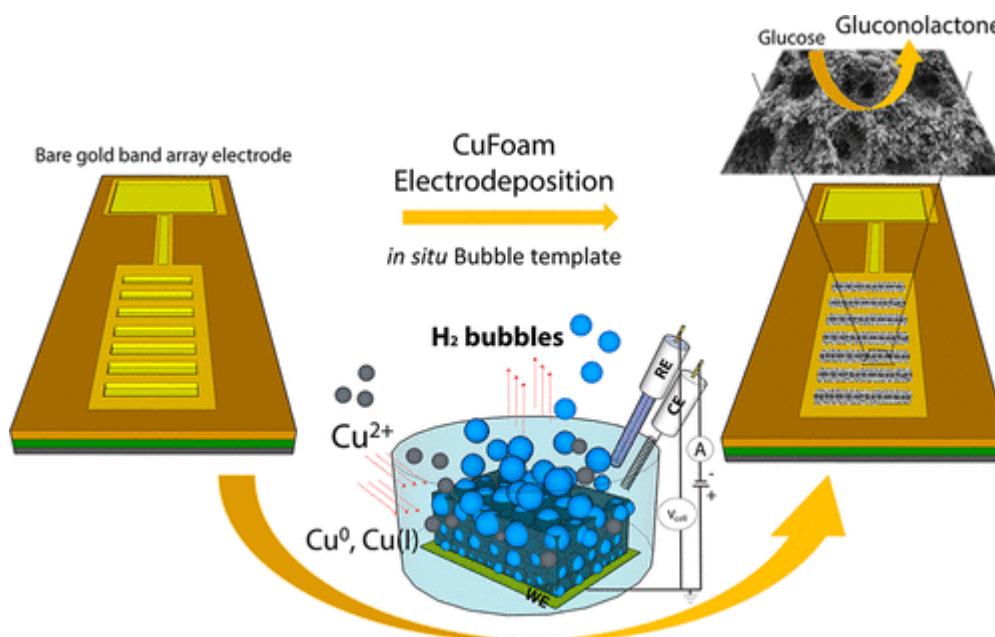
Obr. 29: SEM obraz 3D pěnové struktury Cu z elektrolytu: (a, b) $0,4 \text{ M CuSO}_4 + 1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$; (c, d) $0,4 \text{ M CuSO}_4 + 1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a (e, f) $0,4 \text{ M CuSO}_4 + 1,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 50 \text{ mM HCl}$ (upraveno dle [34]).

V další práci byly Cu nanodenritové pěny vyrobeny elektrodepozicí z $0,87 \text{ mg Cu}^{2+}$ a $2,5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ proti Ag/AgCl na litograficky připravené zlaté páskové elektrodě doprovázené vývojem H_2 bublin. Elektroda byla sestavena ze 17 zlatých páskových elektrod uložených na $250 \mu\text{m}$ dlouhé křemíkové destičce (Si_3N_4) o šířce $5 \mu\text{m}$. Povrch připravené elektrody poté dosahoval hustoty $2,13 \cdot 10^{-4}$ porů na cm^2 [35].

9.1.1 Neenzymatické stanovení glukózy

Detekce je založena na elektrooxidaci glukózy v roztoku Cu^{2+} v alkalickém prostředí, kdy dochází k oxidaci vnějšího povrchu pěny na Cu^{3+} , který se rychle redukuje zpět na Cu^{2+} a vzniká glukonolakton. Chronoamperometrické stanovení glukózy v lidském séru bylo

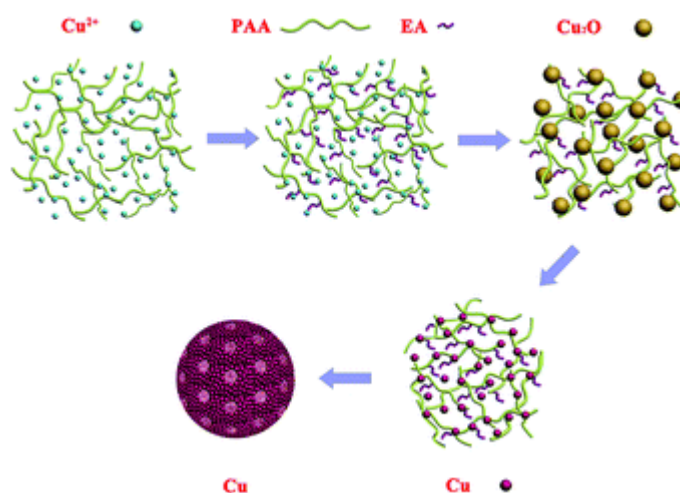
provedeno při +0,45 V proti Ag/AgCl v roztoku 0,1 M NaOH. Jako pracovní elektroda byla použita Cu pěna uložená na zlaté páskové elektrodě. Po každém přidavku glukózy byl roztok promíchán za účelem homogenizace glukózy v elektrochemickém článku. Elektroda vykazovala vynikající citlivost $10630 \mu\text{A mM}^{-1} \text{cm}^{-2}$ vůči glukóze, což je dáno kvalitní výrobou pole elektrody o menší povrchové ploše $2,13 \cdot 10^{-4}$ pórů na cm^2 . Lineární rozsah byl pro glukózu mezi $0,01 - 22,55 \text{ mmol l}^{-1}$. Senzor detekci glukózy navíc vykazoval silnou odolnost vůči iontům Cl^- [35].



Obr. 30: Princip vodíkové šablony a elektrodepozice Cu pěny na zlaté elektrodě [35].

9.2 Hierarchická nanostruktura Cu

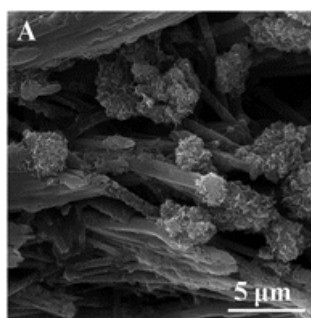
Porézní mikrokuličky Cu s hierarchickou strukturou byly připraveny metodou chemické redukce ve vodném roztoku. Roztok $\text{Cu}(\text{OH})_2$ byl připraven rozpuštěním pevného $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a 5 ml kyseliny polyakrylové (PAA) v deionizované vodě. Z reakčního roztoku dochází přidavkem PAA ke vzniku malého množství Cu^{2+} z $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Následně je k roztoku přidán ethanolamin a hydrazinhydrát, přičemž dochází k tvorbě komplexu PAA-Cu^{2+} . Vzniklý komplex je účinkem přítomného hydrazinhydrátu v roztoku transformován na Cu_2O nanočástice. Výsledná disperze byla promyta ethanolom a ponechána 8 minut při vysokých otáčkách na centrifuze. Následně postupná redukce nanočástic Cu_2O na elementární Cu a kondenzace řetězce PAA vede k seskupení Cu nanočástic do hierarchické porézní struktury (Obr. 31). Takto získané mikrokuličky sestavené z nanočástic mají průměrnou velikost $700 \pm 50 \text{ nm}$, plochu $5,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, vysokou monodisperzitu a recyklovatelnost [36].



Obr. 31: Princip syntézy Cu mikrokuliček [36].

V porovnání s pevnými částicemi Cu, které mají stejnou velikost, poskytuje takto připravená struktura porézních Cu mikrokuliček lepší katalytickou aktivitu díky své hierarchické struktuře. Hierarchická struktura porézní Cu je používána při katalytické degradaci organických barviv, jako např. 4-nitrofenol a methylenová modř [36].

Zvýšení aktivních míst bylo docíleno syntézou hierarchické nanostruktury Cu-Co-Ni. Nejprve byly na GCE naneseny CNF ve formě vodné suspenze a následně byl povrch GCE vysušen při pokojové teplotě. Nanostruktura byla připravena elektrodepozicí z prekurzorového roztoku obsahující 10 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 10 mM $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,10 mM CuCl_2 a 100 mM Na_2SO_4 na GCE při $-1,1 \text{ V}$ proti SCE po dobu 900 s. Na povrchu CNF byly vytvořeny Cu květinové nanostruktury, které zdrsnilly povrch nanovláken (Obr. 32) [37].



Obr. 32: Květinová struktura Cu (upraveno dle [37]).

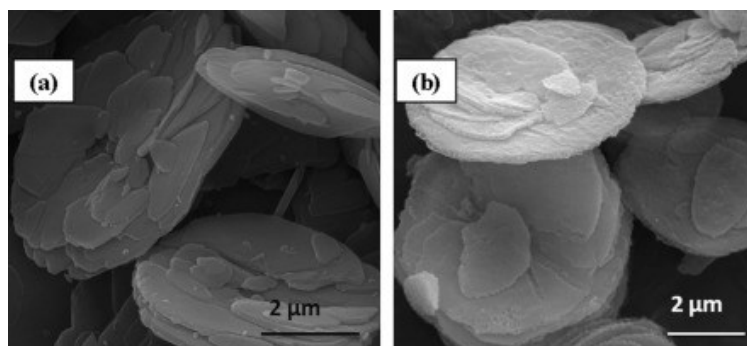
9.2.1 Detekce glukózy

Cukrovka je chronické onemocnění, pro které je charakteristická vysoká koncentrace glukózy v krvi, proto je potřeba její hladinu v krvi monitorovat. Glukóza byla stanovena ve vzorcích krevního séra na modifikované elektrodě Cu-Co-Ni/CNF/GCE metodou kalibrační křivky. Vzorky byly ke stanovení upraveny 1 M NaOH na roztok o pH 13. Koncentrace

glukózy ve vzorku byla určována z kalibrace standardním roztokem glukózy. Hodnota RSD stanovená pro 5 měření byla 4,19 %. Senzor vykazoval lineární rozsah detekce glukózy v rozmezí od 0,01 do 4,3 mmol l⁻¹ s citlivostí 104,68 μA mM⁻¹ cm⁻². Detekční limit byl odhadnut na 3,05 μmol l⁻¹ [37].

9.3 Nanostruktury CuO

Elektrody je také možné modifikovat oxidy mědi. Nanostrukturovaný CuO je používán v mnoha aplikacích včetně katalyzátorů, fotonických zařízeních a senzorů. Hierarchické nanostruktury CuO poskytují různé tvary struktur jako jsou např. dráty, desky, tyče, nebo konfigurace podobné květu, které jsou složeny z destičkové struktury napodobující okvětní lístky. Nanostruktury s deskovou strukturou byly syntetizovány tepelným rozkladem prekurzoru acetátu hydroxidů mědi Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O. Prekurzor byl připraven smísením 0,25 M NaOH a 0,2 M Cu(CH₃COOH)₂ v poměru 1:1 za stálého míchání. Získaný zeleně zbarvený produkt byl ponechán na centrifuzě, promyt destilovanou vodou a ethanolom a poté sušen při pokojové teplotě. Výsledná nanostruktura CuO byla získána žiháním při 300 °C po dobu 3 hodin v komorové peci. Struktura prekurzoru má tvar disku složeného převážně z květinové struktury, kterou kopíruje vznikající CuO, přičemž jehož porozita je získána až po kalcinaci (Obr. 33). Velikost pórů je regulovatelná podle teploty při žihání. Šířka vzniklých CuO desek byla určena mezi 100 až 250 nm [38].

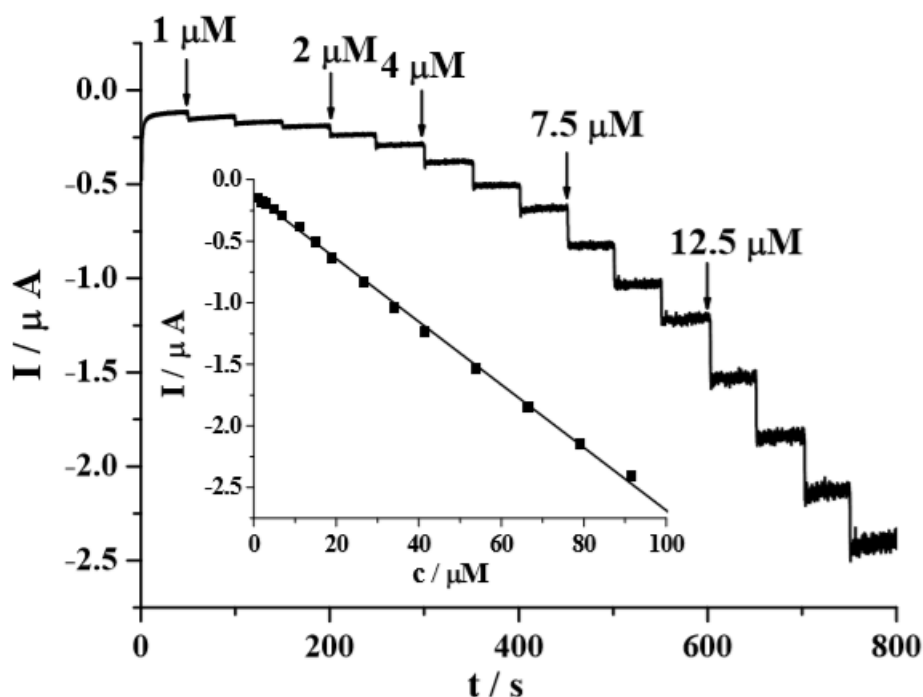


Obr. 33: Desková struktura: a) prekurzoru Cu₂(OH)₃(CH₃COO)·H₂O; b) porézní CuO nanostruktury [38].

V jiné práci byly nanostrukturní CuO s podobností květu připraveny v autoklávu při 160 °C z Cu(NO₃)₂·3 H₂O a hexamethylentetraminu. Autokláv byl poté ochlazen na pokojovou teplotu. K odstranění nečistot byly černé sraženiny promyty vodou a ethanolom a následně byly sraženiny sušeny na vzduchu při 50 °C. Květy CuO mají průměrnou tloušťku přibližně 40 nm [39].

9.3.1 Detekce dusitanů

Nadměrné množství NO_2^- iontů přítomných v krvi způsobuje oxidaci hemoglobinu, které může vyvolat methemoglobinémii. Dalším zdravotním rizikem přítomnosti NO_2^- v žaludku je tvorba silně karcinogenních látek. Amperometrická detekce NO_2^- iontů byla provedena pomocí nanostrukturálních CuO s tloušťkou 40 nm ukotvených na CuO/GCE. Před modifikací byla GCE elektroda vyleštěna diamantovým papírem, opláchnuta vodou a poté ethanolom v ultrazvuku. CuO byl poté dispergován v ethanolovém roztoku a výsledná suspenze byla nanášena na povrch GCE a vysušena na vzduchu. Takto připravená CuO/GCE elektroda byla vložena do 0,1 M PBS bez přítomnosti kyslíku o pH 1. Detekce byla uskutečněna při +0,85 V proti Ag/AgCl elektrodě s pomocnou Pt elektrodou. Závislost získaného proudu na čase je znázorněna na Obr. 34. Připravená elektroda vykazuje lineární rozsah v rozmezí 1,0–91,5 $\mu\text{mol l}^{-1}$ s LOD 0,36 $\mu\text{mol l}^{-1}$ [39].

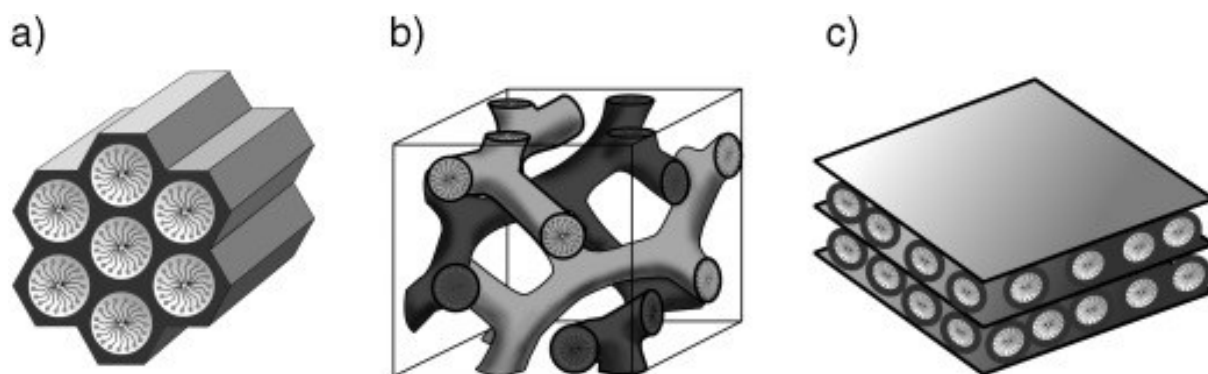


Obr. 34: Amperometrická detekce NO_2^- na CuO/GCE elektrodě [39].

10. Křemík

10.1 Mezoporézní SiO₂

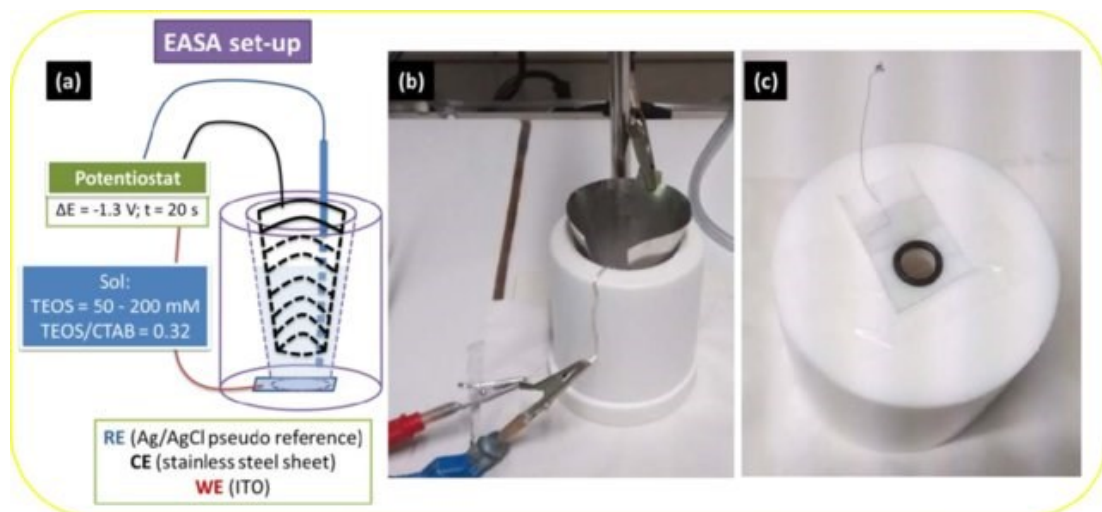
Mezoporézní SiO₂ se vyznačuje velmi velkými specifickými plochami a má dobře definované rozdělení poloměru pórů s hierarchicky uspořádanou strukturou. Do skupiny mSiO₂ materiálů M41S patří křemičité pevné látky MCM-41 s hexagonálním uspořádáním mezopórů, MCM-48 s kubickým uspořádáním mezopórů a MCM-50 s laminární strukturou (Obr. 35) [40].



Obr. 35: Struktura materiálu M41S: a) 2D hexagonální MCM-41; b) kubický MCM-48; c) lamelový MCM-50 [40].

Aplikace mSiO₂ je velice různorodá. Využívá se v lékařství jako ochrana zborcení cév (stenty), jako materiál pro katalyzátory nebo při analytických aplikacích např. v chromatografii. Modifikace SiO₂ organickými nebo anorganickými substráty lze využít jako sensory pro různé detekce látek [40].

Vysoce uspořádané a kolmo orientované mezoporézní tenké filmy hexagonálního MCM-41 lze generovat na povrchu elektrody metodou EASA. Jako pracovní elektroda může být použita např. GCE nebo ITO. Roztok solu obsahoval tetraethoxysilan (TEOS) a cetyltrimethylamoniumbromid (CTAB), který byl před použitím upraven na pH 3 přidáním 0,1 M HCl. Použitý katodický potenciál $-1,3$ V, který byl vkládán na elektrodu po dobu 20 sekund, způsobuje samouspořádání povrchově aktivních látek na povrchu elektrody a současnou elektrogeneraci OH⁻ na rozhraní roztoku a elektrody. Elektroda byla poté vyjmuta z roztoku, omyta destilovanou vodou a sušena v sušárně při 130 °C. Extrakce CTAB byla provedena ponořením filmu do roztoku CH₃OH obsahujícího 0,1 M HCl po dobu 10 minut. Vertikálně orientované mezopóry SiO₂ o průměru okolo 2 – 3 nm jsou získány za dodržení poměru TEOS/CTAB = 0,32 [41].



Obr. 36: Metoda EASA: a) pracovní podmínky; b) syntéza; c) finální elektroda ITO s tenkou vrstvou SiO_2 upevněná na elektrochemickém článku doplněná O-kroužkem s průměrem 10 mm pro vymezení povrchu elektrody [41].

Vertikálně uspořádaný film mSiO_2 funkcionalizovaný kyselinou fenyloboritou byl připraven na ITO elektrodě. Ke generaci SiO_2 na ITO elektrodě byla použita směs CTAB a TEOS s roztokem amoniaku. Následně došlo k modifikaci elektrody aminoskupinou pomocí (3-aminopropyl)trimetoxysilanu a konečnou úpravou v kyselině 4-formylfenylborité. Stanovení fluoru bylo provedeno v kohoutkové vodě s lineárními rozsahy $1 \cdot 10^{-9}$ až $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ až $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Limit detekce byl odhadnut na $8,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ s RSD 4,5 % [42].

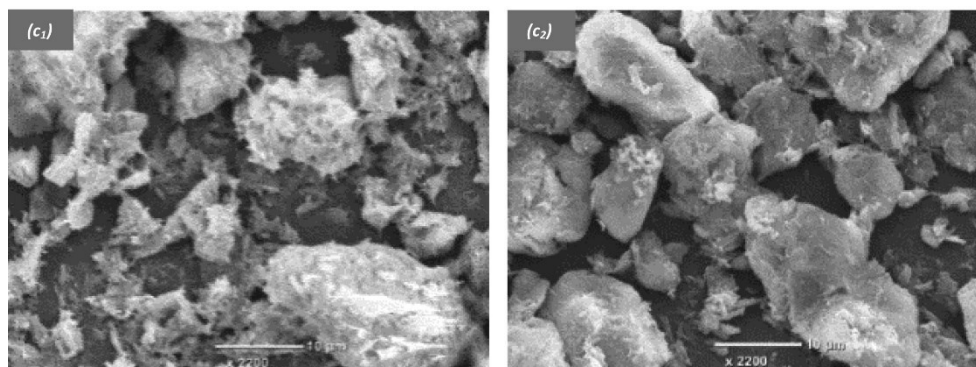
Amino-attapulgitové mezoporézní filmy SiO_2 lze připravit metodou EASA na GCE. Pracovní elektroda byla upravena elektrograftováním pomocí CV při +0,7 V až +0,2 V v roztoku triethoxysilanu s tetrabutylamoniumtetrafluoroborátem a acetonitrilu za vzniku amino-attapulgitového filmu. Následná generace mSiO_2 a extrakce CTAB probíhala za stejných podmínek jako u výše zmíněných postupů [43].

10.1.1 Elektrochemická detekce s mezoporézním SiO_2

Paraquat byl stanoven ve vzorcích vody z řek modifikovanou GCE elektrodou filmem mSiO_2 metodou SWV. Paraquat patří mezi herbicidy používané v zemědělství k hubení plevelů a je vysoce toxický pro člověka a zvířata, navíc byl zjištěn jeho podíl na rozvoji Parkinsonovy choroby. Maximální dovolená koncentrace reziduí Paraquatu v pitné vodě se liší v zemích od 40 do 400 nM. Měření bylo provedeno na potenciostatu, kde referentní elektrodou byla $\text{Ag/AgCl}/1 \text{ M KCl}$ a jako pomocná elektroda byla použita tyčinka z nerezové oceli. Základním elektrolytem byl $0,07 \text{ M NaNO}_3$ s $\text{pH} = 6$. Linearita stanovení Paraquatu byla určena v rozmezí 10 nmol l^{-1} do $10 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$. Hodnota LOD byla stanovena na 12 nmol l^{-1} , která je 3x menší

než povolená koncentrace Paraquatu v pitné vodě. Modifikovaná GCE elektroda vykazuje pro toto stanovení téměř 30krát vyšší citlivost oproti nemodifikovaným elektrodám [44].

Pro stanovení Diklofenaku ve vzorcích vody a farmaceutických přípravcích byl použit amino-attapulgitový $mSiO_2$ uložený na GCE. Diklofenak je protizánětlivé léčivo s analgetickým a antipyretickým účinkem, který se používá pro léčbu bolestí a revmatoidní artritidy. Pro SWV stanovení byl konstruován třielektrodotový systém složený z modifikované pracovní elektrody, Ag/AgCl/KCl 3 M jako referentní a Pt drátku jako pomocné elektrody. Detekce Diklofenaku byla prováděna při pH 5,7 v 0,1 M PBS. Kalibrační křivka byla lineární v rozmezí koncentrací Diklofenaku od 0,3 do 10 $\mu\text{mol l}^{-1}$. LOD byla odhadnuta na 0,053 $\mu\text{mol l}^{-1}$ s RSD 5,62 %. Kompozitní film amino-attapulgit- $mSiO_2$ poskytoval mechanickou stabilitu i po delším používání v roztoku na rozdíl od samotné GCE, čímž se jeví modifikovaná elektroda jako ideální sensor pro detekci Diklofenaku (Obr. 37) [43].



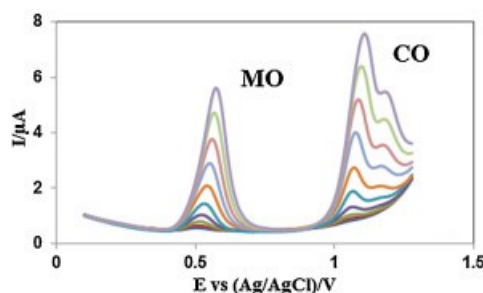
Obr. 37: Povrch GCE elektrody pokryté filmem amino-attapulgit- $mSiO_2$ před použitím (c₁) a po 30 minutách použití v roztoku (c₂) (upraveno dle [43]).

11. Kombinace materiálů

11.1 Nanostrukturní Pt na porézním křemíku

Nanočástice Pt nanosené na porézním křemíku (pSi) byly připraveny z roztoku K_2PtCl_6 a pSi v roztoku HF. Nejprve byl pSi prášek dispergován v roztoku obsahující HF, HNO_3 a H_2O v molárním poměru 4:1:30. Po 10 minutách míchání došlo ke změně barvy na hnědou, což potvrdilo vznik pSi. Následně byl nanokompozit Pt/pSi připraven smícháním prášku pSi s 0,1 M HF a za intenzivního míchání byl přidán 0,1 M K_2PtCl_6 . Kompozity Pt/pSi byly poté zabudovány do uhlíkové iontové kapalné elektrody. Nanokompozity jsou složeny z 79 % Si a

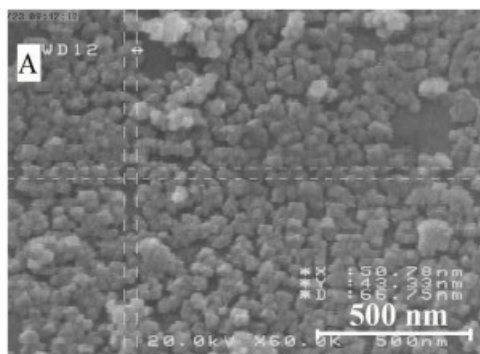
2,96 % Pt, které mají průměr pórů 50 nm. Výsledná elektroda byla použita k simultánnímu stanovení morfinu a kodeinu ve vzorcích moči a krevního séra pomocí DPV. Analytický signál byl zaznamenáván v roztoku pufru, který obsahoval 0,5 M NaOH, 0,1 M H₃BO₃, CH₃COOH a H₃PO₄ o pH 6 v potenciálovém rozmezí 0 až +1,3 V proti Ag/AgCl. Lineární rozsah koncentrací byl pro tuto elektrodu v rozmezí 0,1 až 25 μmol l⁻¹ s LOD 30 nmol l⁻¹ pro morfin a 20 nmol l⁻¹ pro kodein. Díky vysoké synergické aktivitě kompozitu Pt/pSi na elektrodě získává tento senzor vysokou citlivost vůči analytům s dobrou reprodukovatelností, kde RSD byla vyhodnocena na 4,6 % pro morfin a 3,9 % pro kodein [45].



Obr. 38: DPV stanovení morfinu a kodeinu na Pt/pSi (upraveno dle [45]).

11.2 Porézní Si s nanočásticemi Cu

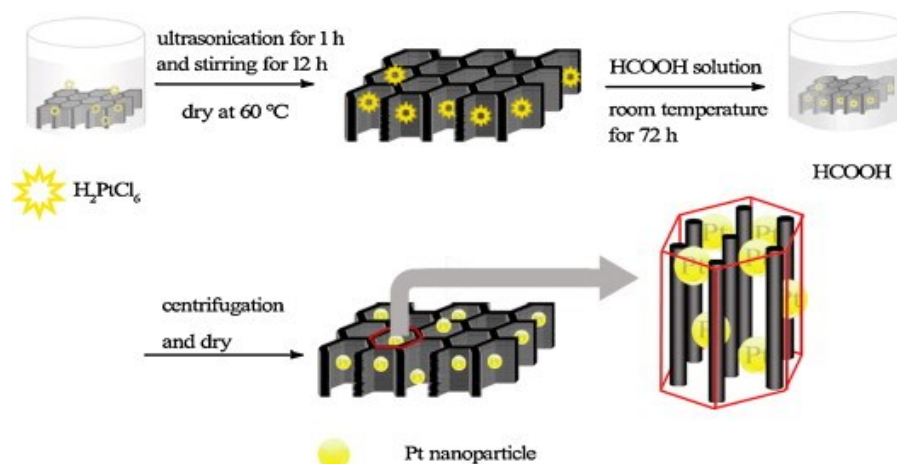
Nanokompozit Cu/pSi byl připraven chemickým leptáním křemíkových nanočástic s následnou bezelektrodovou depozicí Cu nanočástic. Porézní Si byl získán stejným postupem jako v kapitole 11.1. Následná depozice nanočástic mědi byla provedena v roztoku sestávajícího z 0,05 M CuSO₄ a 0,1 M HF po dobu 20 minut. Poté byl získaný Cu/pSi nanokompozit smíchán s grafitovým práškem a nujolovým roztokem za vzniku pasty, která tvoří základ pracovní elektrody. Průměrná velikost Cu nanočástic byla odhadnuta na 67 nm. Nanokompozitní Cu/pSi pastová elektroda byla použita k amperometrickému stanovení H₂O₂ ve vzorcích mléka. Na pracovní elektrodu byl vkládán potenciál -0,2 V proti Ag/AgCl v 0,1 M roztoku PBS o pH 7. Lineární rozsah pro tento senzor byl v rozmezí od 0,5 až 3780 μmol l⁻¹ s LOD 0,27 μmol l⁻¹. Hodnota RSD byla vypočtena na 4,6 % [46].



Obr. 39: Povrch nanokompozitu Cu/pSi (upraveno dle [46]).

11.3 Nanočástice Pt a OMC

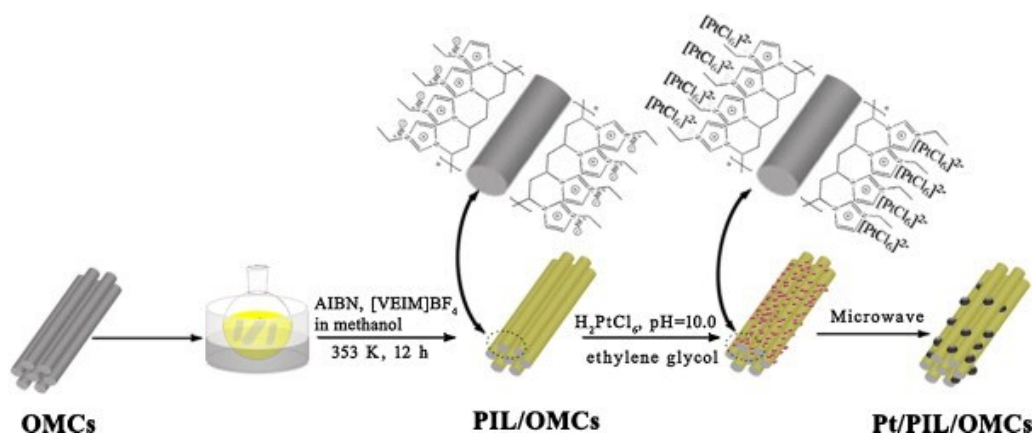
K přípravě Pt/OMC byl smíchán OMC s destilovanou vodou a $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Za stálého míchání docházelo k pronikání H_2PtCl_6 do pórů OMC. Po procesu sušení byl prášek smíchán s HCOOH ve vodě a ponechán v sušárně. Vysoce uspořádané hexagonální uspořádání OMC je zachováno i po začlenění Pt částic (Obr. 40). GC elektroda byla pokryta suspenzí Pt/OMC ve směsi s 5 hmot. % Nafionu a destilované vody (1:9), následované sušením na vzduchu. Tento senzor o průměru pórů 4,6 nm byl použit k amperometrické detekci glukózy a H_2O_2 při $-0,08 \text{ V}$ a $-0,1 \text{ V}$. Elektroda vykazuje lineární odezvu na koncentraci pro glukózu a H_2O_2 mezi $0,5$ a $4,5 \text{ mmol l}^{-1}$ a 2 až $4512 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ s detekčním limitem $0,13 \text{ mmol l}^{-1}$ a $1,2 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$. Hodnota RSD byla vyhodnocena na $5,2 \%$ pro H_2O_2 a $7,4 \%$ pro glukózu [47].



Obr. 40: Princip přípravy Pt/OMC [47].

Pt/OMC elektroda potažená polyiontovou kapalinou (PIL) poskytuje dostatek vazebných míst pro prekurzory kovových iontů. Podstatou přípravy je polymerace 3-ethyl-1-vinylimidazoliumtetrafluoroborátu v roztoku CH_3OH s OMC následované sušením. Dispergací vzniklého prášku v ethylenglykolu s H_2PtCl_6 vznikl nanokompozit Pt/PIL/OMC, který byl v dalším kroku ukotven na GC elektrodu (Obr. 41). Takto připravená elektroda byla

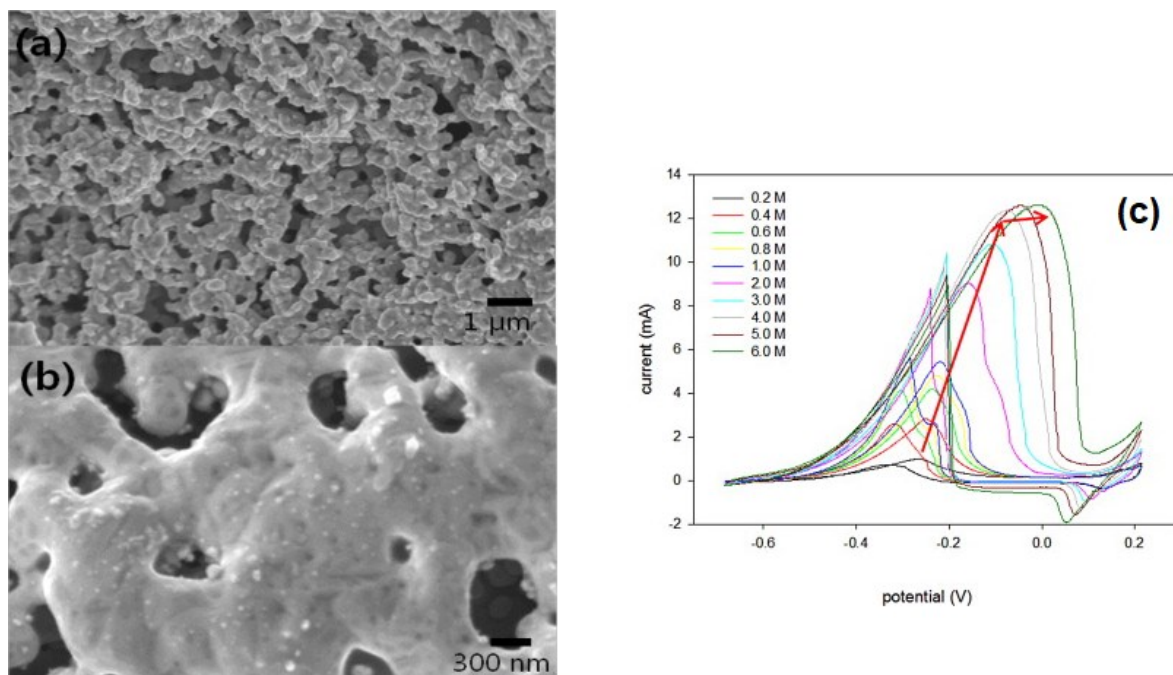
použita k amperometrické detekci H_2O_2 při $-0,24$ V. Elektroda poskytuje lineární rozsah v rozsahu od $1 \cdot 10^{-7}$ do $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} s LOD $0,08 \mu\text{mol l}^{-1}$. Hodnota RSD byla vyhodnocena na hodnotu menší než 7,2 % [48].



Obr. 41: Příprava Pt/PIL/OMC [48].

11.4 Palladium na porézním Au

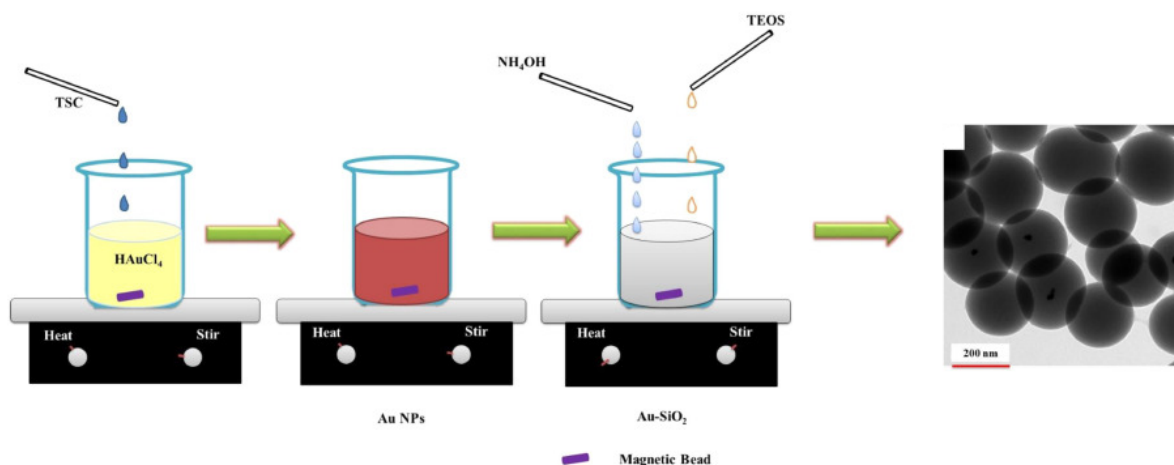
Palladium bylo naneseno na porézním zlatu na papírovém substrátu. Nejprve byly připraveny AuNP rozpuštěním $0,025$ M $\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a $0,25$ M citrátu sodného ve vroucí vodě. Vytvořené AuNP byly filtrovány za použití filtru s velikostí pórů 200 nm následované sušením filtračního papíru při 60 °C. K odstranění celulózy z filtračního papíru byl vysušený papír slinován při 450 °C po dobu 90 minut. Porézní zlato na papíře bylo nejprve imobilizováno na GCE a poté bylo na ni elektrolyticky deponováno palladium z roztoku $0,5$ M HClO_4 a $0,14$ mM PdCl_2 při $-0,4$ V pomocí lineární voltametrie. Výsledná Pd/AuNP elektroda má velikost pórů 100 nm a vyšší s velikostí AuNP $17,2 \pm 7,2$ nm. Pd/AuNP elektroda byla použita k testování elektrokatalytického chování pro elektrooxidaci ethanolu pomocí CV. Vyšší aktivitu pro elektrooxidaci ethanolu vykazovalo měření v alkalickém roztoku 1 M KOH než v kyselém roztoku. V alkalickém stavu byly CV data získána z roztoků ethanolu o koncentraci od $0,2$ mol l^{-1} do 6 mol l^{-1} (Obr. 42c). Potenciál oxidace $0,2$ mol l^{-1} a 6 mol l^{-1} ethanolu byl $-0,63$ V, resp. $-0,67$ V. Oxidační pík ethanolu se zvyšoval do koncentrace 4 mol l^{-1} a při vyšší koncentraci zůstal neměnný. Potenciál oxidačního píku s rostoucí koncentrací ethanolu byl posunut ke kladným hodnotám, v důsledku zvýšení adsorpce ethanolu na povrchu Pd/AuNP elektrody. Připravená elektroda vykazovala vysokou stabilitu pro dlouhodobou oxidaci ethanolu s velkou povrchovou plochou a zvýšenou aktivitou pro elektrooxidaci ethanolu [49].



Obr. 42: Porézní Pd/AuNP elektroda (a, b) a její použití k elektrooxidaci ethanolu pomocí CV (c) (upraveno dle [49]).

11.5 Au/SiO₂

Kombinací Au a SiO₂ může dojít ke zvýšení katalytické aktivity díky synergickému efektu. K přípravě nanokompozitu Au/SiO₂ byl smíchán ethanol s HAuCl₄ při 60 °C s následným přidáním citrátu sodného. Poté byly připravené nanočástice Au dispergovány ve vodě s ethanolem (1:9) a do roztoku byl přidán NH₄OH a TEOS. Po chlazení byla výsledná směs ponechána na centrifuze a dispergována v ethanolu. Změna barvy ze žluté na tmavě modrou potvrzuje tvorbu nanočástic Au (Obr. 43). Připravený roztok Au-SiO₂ nanosfér byl nanesen na GCE a sušen při pokojové teplotě. Stanovení dopaminu a kyseliny močové v lidském séru bylo provedeno pomocí DPV při -0,2 až +0,5 V. Vzorokly byly před stanovením upraveny 0,1 M PBS v poměru 50:1. DPV poskytovala lineární rozsahy pro dopamin 10 – 100 μmol l⁻¹ a 200 – 500 μmol l⁻¹ s LOD 1,98 μmol l⁻¹ a 10 – 500 μmol l⁻¹ pro kyselinu močovou s LOD 2,58 μmol l⁻¹ [50].



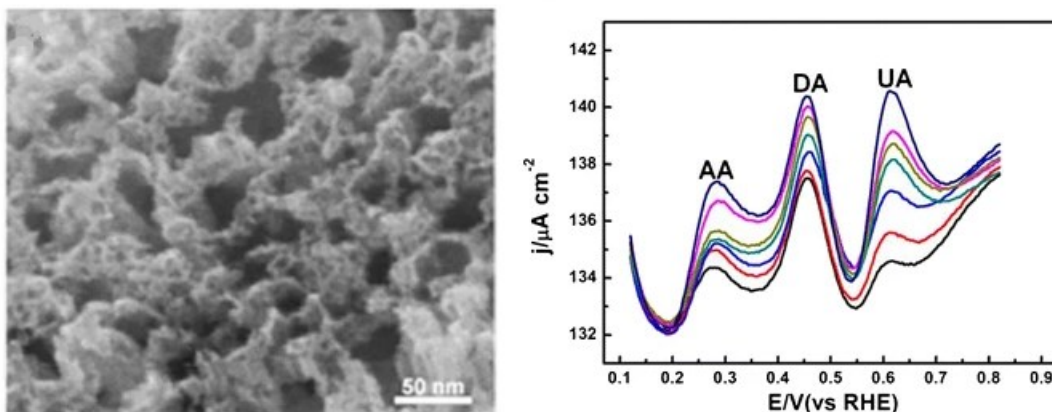
Obr. 43: Příprava nanokompozitu Au/SiO₂ o průměru nanosfér 100 nm (upraveno dle [50]).

V jiné práci byly dutiny SO₂ vyrobeny na ITO elektrodě pomocí PS šablony a elektrickou depozicí byly nanočástice Au ukládány na dno dutin SiO₂. Senzor byl použit pro detekci glukózy v lidském séru s lineárním rozsahem od 50 do 1,5 mmol l⁻¹, nízkou LOD 12 μmol l⁻¹ a reprodukovatelností 1,5 % [51].

11.6 Bimetalické materiály na bázi Pt a Cu

11.6.1 Hierarchicky nanoporézní PtCu

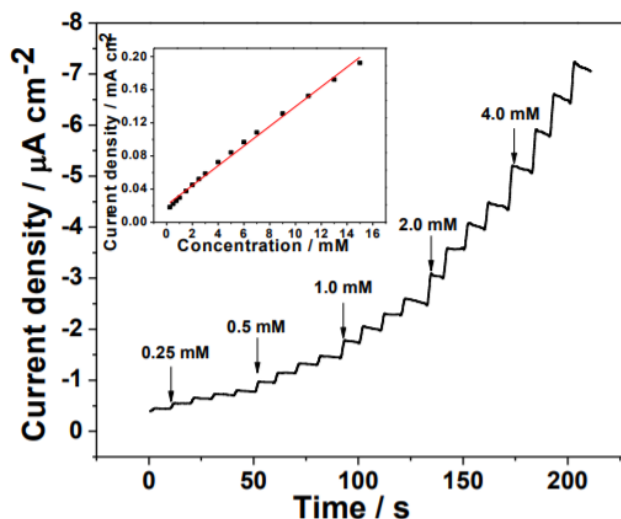
Nanoporézní slitina PtCu byla vyrobena na základě principu dealloyingu z prekurzorové slitiny PtCuAl v kombinaci se žiháním. Prekurzor PtCuAl byl podroben korozi v 1 M NaOH, která způsobila selektivní leptání atomů Al za vzniku nanoporézní struktury. Poté byl vzorek žihán při 100 °C a opět leptán v koncentrované HNO₃ za vzniku struktury s bimodální distribucí velikosti pórů. Smícháním práškového uhlíku s práškem Pt/Cu, isopropanolem a roztokem Nafionu byla připravena suspenze, která byla převedena na GC elektrodu a vysušena. Vzniklá PtCu/GCE byla použita k současné detekci kyseliny askorbové, dopaminu a kyseliny močové při +0,32; +0,47 a +0,61 V v roztoku PBS proti Hg/HgSO₄ elektrodě pomocí DPV (Obr. 44). Hierarchická struktura slitiny PtCu na GC elektrodě vykazovala širokou lineární odezvu od 25 do 800 μmol l⁻¹ pro kyselinu askorbovou, 4 až 20 μmol l⁻¹ pro dopamin a 10 až 70 μmol l⁻¹ pro kyselinu močovou s LOD 17,5; 2,8 a 5,7 μmol l⁻¹. Reprodukovatelnost sensoru byla 3,5; 2,5 a 3,2 % pro kyselinu askorbovou, dopamin a kyselinu močovou [52].



Obr. 44: Nanostrukturální slitina Pt/Cu (vlevo) a její použití ke stanovení kyseliny askorbové, dopaminu a kyseliny močové (vpravo) (upraveno dle [52]).

11.6.2 Slitina PtCu

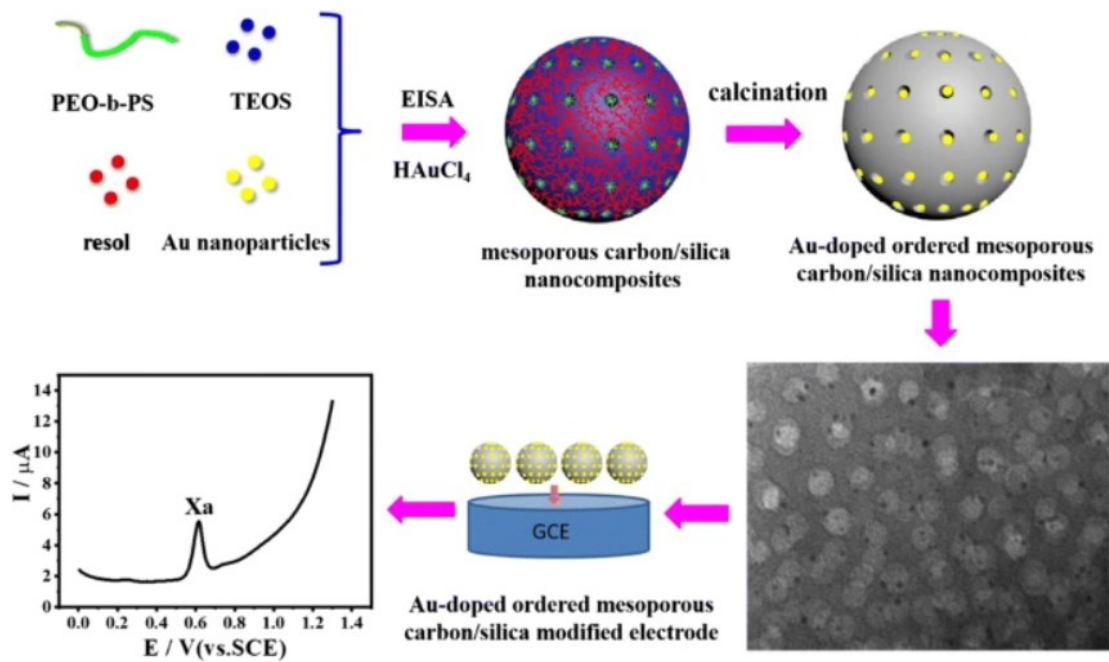
V další práci byla deponována porézní slitina PtCu na grafen, který byl funkcionalizován iontovou kapalinou. Nejprve byl grafenový oxid smíchán s iontovou kapalinou v ultrazvuku a následně byla vytvořená suspenze přenesena na GCE a sušena na vzduchu. Po redukci filmu na elektrodě v roztoku PBS o pH 6, byla slitina PtCu deponována z elektrolytu obsahující 1 mM $\text{H}_2\text{Pt}_6\text{Cl}_4$, 100 mM CuSO_4 a 0,2 M Na_2SO_4 při $-0,2$ V po dobu 500 s. Průměr pórů je přibližně 2 μm . Elektroda s filmem PtCu byla získána po promytí redestilovanou vodou a cyklickém měření. PtCu/GCE byla použita k amperometrické detekci ethanolu v ananasovém pivu a bílém víně při $+0,65$ V proti SCE v 0,5 M H_2SO_4 (Obr. 45). Obsah ethanolu v pivu a ve víně činil 1,97 %, resp. 43,7 %, což bylo v souladu s deklarovanými hodnotami. Tato elektroda poskytovala lineární závislost koncentrací v rozmezí 0,25 až 13 mmol l^{-1} LOD 0,05 mmol l^{-1} a RSD 6,9 % [53].



Obr. 45: Amperometrická detekce ethanolu na porézním filmu PtCu [53].

11.7 Au/OMC/SiO₂/GC elektroda

Zlatem dopovaný OMC/SiO₂ nanokompozit byl připraven metodou EISA. Šablonou byl amfifilní kopolymer a rezol a prekurzorem uhlíku byl TEOS. Roztok obsahující THF, kopolymer, HCl a H₂AuCl₄ v ethanolu byl smíchán s roztokem složeného z TEOS a 3-merkaptopropyltrimethoxysilanu. K této směsi byl přidán rezol s následnou dispergací a odpařením při 100 °C. Nakonec byl pevný vzorek kalcinován při 600 °C po dobu 4 hodin k získání monodisperzních nanočástic Au v OMC/SiO₂. Na vyčištěný povrch GC elektrody byla nanášena vodná suspenze Au/OMC/SiO₂ a vysušena ultrafialovou lampou. Poté byl na povrch modifikované GCE nanášen roztok Nafionu a vysušen. Stanovení xantinu ve vzorcích moči bylo provedeno v 0,1 M PBS o pH 7 při +0,64 V proti SCE. Vyroběný senzor vykazuje lineární odezvu v rozmezí 0,10 – 20 $\mu\text{mol l}^{-1}$ spolu s LOD 0,006 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Reprodukovatelnost elektrody byla stanovena na 3,96 % a kromě toho vykazuje Au/OMC/SiO₂/GCE dlouhodobou stabilitu [54].



Obr. 46: Příprava Au/OMC/SiO₂/GCE k DPV detekci xantinu [54].

12. Závěr

V současné době se staly porézní materiály jasnými elektrodo­vými modifikátory pro aplikace v oblasti elektrochemických senzorů, a to díky jejich atraktivním vlastnostem a funkcím. Schopnost hostování různých činidel, zvýšení drsnosti elektrody, vysoká katalytická aktivita a velká pórovitost patří mezi vlastnosti, které se podílí na zajištění dobrých analytických parametrů. Porézní elektrody jsou známé svoji vysokou povrchovou plochou, která obsahuje velké množství aktivních míst dostupných pro analyty. Ačkoli je syntéza porézních elektrod značně nákladná, jsou tyto elektrody velmi žádané pro mnohé aplikace.

Hlavními zástupci porézních materiálů používaných v elektrochemii jsou kovy a oxidy kovů. Nejrozšířenějším substrátem elektrod je uhlík. Funkcionalizace funkčními molekulami se stala podstatným základem pro přípravu miniaturizovaných senzorů, při kterých mimo jiné dochází ke zlepšení elektrochemické detekce. Velkou skupinou, která je používána k vytvoření porézních povrchů elektrod, jsou nanostruktury. Pomocí těchto struktur je dosaženo vysokého poměru povrchu k objemu.

Velmi důležitým požadavkem pro elektrody je dlouhodobá životnost, reprodukovatelnost, selektivita a stabilita. Z tohoto pohledu se použití porézních materiálů k modifikaci elektrod jeví jako účinný způsob dosažení těchto cílů.

V této práci byly k detekci anorganických a organických látek použity elektrochemické techniky, zejména amperometrické snímání a voltametrické metody (CV, DPV a SWV). Tyto metody poskytly v kombinaci s porézní pracovní elektrodou jasné záznamy při měření a minimální účinky interferujících látek, které by ovlivnily průběh detekce.

13. Seznam obrázků

Obr. 1: Klasifikace pórů: a – uzavřené póry; b, f – otevřené póry z jednoho konce; c, d, g, – otevřené póry; e – póry otevřené na obou koncích [1].	13
Obr. 2: Princip tvrdé šablony [3].	15
Obr. 3: Princip přípravy porézních materiálů měkkým šablonováním [3].	16
Obr. 4: Replikace struktury koloidních krystalů do porézních materiálů [6].	17
Obr. 5: Příprava mezoporézní struktury procesem „dip-coating“ metodou EISA [7].	18
Obr. 6: Princip metody EASA (upraveno dle [8]).	19
Obr. 7: Příprava nanoporézní struktury technikou dealloyingu [9].	20
Obr. 8: Adsorpční izotermy dle IUPAC [10].	21
Obr. 9: Tvary hysterezních smyček (upraveno dle [2]).	22
Obr. 10: Příprava mezoporézního uhlíku metodou tvrdé šablony: A – hexagonální CMK-3; B – kubický CMK-1 [14].	25
Obr. 11: Princip syntézy OMC měkkou šablonou [14].	25
Obr. 12: Struktura CMK-3 (upraveno dle [15]).	26
Obr. 13: Příprava dPC a sPC hierarchického uhlíku [13].	27
Obr. 14: CV detekce arsenu na CoOx/dPC/GCE [13].	28
Obr. 15: Voštinová struktura RVC: (a) 10 ppi; (b) 100 ppi [18].	29
Obr. 16: Analyzátor EcaFlow s průtokovou celou a sloupcem: 1 – pracovní elektroda; 2 – referentní elektroda; 3 – pomocná elektroda; 4 – membrána; 5 – obal; 6 – šroub; 7 – tělo článku; 8 – prostor pro referentní elektrolyt (KCl); V – elektromagnetický ventil; P – peristaltické čerpadlo [19].	31
Obr. 17: Příprava (a) a výsledná struktura (b) Pt nanotrubic (upraveno dle [21]).	32
Obr. 18: a) Amperometrická odezva TiO ₂ -Pt Nafion/GCE a TiO ₂ Nafion/GCE při detekci hydrazinu; b) TiO ₂ -Pt nanovlákná a histogram s rozdělením velikostí nanovláken (upraveno dle [22]).	33
Obr. 19: Mezoporézní film platiny: a) princip výroby; b) výsledná struktura [23].	34
Obr. 20: Chromatografická detekce cukrů na mezoporézní Pt [25].	35
Obr. 21: Morfologie nanostruktur Au: a) pyramidy; b) tyčinky; c) koule (upraveno dle [26]).	36
Obr. 22: Povrch AuNP na GaN elektrodě (upraveno dle [29]).	37
Obr. 23: Povrch AuNP/BDD elektrody (upraveno dle [30]).	37
Obr. 24: Struktura nanovláken AuNP/CNF (upraveno dle [27]).	38

Obr. 25: Amperometrická detekce H_2O_2 na AuNP/GaN elektrodě (upraveno dle [29]).	39
Obr. 26: Stanovení clenbuterolu na elektrodě pomocí DPV (upraveno dle [30]).	39
Obr. 27: Příprava porézního Au filmu [31].	40
Obr. 28: Morfologie nanoporézní Au s hierarchickou povahou struktur (upraveno dle [32]).	41
Obr. 29: SEM obraz 3D pěnové struktury Cu z elektrolytu: (a, b) 0,4 M $CuSO_4$ + 1,5 M H_2SO_4 + 0,1 M CH_3COOH ; (c, d) 0,4 M $CuSO_4$ + 1,5 M H_2SO_4 a (e, f) 0,4 M $CuSO_4$ + 1,5 M H_2SO_4 + 50 mM HCl (upraveno dle [34]).	42
Obr. 30: Princip vodíkové šablony a elektrodepozice Cu pěny na zlaté elektrodě [35].	43
Obr. 31: Princip syntézy Cu mikrokuliček [36].	44
Obr. 32: Květinová struktura Cu (upraveno dle [37]).	44
Obr. 33: Desková struktura: a) prekurzoru $Cu_2(OH)_3(CH_3COO) \cdot H_2O$; b) porézní CuO nanostruktury [38].	45
Obr. 34: Amperometrická detekce NO_2^- na CuO/GCE elektrodě [39].	46
Obr. 35: Struktura materiálu M41S: a) 2D hexagonální MCM-41; b) kubický MCM-48; c) lamelový MCM-50 [40].	47
Obr. 36: Metoda EASA: a) pracovní podmínky; b) syntéza; c) finální elektroda ITO s tenkou vrstvou SiO_2 upevněná na elektrochemickém článku doplněná O-kroužkem s průměrem 10 mm pro vymezení povrchu elektrody [41].	48
Obr. 37: Povrch GCE elektrody pokryté filmem amino-attapulgit- $mSiO_2$ před použitím (c_1) a po 30 minutách použití v roztoku (c_2) (upraveno dle [43]).	49
Obr. 38: DPV stanovení morfinu a kodeinu na Pt/pSi (upraveno dle [45]).	50
Obr. 39: Povrch nanokompozitu Cu/pSi (upraveno dle [46]).	51
Obr. 40: Princip přípravy Pt/OMC [47].	51
Obr. 41: Příprava Pt/PIL/OMC [48].	52
Obr. 42: Porézní Pd/AuNP elektroda (a, b) a její použití k elektrooxidaci ethanolu pomocí CV (c) (upraveno dle [49]).	53
Obr. 43: Příprava nanokompozitu Au/ SiO_2 o průměru nanosfér 100 nm (upraveno dle [50]).	54
Obr. 44: Nanostrukturální slitina Pt/Cu (vlevo) a její použití ke stanovení kyseliny askorbové, dopaminu a kyselina močové (vpravo) (upraveno dle [52]).	55
Obr. 45: Amperometrická detekce ethanolu na porézním filmu PtCu [53].	56
Obr. 46: Příprava Au/OMC/ SiO_2 /GCE k DPV detekci xantinu [54].	57

14. Literatura

- [1] ZDRAVKOV, Borislav, Jiří J. ČERMÁK, Martin ŠEFARA a Josef JANKŮ. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry* [online]. 2007, **5**(2), 385-395 [cit. 2021-03-09]. Dostupné z: DOI: 10.2478/s11532-007-0017-9
- [2] PECHOUŠEK, J. Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. In: *Portál moderní fyziky* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010 [cit. 2021-06-26]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
- [3] WALCARIUS, Alain. Template-directed porous electrodes in electroanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2010, **396**(1), 261-272 [cit. 2021-07-15]. Dostupné z: DOI: 10.1007/s00216-009-3069-1
- [4] RAMIREZ-DEL-SOLAR, M. a E. BLANCO. Porous Thin Films from Sol-Gel. *Submicron Porous Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2017, s. 157-188 [cit. 2021-04-20]. ISBN 978-3-319-53035-2. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-53035-2_6#citeas
- [5] NISTICÒ, R., D. SCALARONE a G. MAGNACCA. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2017, **248**, 18-29 [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.017
- [6] HOA, Marcus, Meihua LU a Yong ZHANG. Preparation of porous materials with ordered hole structure. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, **121**(1-3), 9-23 [cit. 2021-04-15]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.cis.2006.05.029
- [7] WALCARIUS, A. Mesoporous materials and electrochemistry. *Chemical Society Reviews* [online]. 2013, **9**(42), 4098-4140 [cit. 2021-06-03]. Dostupné z: DOI: 10.1039/C2CS35322A
- [8] WALCARIUS, Alain. Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis* [online]. 2015, **27**(6), 1303-1340 [cit. 2021-06-08]. Dostupné z: DOI:10.1002/elan.201400628

- [9] CHUANG, A. a J. ERLEBACHER. Challenges and Opportunities for Integrating Dealloying Methods into Additive Manufacturing. *Materials* [online]. 2020, **13**(17), 3706 [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma13173706>
- [10] ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials* [online]. 2012, **5**(12), 2874-2902 [cit. 2021-06-26]. Dostupné z: [doi:10.3390/ma5122874](https://doi.org/10.3390/ma5122874)
- [11] URBÁNKOVÁ, Radka. *Vývoj metody termoporozimetrie polymerních prášků*. Brno, 2012. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně Fakulta; Fakulta chemická. Ústav chemie materiálu.
- [12] CœURET, F. A flow-through porous electrode patented 100 years ago: the Hulin process. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 1993, **23**, 853–855 [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: DOI: 10.1007/BF00249961
- [13] RODRIGUEZ, R., A. MONCADA, D. ACEVEDO, G. PLANES, M. MIRAS a C. BARBERO. Electroanalysis using modified hierarchical nanoporous carbon materials. *Faraday Discussions* [online]. 2013, **164**, 147-173 [cit. 2021-04-27]. Dostupné z: DOI: 10.1039/c3fd00018d
- [14] WALCARIUS, A. Recent Trends on Electrochemical Sensors Based on Ordered Mesoporous Carbon. *Sensors* [online]. 2017, **17**(8) [cit. 2021-05-12]. Dostupné z: DOI: 10.3390/s17081863
- [15] REGIART, M., J. MAGALLANES, D. BARRERA, J. VILLARROEL-ROCHA, K. SAPAG, J. RABA a F. BERTOLINO. An ordered mesoporous carbon modified electrochemical sensor for solid-phase microextraction and determination of triclosan in environmental samples. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016, **232**, 765-772 [cit. 2021-05-13]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.snb.2016.04.031
- [16] GUO, Z., S. LI, X. LIU, Y. GAO, W. ZHANG a X. DING. Mesoporous carbon-polyaniline electrode: Characterization and application to determination of copper and lead by anodic stripping voltammetry. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2011, **128**(1-2), 238-242 [cit. 2021-05-28]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.001
- [17] WANG, Ying, Mengfei QIAO, Xamxikamar MAMAT, Xun HU a Guangzhi HU. Hierarchically ordered porous nitrogen doped carbon modified a glassy carbon electrode

- for voltammetry detection of quercetin. *Materials Research Bulletin* [online]. 2021, **136** [cit. 2021-05-03]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.111131
- [18] FRIEDRICH, J., C. PONCE-DE-LEÓN, G. READE a F. WALSH. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2004, **264**, 203-217 [cit. 2021-04-27]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.07.019
- [19] CACHO, F., J. MASAC, R. ZAKHAR a E. BEINROHR. Indirect electrochemical determination of sulfates in mineral water by a flow-through system. *Talanta* [online]. 2020, **207** [cit. 2021-05-13]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.talanta.2019.120281
- [20] KLOKE, A., F. STETTEN, R. ZENGERLE a S. KERZENMACHER. Strategies for the Fabrication of Porous Platinum Electrodes. *Advanced Materials* [online]. 2011, **23**(43), 4976-5008 [cit. 2021-06-15]. Dostupné z: DOI: 10.1002/adma.201102182
- [21] KIJIMA, T., T. YOSHIMURA, M. UOTA, T. IKEDA, D. FUJIKAWA, S. MOURI a S. UOYAMA. Noble-Metal Nanotubes (Pt, Pd, Ag) from Lyotropic Mixed-Surfactant Liquid-Crystal Templates. *Angewandte Chemie* [online]. 2004, **116**(2), 230-234 [cit. 2021-06-10]. Dostupné z: DOI: 10.1002/ange.200352630
- [22] DING, Y., Y. WANG, I. ZHANG, H. ZHANG, Ch. LI a Y. LEI. Preparation of TiO₂-Pt hybrid nanofibers and their application for sensitive hydrazine detection. *Nanoscale* [online]. 2011, (3), 1149-1157 [cit. 2021-06-17]. Dostupné z: DOI: 10.1039/c0nr00773k
- [23] EVANS, S., J. ELLIOTT, L. ANDREWS, P. BARTLETT, P. DOYLE a G. DENUALT. Detection of Hydrogen Peroxide at Mesoporous Platinum Microelectrodes. *Analytical chemistry* [online]. 2002, **74**(6), 1322-1326 [cit. 2021-06-17]. Dostupné z: DOI: 10.1021/ac011052p
- [24] ELLIOTT, J., G. ATTARD, P. BARTLETT, N. COLEMAN, D. MERCKEL a J. OWEN. Nanostructured Platinum (HI-ePt) Films: Effects of Electrodeposition Conditions on Film Properties. *Chemistry of Materials* [online]. 1999, **11**(12), 3602-3609 [cit. 2021-06-17]. Dostupné z: DOI: 10.1021/cm991077t
- [25] HAN, J., H. CHOI, S. PARK, T. CHUNG a W. LEE. Mesoporous Platinum Electrodes for Amperometric Determination of Sugars with Anion Exchange Chromatography. *Analytical Sciences* [online]. 2010, **26**(9), 995-1000 [cit. 2021-06-18]. Dostupné z: DOI: 10.2116 / analsci.26.995

- [26] TIAN, Y., H. LIU, G. ZHAO a T. TATSUMA. Shape-Controlled Electrodeposition of Gold Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(46), 23478-23481 [cit. 2021-06-14]. Dostupné z: DOI: 10.1021/jp065292q
- [27] ZHANG, B., J. CHEN, H. ZHU, T. YANG, M. ZOU, M. ZHANG a M. DU. Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions. *Electrochimica Acta* [online]. 2016, **196**, 422-430 [cit. 2021-06-14]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.163
- [28] LAFFONT, L., T. HEZARD, P. GROS, L. HEIMBÜRGER, J. SONKE, P. BEHRA a D. EVRARD. Mercury(II) trace detection by a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode using square-wave anodic stripping voltammetry including a chloride desorption step. *Talanta* [online]. 2015, **141**, 26-32 [cit. 2021-06-15]. Dostupné z: DOI: 10.1016 / j.talanta.2015.03.036
- [29] ZHANG, M., X. CHEN a G. PAN. Electrosynthesis of gold nanoparticles/porous GaN electrode for non-enzymatic hydrogen peroxide detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2017, **240**, 142-147 [cit. 2021-07-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.124>
- [30] MA, Z., Q. WANG, N. GAO a H. LI. Electrochemical detection of clenbuterol with gold-nanoparticles-modified porous boron-doped diamond electrode. *Microchemical Journal* [online]. 2020, **157**, 104911 [cit. 2021-07-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104911>
- [31] LU, Y., Q. WANG, J. SUN a J. SHEN. Selective Dissolution of the Silver Component in Colloidal Au and Ag Multilayers: A Facile Way to Prepare Nanoporous Gold Film Materials. *Lagmuir* [online]. 2005, **21**(11), 5179-5184 [cit. 2021-06-13]. Dostupné z: DOI: 10.1021/la0500878
- [32] MORAG, A., T. GOLUB, J. BECKER a R. JELINEK. High surface area electrodes by template-free self-assembled hierarchical porous gold architecture. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2016, **472**, 84-89 [cit. 2021-07-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.03.035>
- [33] QUI, H., L. LU, L. XUE a X. HUANG. Facile electrochemical preparation of three-dimensional porous Cu films by potential perturbation. *Electrochimica Acta* [online]. 2010, **55**(20), 6081-6087 [cit. 2021-06-05]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.069

- [34] SHIN, H. a M. LIU. Copper Foam Structures with Highly Porous Nanostructured Walls. *Chemistry of Materials* [online]. 2004, **16**(25), 5460-5464 [cit. 2021-06-05]. Dostupné z: DOI:10.1021/cm048887b
- [35] JUSKA, V., A. WALCARIUS a M. PEMBLE. Cu Nanodendrite Foams on Integrated Band Array Electrodes for the Nonenzymatic Detection of Glucose. *ACS Applied Nano Materials* [online]. 2019, **2**(9), 5878-5889 [cit. 2021-06-07]. Dostupné z: DOI: 10.1021/acsanm.9b01325
- [36] ZHANG, Y., P. ZHU, L. CHEN et al. Hierarchical architectures of monodisperse porous Cu microspheres: synthesis, growth mechanism, high-efficiency and recyclable catalytic performance. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2014, **2**(30), 11966-11973 [cit. 2021-06-05]. Dostupné z: DOI: 10.1039 / C4TA01920B
- [37] LIU, H., X. LU, D. XIAO, M. ZHOU, D. XU, L. SUN a Y. SONG. Hierarchical Cu–Co–Ni nanostructures electrodeposited on carbon nanofiber modified glassy carbon electrode: application to glucose detection. *Analytical Methods* [online]. 2013, **5**(22), 6360-6367 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C3AY41170B>
- [38] GANGA, B. a P. SANTHOSH. Facile synthesis of porous copper oxide nanostructure using copper hydroxide acetate precursor. *Materials Letters* [online]. 2015, **138**, 113-115 [cit. 2021-06-07]. Dostupné z: DOI 10.1016/j.matlet.2014.09.116
- [39] ZHANG, L., Z. YUAN, X. ZHANG a L. YANG. Facile synthesis of flower like copper oxide and their application to hydrogen peroxide and nitrite sensing. *Chemistry Central Journal* [online]. 2011, **5**(1) [cit. 2021-06-16]. Dostupné z: DOI: 10.1186 / 1752-153X-5-75
- [40] HOFFMANN, F., M. CORNELIUS, J. MORELL a M. FRÖBA. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2006, **45**(20), 3216-3251 [cit. 2021-05-25]. Dostupné z: DOI: 10.1002/anie.200503075
- [41] KARMAN, Cheryl. *Electrochemically assisted generation of oriented and nanostructured silica-based thin films : functionalization via click chemistry, characterization and applications*. Villers-lès-Nancy, 2017. Diploma thesis. Université de Lorraine.

- [42] YAN, F., X. MA, Q. JIN, Y. TONG, H. TANG, X. LIN a J. LIU. Phenylboronic acid-functionalized vertically ordered mesoporous silica films for selective electrochemical determination of fluoride ion in tap water. *Microchimica Acta* [online]. 2020, **187**, 470 [cit. 2021-06-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04422-4>
- [43] JIOKENG, S., I. TONLE a A. WALCARIUS. Amino-attapulgit/mesoporous silica composite films generated by electro-assisted self-assembly for the voltammetric determination of diclofenac. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2019, **287**, 296-305 [cit. 2021-05-25]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.snb.2019.02.038
- [44] NASIR, T., G. HERZOG, M. HÉBRANT, Ch. DESPAS, L. LIU a A. WALCARIUS. Mesoporous Silica Thin Films for Improved Electrochemical Detection of Paraquat. *ACS Sensors* [online]. 2018, **3**(2), 484-493 [cit. 2021-05-25]. Dostupné z: DOI:10.1021/acssensors.7b00920
- [45] ENSAFI, A., M. ABARGHOUI a B. REZAEI. Simultaneous determination of morphine and codeine using Pt nanoparticles supported on porous silicon flour modified ionic liquid carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **219**, 1-9 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.010>
- [46] ENSAFI, A., M. ABARGHOUI a B. REZAEI. Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, **196**, 398-405 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.028>
- [47] BO, X., J. NDAMANISHA, J. BAI a L. GUO. Nonenzymatic amperometric sensor of hydrogen peroxide and glucose based on Pt nanoparticles/ordered mesoporous carbon nanocomposite. *Talanta* [online]. 2010, **82**(1), 85-91 [cit. 2021-06-22]. Dostupné z: DOI: 10.1016 / j.talanta.2010.03.063
- [48] BO, X., J. BAI, B. QI a L. GUO. Ultra-fine Pt nanoparticles supported on ionic liquid polymer-functionalized ordered mesoporous carbons for nonenzymatic hydrogen peroxide detection. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2011, **28**(1), 77-83 [cit. 2021-06-23]. Dostupné z: DOI: 10.1016 / j.bios.2011.07.00
- [49] OH, S., R. SELVARAJ a Y. KIM. Synthesis of paper-based porous gold electrode for electrocatalytic oxidation of ethanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, **26**, 95-99 [cit. 2021-07-14]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.019>

- [50] IMMANUEL, S., T. APARNA a R. SIVASUBRAMANIAN. A facile preparation of Au—SiO₂ nanocomposite for simultaneous electrochemical detection of dopamine and uric acid. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2019, **14**, 82-91 [cit. 2021-06-24]. Dostupné z: DOI: 10.1016 / j.surfin.2018.11.010
- [51] LI, N., H. ZHOU, G. ZHAO et al. Au (111)-like electrode in highly ordered SiO₂-cavity: a novel nonenzymatic amperometric detection of glucose. *Journal of the Iranian Chemical Society* [online]. 2021, **18**(7), 1667-1675 [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: DOI: 10.1007/s13738-020-02139-y
- [52] ZHAO, D., D. FAN, J. WANG a C. XU. Hierarchical nanoporous platinum-copper alloy for simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *Microchimica Acta* [online]. 2015, **182**(7-8), 1345-1352 [cit. 2021-06-23]. Dostupné z: DOI: 10.1007 / s00604-015-1450-7
- [53] XU, F., L. YANG, F. ZHAO a B. ZENG. Electrochemical Preparation of Porous PtCu Alloy on an Ionic Liquid Functionalized Graphene Film for the Electrocatalytic Oxidation and Amperometric Detection of Ethanol. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2016, **11**(2), 1111-1120 [cit. 2021-06-23]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol11/110201111.pdf>
- [54] WANG, Y., H. ZHAO, H. SONG, J. DONG a J. XU. Monodispersed gold nanoparticles entrapped in ordered mesoporous carbon/silica nanocomposites as xanthine oxidase mimic for electrochemical sensing of xanthine. *Microchimica Acta* [online]. 2020, **187**, 543 [cit. 2021-06-25]. Dostupné z: DOI: 10.1007/s00604-020-04494-2