

# **Průtočné elektrochemické senzory environmentálních polutantů na bázi elektrod modifikovaných nanomateriály**

Josef Šťastný

---

Bakalářská práce  
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Josef Šťastný**  
Osobní číslo: **T18888**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Průtočné elektrochemické senzory environmentálních polutantů na bázi elektrod modifikovaných nanomateriály**

### Zásady pro vypracování

- 1) Literární rešerše na zadané téma.
- 2) Příprava a testování nanomateriálů, jejich aplikace na elektrody.
- 3) testování senzoričkových vlastností připravených elektrod modifikovaných v nanoškále.
- 4) Vyhodnocení výsledků a jejich prezentace ve formě BP.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

**Seznam doporučené literatury:**

- [1] SARODE, Shruti et al., 2019. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. International Journal of Biological Molecules. ScienceDirect, 121, 1086-1100.
- [2] MADURAIVEERAN, Govindhan and JIN, Wei, 2017. Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications. Trends in Environmental Analytical Chemistry. ScienceDirect, 13, 10-23.
- [3] SQUISSATO, André Luiz et al., 2020. An Overview of Recent Electroanalytical Applications Utilizing Screen-Printed Electrodes Within Flow Systems. ChemElectroChem. ScienceDirect, Article in press, DOI: 10.1002/celec.202000175.
- [4] Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.**  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 12. února 2021

## PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## ABSTRAKT

Nanomateriály na bázi grafenu jsou v různých formách využívány pro zlepšení citlivosti elektrochemické detekce. Mohou tedy být uplatněny při detekci některých environmentálních polutantů, například těžkých kovů. V této práci byly připravovány nanomateriály na bázi grafenu (GO) modifikovaného olovnatými kationty (*GO\_Pb*), a to hned několika způsoby. Jednak byly olovnaté kationty s GO inkubovány v mikrozkušnicích a vzniklá disperze *GO\_Pb* byla separována centrifugací, dále byla testována aplikace směsi GO a  $Pb^{2+}$  přímo na elektrodu s následnou termální redukcí a také byla testována solvotermální redukce *GO\_Pb* při teplotě 120 °C. Připravené materiály byly použity pro modifikaci elektrod, u kterých byla testována elektrochemická odezva v přítomnosti olova v elektrolytu. Materiály připravené za využití centrifugace nevykazovaly za daných podmínek žádnou elektrochemickou odezvu u měření ve stacionární cele při detekci olovnatých kationtů. Termálně redukováné nanomateriály vykazovaly jistou stabilitu při měření, solvotermálně redukováné materiály se prokázaly pro tato měření jako nevhodné vzhledem k jejich nízké stabilitě. Samotné srovnání materiálu *GO\_Pb* a *GO\_Blank* (materiál bez olovnatých kationtů – pro porovnání) sice neukázalo přílišný vliv takového „ion-imprintingu“, přesto modifikace tištěných elektrod (SPE) těmito materiály při využití elektrochemického průtočného systému vykazovala až dvojnásobnou výslednou elektrochemickou odezvu (v porovnání s nemodifikovanou SPE) v roztoku s obsahem 1 mg/l  $Pb^{2+}$ . Hlavním výsledkem je tedy ověření vhodnosti tištěných elektrod modifikovaných deriváty GO pro detekci kovů v průtočném systému, což bude dále využito pro další experimenty.

Klíčová slova: grafen oxid, termální redukce, průtočný senzor

## ABSTRACT

Graphene oxide-based nanomaterials are used in various forms to improve electrochemical detection. Thus, they can be used in the detection of certain environmental pollutants, such as heavy metals. In this thesis, nanomaterials based on graphene oxide (GO) modified with lead cations (*GO\_Pb*) were prepared in several ways. Firstly, lead cations with GO were incubated in microtubes and the resulting *GO\_Pb* dispersion was separated by centrifugation. Then, the application of GO and  $Pb^{2+}$  mixture directly on the electrode followed by thermal reduction was also tested, and so was a mixture reduced by solvothermal reduction of *GO\_Pb* at 120 °C. The prepared materials were used as a modifier for electrodes, which were tested for electrochemical response in the presence of lead-containing electrolyte. Materials prepared using centrifugation did not show any electrochemical response at all when measured in a stationary cell while trying to detect lead ions under given conditions. Thermally reduced nanomaterials were stable during measurement, while solvothermally reduced materials proved to be unsuitable for this type of measurement due to their low stability. The comparison of *GO\_Pb* and *GO\_Blank* (the material without lead cations) did not show an effect of „ion-imprinting“, nevertheless modification of screen-printed electrodes (SPE) with these materials using electrochemical flow-through system showed up to twice as high electrochemical response (compared to SPE without modification) in 1 mg/L  $Pb^{2+}$ . The main result of this thesis is verification of the suitability of screen-printed electrodes modified with GO-based materials for voltametric detection of metals in flow-through system, which will be further investigated in future experiments.

Keywords: graphene oxide, thermal reduction, flow-through sensor

Tímto chci poděkovat panu Ing. Jaroslavu Filipovi, Ph.D. za ochotu, čas a cenné rady, které mi při zpracování této práce poskytnul. Velké poděkování patří také mé rodině a přátelům za trpělivost a podporu při studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 NANOMATERIÁLY V ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORECH</b> .....	<b>12</b>
1.1 GRAFEN.....	14
1.2 GRAFEN OXID .....	15
1.2.1 Metody přípravy grafen oxidu .....	15
1.3 REDUKOVANÝ GRAFEN OXID .....	16
1.3.1 Termální redukce GO .....	16
1.3.2 Chemická redukce GO .....	18
1.3.3 Elektrochemická redukce GO .....	18
1.4 INTEGRACE NANOMATERIÁLŮ A TĚŽKÝCH KOVŮ .....	19
1.4.1 Ion-imprintované nanomateriály .....	20
<b>2 ELEKTROCHEMICKÉ PRŮTOČNÉ SENZORY</b> .....	<b>22</b>
2.1 SROVNÁNÍ PRŮTOČNÝCH A STACIONÁRNÍCH ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORŮ .....	22
2.2 VYUŽITÍ PRŮTOČNÝCH SENZORŮ K DETEKCI TĚŽKÝCH KOVŮ.....	22
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>24</b>
<b>3 CÍLE PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, INSTRUMENTACE</b> .....	<b>26</b>
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	26
4.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ, ELEKTRODY .....	26
<b>5 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ A MATERIÁLU</b> .....	<b>27</b>
5.1 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ .....	27
5.2 PŘÍPRAVA NANOMATERIÁLŮ .....	27
5.2.1 Příprava disperzí grafen oxidu .....	27
5.2.2 Příprava nanomateriálů separovaných centrifugací .....	28
5.2.3 Příprava nanomateriálů bez užití centrifugace .....	28
5.2.4 Parametry používaných elektrochemických metod.....	29
<b>6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE</b> .....	<b>30</b>
6.1 ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ S NANOMATERIÁLY ODDĚLENÝMI CENTRIFUGACÍ.....	30
6.1.1 Modifikace elektrod, průběh měření .....	30
6.1.2 Výsledky měření .....	30
6.2 MĚŘENÍ S NANOMATERIÁLY BEZ CENTRIFUGACE, VOLBA TEPLoty TERMÁLNÍ REDUKCE.....	31
6.2.1 Modifikace elektrod .....	32
6.2.2 Termální redukce .....	32



6.2.3	Měření v elektrochemickém průtočném systému .....	32
6.2.4	Výsledky měření .....	34
6.3	MĚŘENÍ S NANOMATERIÁLY BEZ CENTRIFUGACE, SROVNÁNÍ MATERIÁLŮ .....	35
6.3.1	Vliv doby průtoku .....	35
6.3.2	Vliv typu redukce .....	37
6.3.3	Stabilita a reprodukovatelnost připravených elektrod.....	38
6.3.4	Porovnání s nemodifikovanou elektrodou .....	41
6.3.5	Charakterizace materiálu pomocí FTIR .....	41
6.3.6	Charakterizace materiálu pomocí SEM .....	43
<b>ZÁVĚR .....</b>		<b>46</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>48</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>		<b>54</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>55</b>

## ÚVOD

Znečištění těžkými kovy je v současné době stále velmi důležitým tématem. Těžké kovy jsou přirozenou součástí životního prostředí, ovšem vlivem antropogenní činnosti vystupují z přirozených geologických a chemických cyklů – děje se tak například při průmyslové činnosti. Těžké kovy mají schopnost se sorbovat na půdní částice, nemalý význam hrají i při kontaminaci vod.

Elektrochemické metody nacházejí uplatnění jak při detekci, tak při odstraňování těžkých kovů ze životního prostředí. Tato práce se zabývá právě možnostmi elektrochemické detekce těžkých kovů za využití modifikace elektrod pomocí nanomateriálů.

Teoretická část práce je rozdělena do dvou hlavních kapitol. V první kapitole se čtenář může seznámit s oborem nanomateriálů, blíže jsou popsány především nanomateriály na bázi uhlíku – grafen, grafen oxid a možnosti jejich přípravy a aplikace. Další část první kapitoly se zaměřuje na dosud známé možnosti redukce grafen oxidu a na interakci nanomateriálů a iontů kovů (s důrazem na těžké kovy). Druhá kapitola teoretické části seznámí čtenáře s elektrochemickými průtočnými senzory, jejich výhodami nad senzory stacionárními a také možnostmi jejich využití v environmentální praxi.

Praktická část této práce je zaměřena na přípravu několika druhů nanomateriálů na bázi grafen oxidu. Je zde testován jejich vliv na elektrochemickou odezvu při detekci olovnatých kationtů ve vodných matricích, a to při aplikaci na povrch elektrod. Experimenty se opírají o teoretické poznatky o termální redukci grafen oxidu a měření je prováděno jak v průtočných, tak pro porovnání i ve stacionárních elektrochemických celách.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

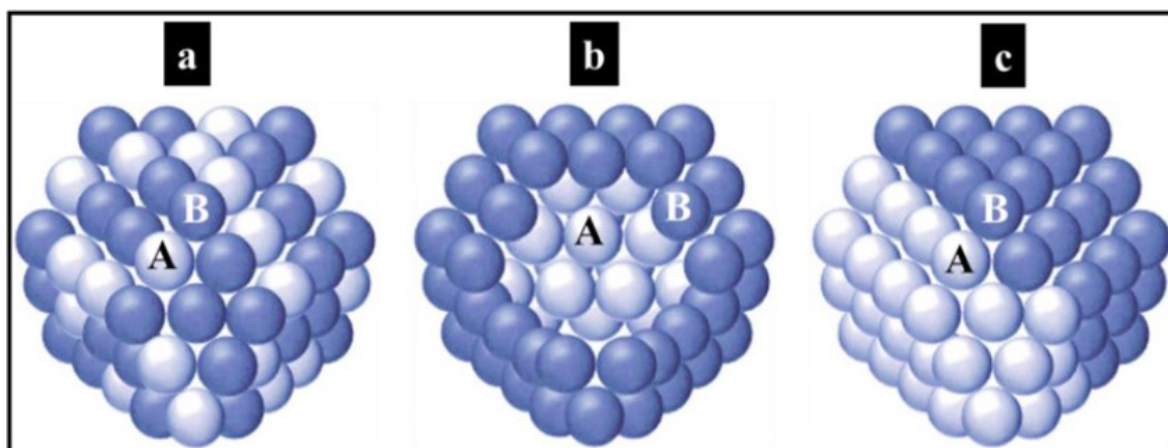
## 1 NANOMATERIÁLY V ELEKTROCHEMICKÝCH SENZORECH

Evropská komise definuje pojem nanomateriál jako „*přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1–100 nm*“ [1].

Nanotechnologie se zabývají přípravou nanostruktur (nebo manipulací s nimi) a jsou v současnosti považovány za významný obor, neboť se od nich očekává přínos v širokém spektru oblastí – například v komunikačních technologiích, při vývoji léčiv, dekontaminaci vod atd.

Struktura nanomateriálů samotných může být tvořena jedním nebo více druhy atomů (či molekul). Existuje několik možností, jak nanomateriály klasifikovat: jednou z nich je klasifikace podle rozměrnosti. Dle této klasifikace rozlišujeme 0D nanomateriály (s nulovou rozměrností) – do této skupiny patří nanočástice. Mezi 1D nanomateriály (jeden z rozměrů výrazně převyšuje 100 nm) patří například nanotrubičky a nanovlákna. Nanofilmy, nanovrstvy a velmi tenké struktury (např. grafen) spadají do kategorie 2D nanomateriálů. 3D nanomateriály zastupují některé přírodní materiály (oxidy kovů), ale také fullereny a kvantové tečky [2].

Z chemického hlediska nemusí být nanomateriál tvořen jedním typem atomů. Uspořádání těchto druhů atomů ve struktuře hraje velkou roli ve výsledných vlastnostech daného materiálu.



Obrázek 1: Schéma binárních nanočástic: smíšená struktura (a), zapouzdřená struktura (b), dvouvrstvá struktura (c) prvků A, B [3]

Existují tři hlavní typy chemického uspořádání nanomateriálů tvořených dvěma druhy atomů – smíšené, zapouzdřené a dvouvrstvé uspořádání, jejichž schéma je znázorněno na Obrázku 1. Studium tvaru a složení nanomateriálů má velký význam, neboť struktura a tvar nanomateriálů mají zásadní vliv na výsledné chemické, fyzikální, optické, elektrické a mnohé další vlastnosti. Současná znalost široké diverzity nanomateriálů tím pádem poskytuje nové možnosti jejich užití v mnoha odvětvích [3].

Jedněmi z velmi často využívaných materiálů pro elektrochemickou detekci jsou nanomateriály na bázi uhlíku. Velkou výhodou elektrod modifikovaných nanomateriály je zvětšení aktivní plochy pracovní elektrody – roste počet elektrodoých reakcí a zvyšuje se tím citlivost a selektivita elektrochemické metody. Dalším důvodem použití nanomateriálů pro modifikaci elektrod je též možnost jejich využití k adsorpci kovů [4].

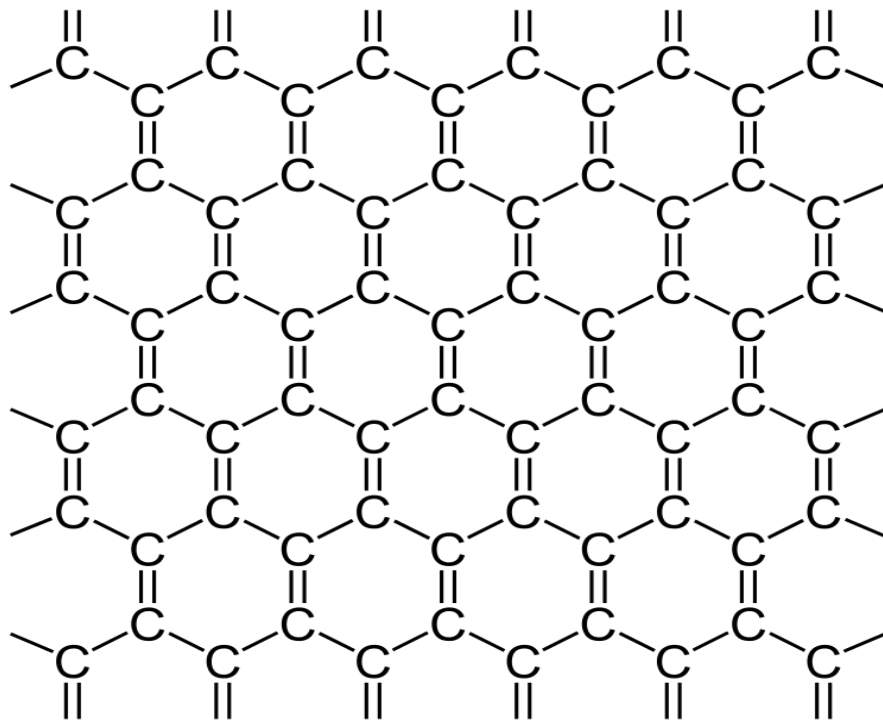
Příkladem využití nanomateriálů pro elektrochemickou detekci je diplomová práce Navrátilové [5], ve které byla popsána příprava elektrochemických senzorů na principu ion-imprintovaného materiálu grafen/ $\text{Pb}^{2+}$ , se kterým byla prováděna elektrochemická detekce  $\text{Pb}^{2+}$  iontů. Byl zjištěn pozitivní vliv na selektivitu kovů při stanovení a byla sledována také jednoznačná odezva při detekci olovnatých kationtů v potravinách. Výsledná citlivost stanovení ovšem nebyla příliš vysoká.

Elektrochemická detekce v souvislosti s nanomateriály není omezena jen na detekci kovů. Filip a kol. ve svém článku [6] testují a popisují přípravu nanočástic stříbra na povrchu grafen oxidu (*GO-Ag*) bez pomoci přidaných běžně používaných redukčních činidel. Vzniklý materiál byl testován na elektrochemickou detekci chloridů, kde byl zjištěn detekční limit 79  $\mu\text{M}$  pro chloridové anionty. Vzhledem k levné a časově nenáročné přípravě materiálu *GO-Ag* je zde zmíněno, že tento způsob elektrochemické detekce by mohl být dále uplatněn jako nenáročná a cenově dostupná alternativa při vývoji environmentálních senzorů nebo biosenzorů.

## 1.1 Grafen

Grafen je struktura složená z  $sp^2$  hybridizovaných atomů uhlíku, které jsou uspořádány v jedné rovině, toto uspořádání utváří jakousi 2D nano-destičku [7]. Model struktury grafenu je znázorněn na Obrázku 2.

Zejména v posledních letech se mnohé výzkumy zaměřují právě na grafen, neboť se jedná o nanomateriál (nejen elektrochemicky) zajímavých vlastností. Mezi ně patří vysoká tepelná vodivost, vysoká elektronová mobilita a velký povrch ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [8].



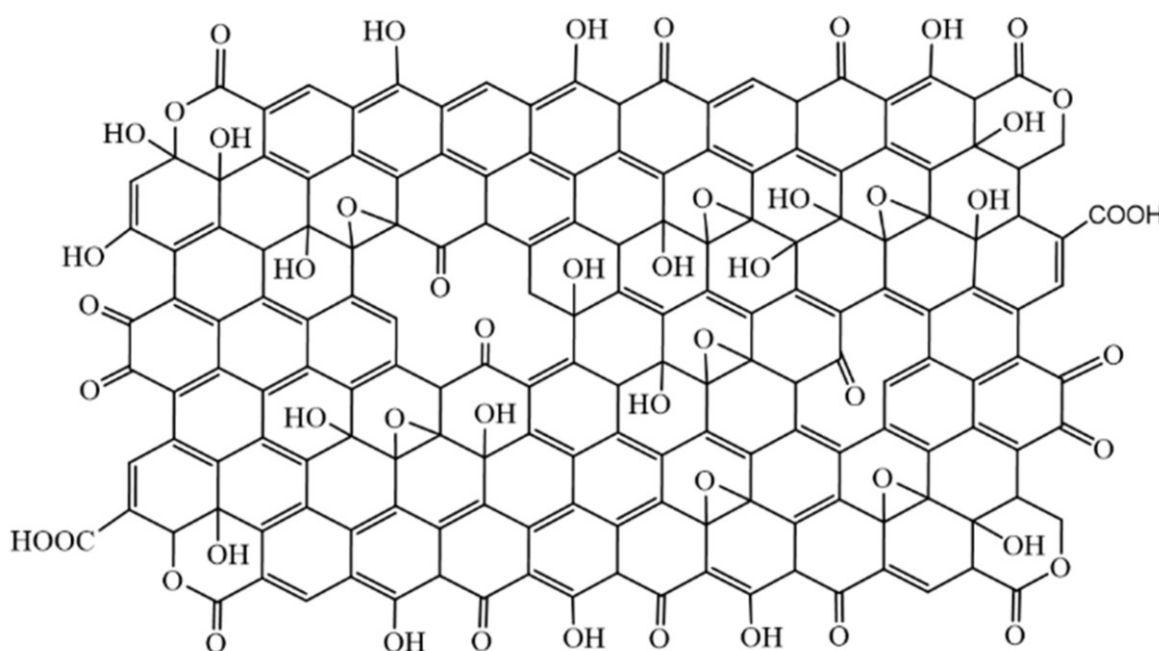
Obrázek 2: Chemická struktura grafenu [9]

Pro elektrochemickou detekci se kromě grafenu využívá i grafen oxid (GO) a jeho redukovaná forma – redukovaný grafen oxid (rGO) [10].

## 1.2 Grafen oxid

Na rozdíl od grafenu má grafen oxid ve své struktuře navázán kyslík. Ten je přítomen ve formě hydroxylových, epoxidových či karboxylových skupin, které vyčnívají nad rovinu molekuly (Obrázek 3). Stejně jako u grafenu jsou uhlíky, které se neúčastní vazby s kyslíkem, v  $sp^2$  hybridizaci.

Distribuce funkčních skupin v molekule grafen oxidu je proměnlivá, záleží především na zvolené metodě a době přípravy samotného grafen oxidu. Oba tyto faktory mají vliv na výsledný poměr  $sp^2/sp^3$  hybridizovaných atomů uhlíku v molekule [11].



Obrázek 3: Projekce jedné z možných struktur grafen oxidu [12]

Velkou výhodou grafen oxidu oproti grafenu je schopnost velmi ochotně vytvářet disperze ve vodném prostředí. Nevýhodou je nižší elektronová mobilita (a tím i vodivost), kterou narušuje právě přítomnost funkčních skupin [10].

### 1.2.1 Metody přípravy grafen oxidu

Starší metodu přípravy grafen oxidu poprvé popsal B. C. Brodie v roce 1859 při studiu struktury grafitu. Jednou z prováděných reakcí byla reakce grafitu s chlorečnanem draselným ( $KClO_3$ ) a bezvodou kyselinou dusičnou ( $HNO_3$ ). Tuto reakci po necelých 40 letech zdokonalil L. Staudenmaier tak, že chloristan draselný byl přidáván v průběhu reakce

postupně v alikvótních dávkách a kyselost reakční směsi byla udržována pomocí koncentrované kyseliny sírové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [13, 14].

Novou metodu přípravy grafen oxidu představil v roce 1957 W. S. Hummers. Výchozí složkou reakce je opět grafit, který je oxidován pomocí koncentrované kyseliny sírové, dusičnanu sodného ( $\text{NaNO}_3$ ) a manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ). Reakce byla konkretizována později – bylo zjištěno, že funkce  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  slouží v reakci ke zformování oxidu manganitého ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), který hraje hlavní roli při oxidaci grafitu.

Oproti Brodieho metodě je Hummersova metoda přípravy grafen oxidu méně časově náročná (celkový proces trvá asi 2 hodiny) a poskytuje produkt s vyšším počtem oxidovaných uhlíků [15].

### 1.3 Redukovaný grafen oxid

Jak již bylo zmíněno výše, pro své zajímavé vlastnosti je grafen stále více využíván v poměrně širokém spektru – v superkondenzátorech, biosenzorech, dotykových panelech, ve fotovoltaiice apod. [16]. Je proto velmi důležité najít co nejefektivnější a pochopitelně i nejlevnější cestu k přípravě tohoto materiálu. Jednou z nejdostupnějších možností je redukce grafen oxidu (GO) na redukovaný grafen oxid (rGO). Do dnešní doby bylo popsáno mnoho různých postupů, které se liší jednak provedením, a jednak výsledným produktem. Vzniklý redukovaný grafen oxid má totiž při různých postupech jiný poměr C:O (uhlíku ke kyslíku). Čím vyšší je tento poměr, tím vyšší mírou proběhla redukce materiálu. Poměr C:O nabývá běžně u grafen oxidu hodnot 2:1–4:1, u redukovaného grafen oxidu je tento poměr u mnohých metod asi 12:1 [10]. Gao a kol. [17] se však ve svém článku zmiňují i o relativně vysokých poměrech, jako například 246:1.

#### 1.3.1 Termální redukce GO

Jednou z prvně používaných možností redukce GO je vysokoteplotní redukce, která je typická rychlým zahříváním materiálu až do teploty okolo  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . U této metody byla popsána nejen redukce kyslíkových funkčních skupin, ale také dosažení dokonalejší exfoliace (odloučení) jednotlivých vrstev grafenu. Proces spočívá v tom, že při rapidním zahřívání složky vznikají rychle expandující plyny oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ) a oxidu uhelnatého (CO), které odloučí jednotlivé vrstvy od sebe. Funkční skupiny se z materiálu při redukci odlučují ve formě zmíněných plynů ( $\text{CO}_2$ , CO). Nevýhodami této metody je



energetická náročnost a velký úbytek materiálu při redukci – hmotnostní ztráta může činit až 30 % [18].

Mezi další později popsané metody redukce spadají redukce nízkoteplotní, kde se teplota pro samotnou redukci pohybuje ve většině případů v mezích 100–350 °C. Wei a kol. [19] popisují průběh redukce, která proběhla úspěšně už při 200 °C při vysokém vakuu. Produktem je značně exfoliovaný, redukovaný grafen oxid. Částečně zde byly testovány i jeho elektrochemické vlastnosti – byly změřeny relativně vysoké hodnoty specifické kapacitance (okolo 270 F/g při rychlosti skenu 10 mV/s). Zhao a kol. [20] popsali a porovnali právě hodnoty specifických kapacitancí u redukovaného grafen oxidu při různých teplotách redukce (200–900 °C). Nejvyšší hodnota byla změřena u materiálu redukovaného za 200 °C. Shen a kol. [21] blíže popsali termodynamické procesy probíhající při termální redukci grafen oxidu připraveného Hummersovou metodou. Bylo zde zjištěno, že do teploty 160 °C probíhá u materiálu pouze desorpce vody a v rozmezí 160–210 °C dochází k samotné redukci funkčních skupin. Při zahřívání materiálu nad 300 °C už byl pozorován výraznější hmotnostní úbytek materiálu zapříčiněný jeho degradací.

Speciálním případem termálních redukcí jsou redukce solvotermální. Na rozdíl od výše uvedené termální redukce se solvotermální redukce provádí v koloidním roztoku GO. Reakce probíhá v uzavřené nádobě, aby bylo možno dosažení daleko vyšších teplot, než je teplota varu samotného rozpouštědla. Vysoký tlak vzniklý zahřátím systému v uzavřeném prostoru umožní průběh redukce. Pro solvotermální redukce bylo popsáno použití organických rozpouštědel, ovšem byla popsána také možnost použití vody jako rozpouštědla [10]. Úspěšně byl popsán vznik velmi stabilní koloidní disperze rGO při redukci GO v N-methyl-2-pyrrolidonu. Kvalita vzniklého materiálu zde byla zjišťována pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM), snímky z obou mikroskopů jednoznačně dokazují výskyt jednovrstvého rGO v disperzi [22].

Významných poznatků o solvotermální redukci ve vodném prostředí (též hydrotermální redukce) dosáhla studie [23], která zmiňuje některé výhody hydrotermální redukce oproti redukcím v organických rozpouštědlech, nebo redukcím užívajících toxických redukčních činidel jako je hydrazin. Tato redukce byla prováděna za zvýšeného tlaku za různých teplot od 120 °C do 180 °C. Materiál získaný za teplot 120-150 °C vykazoval optické vlastnosti blízké neredukovanému GO, za teplot 150-180 °C byl již získáván redukovaný grafen oxid. Mimo samotnou redukci byl v této práci popsán vliv pH na vlastnostech disperze po redukci. Redukce v zásaditých podmínkách (pH = 11)

poskytovala stabilní koloidní roztok, naopak při redukci za kyselých podmínek ( $\text{pH} = 3$ ) došlo k velmi silné agregaci materiálu. Takto vzniklý agregát již nebylo možné dispergovat ani v koncentrovaném amoniaku.

Li a kol. ve svém článku [24] popisují aplikaci hydrotermálně aktivovaného GO. Proces byl prováděn při  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 10 hodin. Autoři popisují u takto ošetřeného materiálu významné zlepšení elektrických vlastností a uvádějí možnost aplikace takového materiálu v superkondenzátorech.

### 1.3.2 Chemická redukce GO

Jednou z levnějších cest produkce rGO je chemická redukce. Většina redukčních procesů tohoto materiálu se provádí buď za laboratorní, nebo za mírně zvýšené teploty. Nejčastěji používaným chemickým redukčním činidlem pro tuto reakci je hydrazin, s jeho použitím je možno získat rGO s poměrem C:O asi 10:1-12:1.

Byly uvažovány i jiné možnosti chemické redukce, například užití tetrahydridoboritanu sodného ( $\text{NaBH}_4$ ), což je velmi silné redukční činidlo. Problém v užití tohoto činidla tkví v nemožnosti průběhu reakce ve vodném prostředí, neboť  $\text{NaBH}_4$  reaguje s vodou. Další nevýhodou je, že se tímto činidlem významně redukuje pouze C=O skupiny v molekule GO, u epoxidových a karboxylových funkčních skupin není redukce tolik efektivní, alkoholové skupiny nejsou redukovány vůbec.

S úspěchem byly testovány i jiná redukční činidla, jako je kyselina askorbová (vitamin C), kde se podařilo získat produkt s poměrem C:O cca 12,5:1, navíc nebyla pozorována agregace materiálu po redukci. Velký význam má též redukce za použití kyseliny jodovodíkové (HI), kde byl popsán zisk produktu s poměrem C:O 15:1 a nejvyšší měrnou vodivostí z výše uvedených metod ( $300\text{ S/cm}$ ) [10].

Velkou výhodou chemické redukce GO je cenová dostupnost, ovšem problémem je použití toxických redukčních činidel, kterým se lze při jiných metodách redukce vyhnout.

### 1.3.3 Elektrochemická redukce GO

Elektrochemická redukce využívá elektrodové reakce pro redukci grafen oxidu. Je možno ji provést v elektrochemické cele ve vodném roztoku pufru. Tato metoda nevyžaduje žádné přídavné reakční složky a může být provedena i za laboratorních podmínek. GO je redukován ve formě tenkého filmu, k redukci dochází při aplikaci záporného potenciálu. Ramesha a Sampath [25] zjistili za použití cyklické voltametrie od 0 do  $-1\text{ V}$  (při použití

kalomelové referenční elektrody) v roztoku 0,1 M  $\text{KNO}_3$ , že redukční proces začíná při -0,6 V a maxima dosahuje při -0,87 V. V tomto rozmezí potenciálů je redukce z elektrochemického hlediska nevratný proces.

Výhodou elektrochemické redukce grafen oxidu je omezení použití toxických redukčních činidel a relativně levná instrumentace. Zároveň je ovšem prakticky nemožné použít neredukovaný GO pro elektrochemická stanovení při redukujících potenciálech, neboť by se s každým měřením měnily vlastnosti elektrody s postupující redukcí GO.

#### 1.4 Integrace nanomateriálů a těžkých kovů

Důležitým tématem je zdokonalování možností, jak elektrochemicky stanovit těžké kovy i v nízkých koncentracích. Jednou z těchto modifikací je aplikace nanomateriálů na povrch elektrod. Využívá se zde specifických vlastností nanomateriálů, které mají mimo jiné také afinitu k těžkým kovům, ale i nekovovým funkčním skupinám.

Pro získání kýžených vlastností některých nanomateriálů je možné tyto materiály funkcionalizovat. Příkladem může být článek [26], ve kterém autoři zmiňují možnosti funkcionalizace povrchu konkrétního nanokompozitu, a sice právě grafen oxidu pro sorpci těžkých kovů na jeho povrch aktivací funkčních skupin přítomných na tomto nanomateriálu. Dalším příkladem je již výše zmíněný článek pojednávající o užití GO modifikovaného nanočásticemi stříbra pro detekci chloridových aniontů [6].

V současné době bylo popsáno několik způsobů, jak GO pro detekci těžkých kovů funkcionalizovat. Provádí se například modifikace jiným materiálem (látkou), za účelem zavedení dalších funkčních skupin, na které se může daný těžký kov fixovat. Především se jedná o aminoskupiny ( $-\text{NH}_2$ ) – modifikace těmito skupinami byla popsána například u chitinu, chitosanu, polyanilinu. Zavedeny mohou být ale i jiné skupiny, například thiolová skupina ( $-\text{SH}$ ), jejíž zavedení do struktury GO je popsáno například u aminothiolenolu [27].



Obrázek 4: Schématické znázornění možných interakcí kovů a grafen oxidu [28]

Jak znázorňuje Obrázek 4, existuje několik možných mechanismů sorpce kovů na grafen oxid. Žlutě je znázorněna elektrostatická interakce, červeně jsou znázorněny povrchové komplexace. Modře je znázorněna interakce vodíkovými můstky na konkrétní funkční skupinu (zelená), která byla do struktury grafen oxidu zavedena funkcionalizací [26].

#### 1.4.1 Ion-imprintované nanomateriály

Specifickým případem integrace nanomateriálů a těžkých kovů jsou tzv. ion-imprintované nanomateriály. Tyto struktury jsou schopné selektivně vázat konkrétní iont, a to i na úkor přítomnosti jiných iontů v daném prostředí. Je tomu tak proto, že vazebná místa, která vznikají v ion-imprintovaných materiálech, mají specifický tvar i velikost.

Tyto materiály je možné připravit kopolymerací tak, že v je nejprve provedena komplexace daného iontu těžkého kovu s monomerem (ligandem) a poté je provedena samotná polymerace. Následnou elucí kovového iontu z matrice polymeru vznikají již zmíněná vazebná místa, která umožňují opakovatelné a selektivní navázání daného iontu.

Významnými parametry takto připravovaných materiálů jsou mimo jiné vysoká stabilita, relativně jednoduchá příprava a možnost opakované sorpce a desorpce konkrétních iontů [29].

Příkladem využití ion-imprintovaných materiálů je studie [30], ve které je popsána příprava potenciometrického senzoru za použití 2,2':6,6''-terpyridinu (tPy) a olovnatých kationtů. Byl zjištěn vznik stabilního komplexu při poměru 1:2 (kov ku ligandu) s tPy v roztoku acetonitrilu. Byla provedena polymerace daného komplexu s ethylenglykol dimetakrylátem. U takto připraveného ion-imprintovaného systému byla pozorována značná afinita k olovnatým kationtům, a to i přes výskyt jiných iontů kovů v roztoku. Takto připravené senzory by mohly být úspěšně aplikovány v detekci  $\text{Pb}^{2+}$  iontů v reálných vodných matricích při analýze environmentálního významu.

Dalším příkladem přípravy ion-imprintovaného materiálu (tentokrát pro detekci mědi) je materiál na bázi kompozitu GO s chitosanem, jehož přípravu popsali Wei a kol. ve svém článku [31]. Materiál byl aplikován na elektrody ze skelného uhlíku a používán pro detekci měďnatých kationtů. Za optimalizovaných podmínek byl zjištěn detekční limit  $15 \mu\text{mol/l}$   $\text{Cu}^{2+}$ . Za velmi důležitou autoři článku považují také selektivitu měření s tímto materiálem – detekce měďnatých iontů nebyla významně ovlivněna ani při přítomnosti jiných iontů v roztoku.

## 2 ELEKTROCHEMICKÉ PRŮTOČNÉ SENZORY

Velké množství elektrochemických měření se provádí ve statické formě, například v elektrochemické cele v daném roztoku. Elektrochemický průtočný systém (EPS) je zařízení, které umožňuje průtok roztoku v těsné blízkosti pracovní elektrody. Takový systém skýtá oproti systému neprůtočnému (stacionárnímu) jisté výhody, které jsou popsány v následující podkapitole.

### 2.1 Srovnání průtočných a stacionárních elektrochemických senzorů

Jednou z výhod použití průtočných senzorů oproti neprůtočným je fakt, že lze regulovat průtok analytu kolem pracovní elektrody. Ve svém článku Nasraoui a kol. [32] zmiňují, že použití průtočného systému oproti neprůtočnému ovlivnilo kinetiku reakce komplexace analytu (roztok těžkých kovů) s karboxylovými skupinami grafitové plsti (směrem ke komplexu). Po zmíněné komplexaci je proveden druhý krok analýzy, a sice detekce pomocí rozpouštěcí voltametrie. Autoři článku dále zmiňují další výhodu EPS, a to jednodušší automatizaci případných nových senzorů pro běžnou environmentální praxi využívaných k měření v reálném čase.

Výhody EPS popisují i autoři Fang a kol. [33], kteří ve své studii popsali využití průtočného systému ve formě mikročipu s integrovanou tištěnou elektrodou (SPE) pro detekci olovnatých a kadmennatých kationtů ve vodných matricích. Je zde zdůrazněno, že využití průtočného systému díky proudění analytu v těsné blízkosti pracovní elektrody (oproti neprůtočnému systému) zvyšuje citlivost detekce. Autoři též pozorovali vliv rychlosti proudění v EPS na detekci iontů výše uvedených kovů. Podařilo se zjistit, že odezva elektrochemické detekce narůstá se zvyšujícím se průtokem analytu systémem. Ovšem od průtoku 80  $\mu\text{l}/\text{min}$  a výše už zůstává téměř neměnná.

### 2.2 Využití průtočných senzorů k detekci těžkých kovů

Jak již bylo naznačeno výše, průtočné senzory mohou hrát relativně velkou roli při detekci těžkých kovů v životním prostředí, především tedy ve vodách. Článek autorů Song a kol. [34] popisuje systém, který zahrnuje filtraci, UV mineralizaci a selektivní elektrochemickou detekci těžkých kovů pomocí rozpouštěcí voltametrie. V tomto systému byly stanoveny detekční limity: pro Cd 0,28 nmol/l, pro Pb 0,66 nmol/l a pro Cu 0,51 nmol/l. Autoři také vyzdvihují, že doba průběhu celkové analýzy v tomto systému je přibližně 25 minut.

Další studie [35] pojednává o elektrochemickém průtočném systému pro detekci těžkých kovů, především olovnatých kationtů. Tento systém je zde popsán jako *mikrofluidní senzor na bázi uhlíku*. Systém využívá vodivosti grafitové fólie, která slouží také jako pracovní elektroda. Za velkou výhodu tohoto senzoru považují autoři především jeho malé rozměry, tím pádem i jednoduchý transport, dále pak opakovatelnost měření – v tomto EPS může být provedeno až deset měření po sobě bez závažného negativního vlivu na detekci.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



### 3 CÍLE PRÁCE

Z informací uvedených v teoretické části vyplývá, že GO by měl být vhodným kandidátem pro modifikaci elektrod dále užitých v průtočných celách za účelem zvýšení citlivosti stanovení iontů těžkých kovů. Jelikož toto stanovení probíhá při redukčních potenciálech, je žádoucí nejprve provést redukci, jejíž parametry mohou být vhodně nastaveny tak, aby nedošlo k přílišné ztrátě funkčních skupin GO schopných vázat kationty kovů, ale zároveň tak, aby se s každým měřením neměnila kapacitance elektrod. K tomuto bude zvolena termální a solvotermální redukce.

Zároveň je třeba ověřit, zda nebudou detekční vlastnosti připravených elektrod lepší, pokud při uvedené redukci budou přítomny (navázány na GO) ionty stanovovaného kovu. Jednak by mohlo dojít k efektu ochrany vazných funkčních skupin, zároveň by mohlo dojít k efektu ion-imprintingu, kdy by se GO mohl v přítomnosti dvoumocných iontů uskupit do 3D struktury s vlastnostmi ion-imprintovaného nanomateriálu.

Mezi hlavní cíle praktické části patří následující body:

- ❖ příprava nanomateriálů na bázi GO a jejich aplikace na elektrody
- ❖ srovnání různě připravovaných nanomateriálů pro elektrochemickou detekci olova jak v neprůtočném, tak v průtočném elektrochemickém systému
- ❖ sledování vlivu účinků termální a solvotermální redukce daných nanomateriálů na elektrochemickou detekci olova
- ❖ sledování vlivu změny parametrů při měření v elektrochemickém průtočném systému (doba setrvání elektrody v cele, vliv koncentrace  $Pb^{2+}$  v elektrolytu atd.)
- ❖ bližší charakterizace připravovaných materiálů za pomoci UV-VIS, FTIR a skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

## 4 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, INSTRUMENTACE

### 4.1 Použité chemikálie

- ❖ grafen oxid (lyofilizovaný prášek, připraven na CPS Zlín metodou dle Brodieho)
- ❖ grafen oxid (lyofilizovaný prášek, připraven na CPS Zlín metodou dle Hummerse)
- ❖ chlorid draselný (čistota p.a.; dodavatel Fisher scientific)
- ❖ kyselina dusičná (Lach-Ner, 65%)
- ❖ dusičnan sodný (Fisher scientific)
- ❖ dusičnan olovnatý (Lachema, N. P. Brno)
- ❖ síran měďnatý (Lachema, N. P. Brno)
- ❖ deionizovaná voda

### 4.2 Použitá zařízení, elektrody

- ❖ potenciostat/galvanostat PGSTAT101 (Autolab, Metrohm, Švýcarsko)
- ❖ pH metr (WTW inoLab 735 pH/Ion metr, CB&S, USA)
- ❖ UV-VIS spektrofotometr (UNICAM UV 500, Chromspec s.r.o, Česká republika)
- ❖ FTIR spektrometr (NIKOLET iS 10, Thermo Fisher Scientific, USA)
- ❖ GCE elektrody (BVT Technologies, Brno)
- ❖ SPE elektrody (Dropsens DRP-C11L s Ag/AgCl referenční elektrodou a uhlíkovými pracovními a pomocnými elektrodami)
- ❖ průtočná cela pro tištěné elektrody Dropsens
- ❖ peristaltické čerpadlo (2PP.T; BVT Technologies, Brno; řízeno externím zdrojem napětí)

## 5 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ A MATERIÁLU

### 5.1 Příprava roztoků

Všechny roztoky byly připraveny z výše uvedených chemikálií a deionizované vody. Veškeré kyselé roztoky byly na danou hodnotu pH upraveny pomocí 5% vodného roztoku kyseliny dusičné.

- ❖  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $c_{\text{Pb}} = 10 \text{ mg/l}$
- ❖  $\text{CuSO}_4$ ;  $c_{\text{Cu}} = 10 \text{ mg/l}$
- ❖  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $c_{\text{Pb}} = 10 \text{ mg/l}$ ;  $\text{pH} = 4$
- ❖  $\text{NaNO}_3$  10 mg/l
- ❖  $\text{KCl}$  0,1 mol/l
- ❖  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  v 0,1M  $\text{KCl}$ ;  $c_{\text{Pb}} = 10 \text{ mg/l}$ ;  $\text{pH} = 2,2$
- ❖  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  v 0,1M  $\text{KCl}$ ;  $c_{\text{Pb}} = 1 \text{ mg/l}$ ;  $\text{pH} = 2,2$

### 5.2 Příprava nanomateriálů

#### 5.2.1 Příprava disperzí grafen oxidu

Pro další manipulaci s grafen oxidem bylo nutné vytvořit jeho disperzi ve vodě. Příprava uvedená dále byla provedena jak pro GO připravený Brodieho metodou, tak pro GO připravený Hummersovou metodou. Vzhledem k povaze lyofilizovaného prášku bylo velmi obtížné získat přesnou navážku a připravit materiál o analyticky přesné koncentraci GO. Proto byla navážka provedena pouze orientačně tak, aby skutečná koncentrace vzniklé disperze po přidání deionizované vody byla vyšší než 4 mg/ml. Vzniklá směs byla za občasného promíchání ponechána 30 minut v ultrazvukové lázni pro co nejdokonalejší dispergaci. Následně pomocí kalibračních disperzí připravených z komerčně dostupné vodné disperze GO o garantované hmotnostní koncentraci byla pomocí UV-VIS provedena kalibrace. Tím byla zjištěna skutečná koncentrace GO v obou disperzích a ta byla nakonec ředěním upravena na hodnotu 4 mg/l pro oba typy GO. Takto připravené disperze jsou dále označovány jako *GO Brodie (4 mg/ml)* a *GO Hummers (4 mg/ml)*.

### 5.2.2 Příprava nanomateriálů separovaných centrifugací

Nanomateriály na bázi GO, které byly upravovány centrifugací, byly připraveny následujícím způsobem.

Nejprve bylo do mikrozkušavky přidáno postupně:

- ❖ 649  $\mu\text{l}$  deionizované vody
- ❖ 600  $\mu\text{l}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  10 mg/l (pro *GO\_Pb\_c*); nebo 600  $\mu\text{l}$   $\text{CuSO}_4$  10 mg/l (pro *GO\_Cu\_c*); nebo 600  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  (pro *GO\_Blank\_c*)
- ❖ 51  $\mu\text{l}$  GO Brodie (4 mg/ml)

Připravený materiál byl ponechán 1 hodinu za občasného promíchávání reagovat, poté byla pevná fáze oddělena centrifugací (30 min, 25 000 RPM, 25 °C). Supernatant byl odstraněn dekantací, každá mikrozkušavka byla poté doplněna 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , precipitáty byly resuspendovány a byla opět provedena centrifugace při stejných podmínkách. Po této poslední centrifugaci a dekantaci byly mikrozkušavky doplněny již pouze 500  $\mu\text{l}$  deionizované vody, v níž byly resuspendovány precipitáty. Tímto postupem byly získány materiály *GO\_Pb\_c*, *GO\_Cu\_c*, *GO\_Blank\_c*, které byly dále aplikovány na elektrody.

### 5.2.3 Příprava nanomateriálů bez užití centrifugace

Tento materiály byly připravovány tak, že do mikrozkušavky bylo přidáno postupně

- ❖ 649  $\mu\text{l}$  deionizované vody
- ❖ 600  $\mu\text{l}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $c_{\text{Pb}} = 10$  mg/l (pro *GO\_Pb*); nebo 600  $\mu\text{l}$   $\text{NaNO}_3$  o koncentraci 10 mg/l (pro *GO\_Blank*)
- ❖ 51  $\mu\text{l}$  GO Brodie (4 mg/l)

a poté byl materiál dobře promíchán a ponechán v uzavřené mikrozkušavce po dobu 10 minut. Takto připravené materiály byly přímo aplikované na elektrody a jsou dále uváděny jako *GO\_Pb* a *GO\_Blank*.

## 5.2.4 Parametry používaných elektrochemických metod

### 5.2.4.1 *Cyklická voltametrie (CV)*

- ❖ počáteční potenciál: -0,8 V
- ❖ konečný potenciál: 0,2 V
- ❖ rychlost skenování: 0,1 V/s
- ❖ počet skenů: 6

### 5.2.4.2 *Rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny (SWV)*

- ❖ počáteční potenciál: -0,8 V
- ❖ konečný potenciál: 0,1 V
- ❖ depoziční čas: 20 s
- ❖ depoziční potenciál: -1 V oproti referenční elektrodě
- ❖ rychlost skenování: 0,126 V/s

## 6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

### 6.1 Elektrochemická měření s nanomateriály oddělenými centrifugací

#### 6.1.1 Modifikace elektrod, průběh měření

Nejprve byla provedena modifikace GCE elektrod nanosením 8  $\mu\text{l}$  příslušného materiálu (*GO\_Pb\_c*; *GO\_Cu\_c*; *GO\_Blank\_c*), který byl v inertní atmosféře ( $\text{N}_2$ ) bez přístupu světla ponechán k zaschnutí. Takto modifikovaná elektroda byla vložena (po odstranění případného nenasorbovaného materiálu oplachem deionizovanou vodou) do elektrochemické cely s 0,1M KCl a bylo zde provedeno měření za použití cyklické voltametrie (CV).

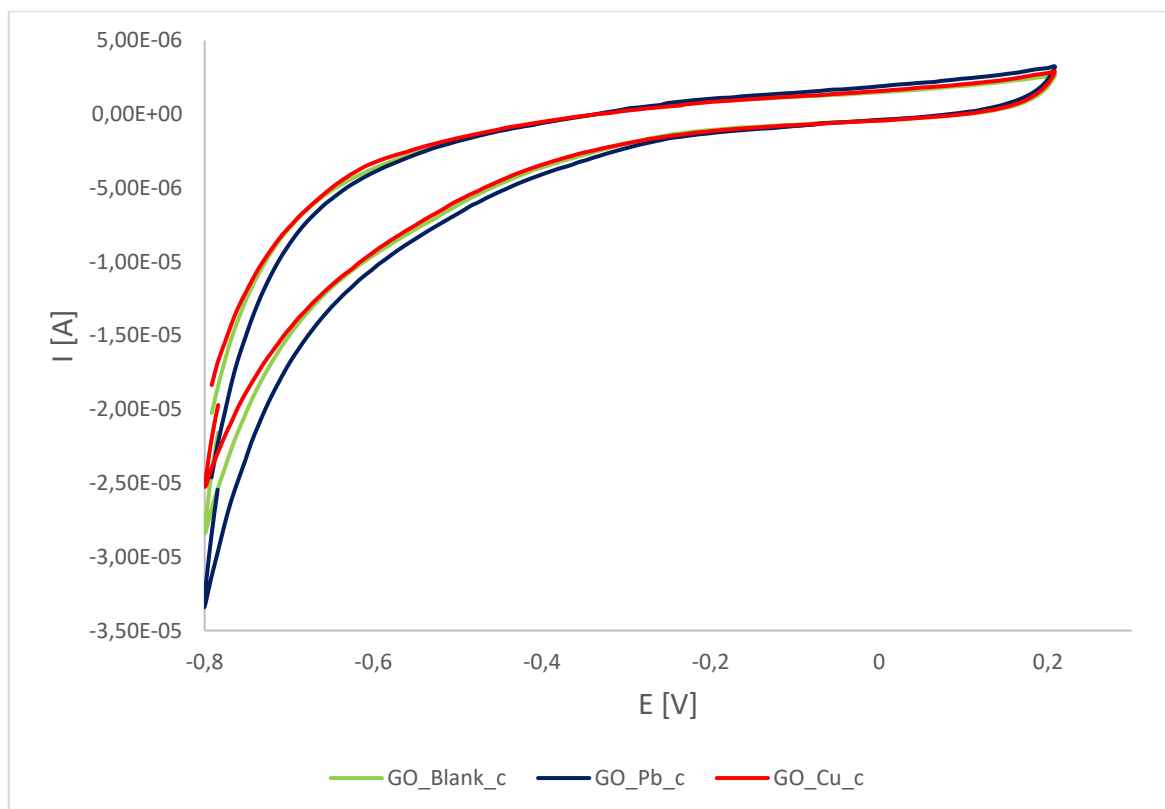
Toto měření prokázalo, že z povrchu elektrod byly desorbovány/odstraněny rozpouštěcí voltametrií příslušné ionty kovů – poté byla daná elektroda ponořena na 10 min do 50 ml roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  10 mg/l. Po inkubaci a následném oplachu destilovanou vodou bylo opět provedeno měření CV, aby se zjistilo, zda došlo k resorpci  $\text{Pb}^{2+}$  na elektrodě a zda je tedy možné použít tyto elektrody pro detekci iontů kovů.

#### 6.1.2 Výsledky měření

Jak ukazuje následující Obrázek 5, pro žádný z uvedených materiálů se za daných podmínek nepodařilo jednoznačně prokázat předpokládanou oxidaci nasorbovaných iontů kovů, ovšem byla pozorována kapacitance svědčící o přítomnosti GO na povrchu elektrody. Kapacitance se s každým provedeným skenem měnila, neboť při zvoleném rozsahu potenciálu (-0,8 – 0,2) mohlo při -0,8 V docházet k elektrochemické redukci.

Velmi pravděpodobným důvodem, proč se nepodařila detekovat oxidace kovů, bylo nedostatečně kyselé pH, jak dokazují později provedené experimenty. Dále se pomocí analýzy UV-VIS ukázalo, že při separaci nanomateriálů centrifugací zůstává v precipitátu složka s absorbcí v oblasti vlnových délek 230-250 nm, což odpovídá absorpci GO. Je proto pravděpodobné, že tyto nejmenší částice byly se supernatantem odstraněny, což mohlo vést k významnému snížení sorpčních vlastností připravených elektrod.

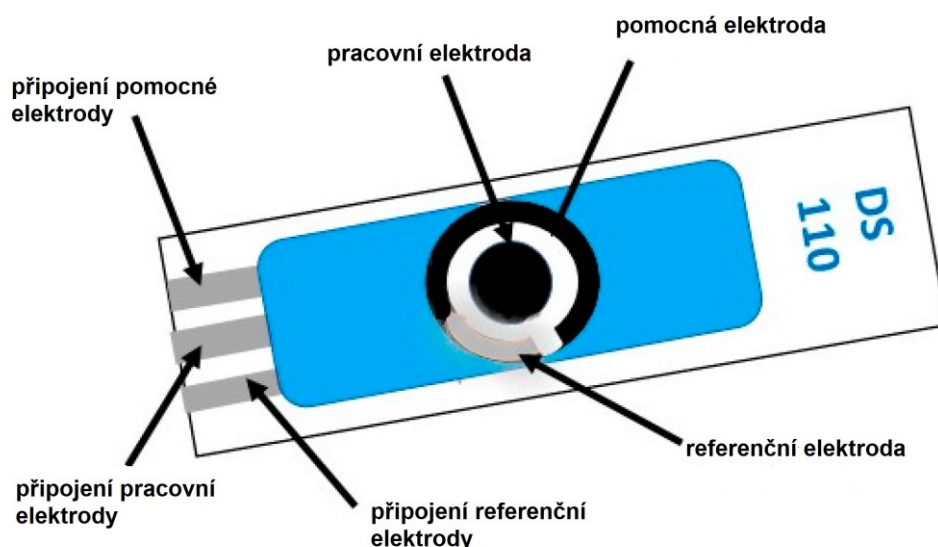
Z uvedených důvodů se zvolil jiný přístup k měření: bylo pracováno již pouze v elektrochemickém průtočném systému s použitím materiálů neseptovaných centrifugací, ovšem tentokrát přímo aplikovaných na tištěné elektrody SPE. Byla zde provedena také termální redukce, která by vzhledem k výše uvedeným závěrům mohla vést k vyšší stabilitě měření, neboť u termálně redukováného materiálu už by nemuselo docházet k elektrochemické redukci při měření.



Obrázek 5: Voltamogramy CV (první sken) pro GCE modifikované  $GO_{Cu\_c}$  (červená),  $GO_{Pb\_c}$  (modrá),  $GO_{Blank\_c}$  (zelená) a inkubované v roztoku  $Pb(NO_3)_2$ . Stacionární systém, elektrolyt 0,1M KCl

## 6.2 Měření s nanomateriály bez centrifugace, volba teploty termální redukce

Při následujících měřeních již místo diskových a opakovatelně použitelných elektrod GCE byly použity tištěné elektrody (SPE), a to z několika důvodů: jednak jsou integrované (viz Obrázek 6), což umožňuje snazší manipulaci s nimi, snazší měření s použitím malých objemů (v řádu desítek mikrolitrů) a také jsou levnější a dostatečně teplotně odolné pro plánovanou termální redukci, u které si můžeme dovolit pracovat s materiálem aplikovaným přímo na elektrodách.



Obrázek 6: Bližší popis tištěné elektrody (SPE) [36]

### 6.2.1 Modifikace elektrod

Modifikace elektrod SPE byla provedena vždy tak, že 15  $\mu\text{l}$  připraveného materiálu (*GO\_Pb*, nebo *GO\_Blank*) bylo pipetováno na pracovní elektrodu SPE, tak, aby vzniklá kapka pokrývala celý její povrch. Takto modifikované elektrody byly dále podrobeny termální redukci umístěním na 15 min do sušárny nebo smaltované pece.

### 6.2.2 Termální redukce

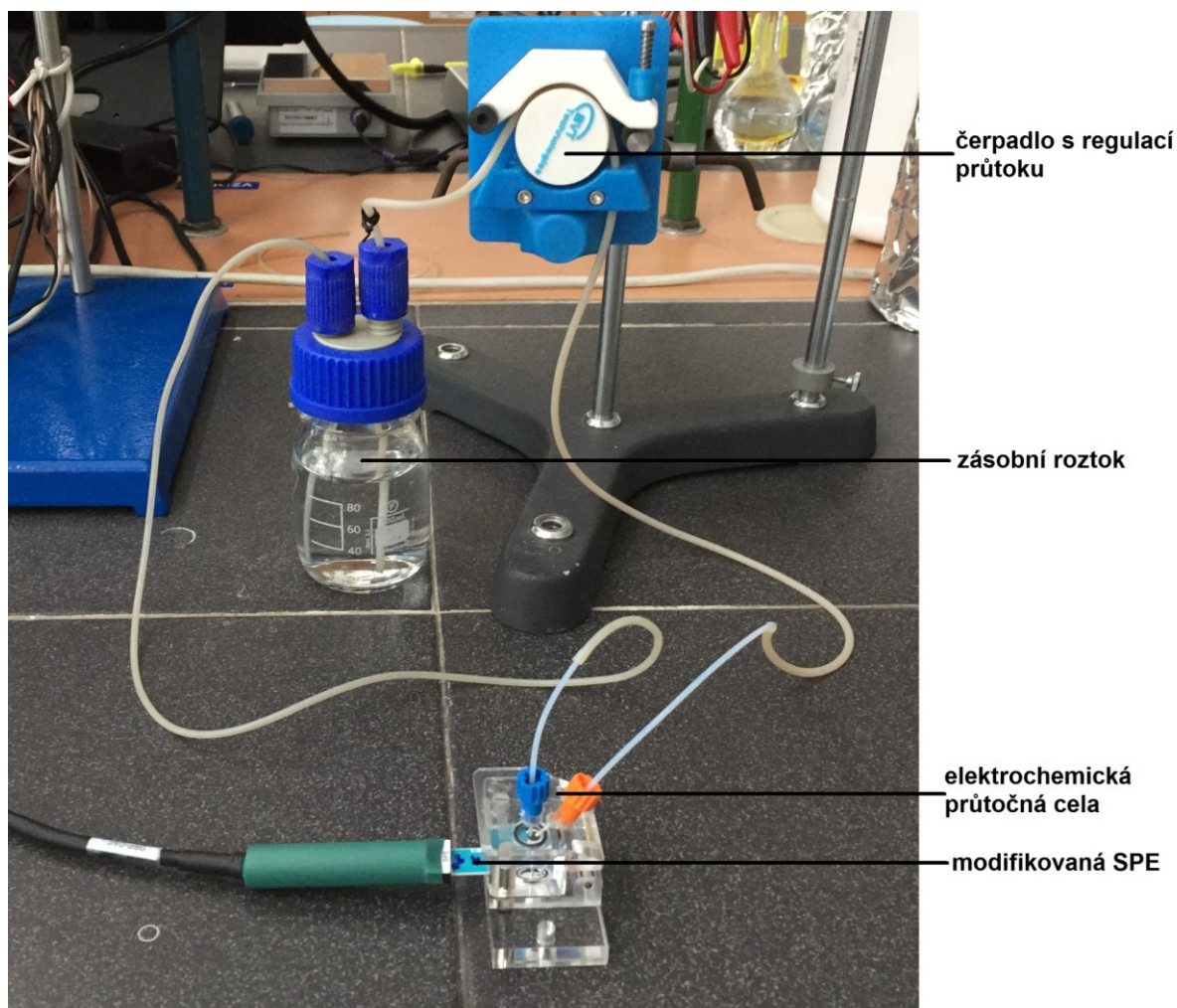
Modifikované elektrody byly podrobeny termální redukci v sušárně, a to konkrétně za teplot 80, 100 a 200  $^{\circ}\text{C}$ , byly testovány také vyšší teploty 300 a 400  $^{\circ}\text{C}$ , kterých bylo dosaženo za využití smaltované pece. Délka redukce byla 15 minut. Následně byly elektrody vyjmuty, ponechány k vychladnutí na laboratorní teplotu v inertní atmosféře  $\text{N}_2$ , a poté již byly připraveny k měření. Pro porovnání byly připraveny i tištěné elektrody modifikované disperzí *GO\_Pb* ošetřenou tzv. solvotermální redukcí, tedy působením zvýšené teploty za přítomnosti vody (oproti termální redukci v sušárně/peci se zde voda zcela neodpaří). Té bylo dosaženo umístěním disperze do autoklávu (15 min, 120  $^{\circ}\text{C}$ ). Až po redukci v autoklávu byl materiál aplikován po 15  $\mu\text{l}$  na povrch SPE a modifikované elektrody byly ponechány při laboratorní teplotě v atmosféře  $\text{N}_2$  k zaschnutí.

### 6.2.3 Měření v elektrochemickém průtočném systému

Termálně redukované, modifikované elektrody byly dále vkládány do elektrochemické průtočné cely a bylo prováděno měření za využití square-wave voltametrie (SWV), která je



citlivější než dříve používaná CV. Používaný elektrochemický průtočný systém je znázorněn na Obrázku 7. Jako zásobní roztok, který cirkuloval systémem, byl zvolen roztok  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  o koncentraci  $\text{Pb}^{2+}$  1 mg/l v 0,1M KCl; pH = 4. Rychlost průtoku zásobního roztoku systémem byla zvolena u všech měření na konstantní hodnotu 1,8 ml/min. Každá elektroda byla po jednotlivém měření vyjmuta ze systému a jejich povrch byl opláchnut 0,5%  $\text{HNO}_3$  a malým množstvím deionizované vody.



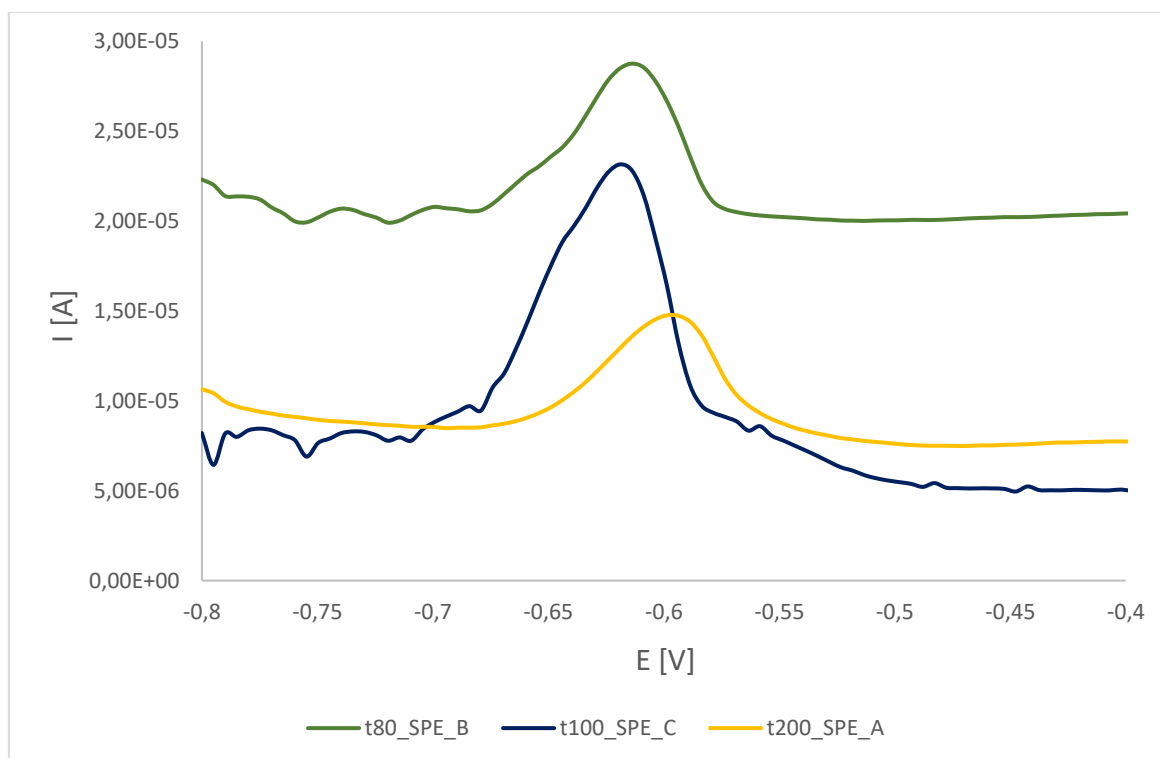
Obrázek 7: Fotografie používaného elektrochemického průtočného systému

Při prvotních experimentech se, stejně jako tomu bylo v případě elektrod modifikovaných materiály separovaných centrifugací, nepodařilo detekovat žádná významnější odezva (především očekávaná oxidace kationtů kovů) a nezáleželo na tom, zda se jedná o elektrody  $\text{GO\_Pb}$  či  $\text{GO\_Blank}$ , zdánlivě žádný vliv neměly ani různé redukční teploty. Bylo proto použito zásobního roztoku, který měl ještě nižší hodnotu pH = 2,2 – to mělo významný vliv na odezvu některých elektrod – byly pozorovány jasně viditelné píky

v oblasti potenciálu  $-0,6$  V, což je typické právě pro olovnaté kationty [37]. Vzhledem k tak významnému ovlivnění měření díky silně kyselému prostředí bylo dále měřeno pouze se zásobními roztoky o  $\text{pH} = 2,2$ .

#### 6.2.4 Výsledky měření

Jasně pozorovatelné píky byly naměřeny u modifikovaných elektrod, které byly podrobeny redukci za teplot 80, 100, 200 °C. Při teplotách 300 a 400 °C žádné píky pozorovány nebyly. Může tomu být tak z toho důvodu, že při takto vysokých teplotách se z materiálu na bázi GO odstraní všechny kyslíkové funkční skupiny a olovnaté kationty již nemají kam se vázat – podobný jev potvrzuje také již zmíněný článek autorů Pei a Cheng [10]. Sumarizace měření v elektrochemickém průtočném systému vzhledem k různým redukčním teplotám je uvedena na Obrázku 8. Bohužel nemohlo být použito statisticky korektnější vyhodnocení průměrných výšek píků pro paralelní měření elektrod s *GO\_Pb* redukováným při různých teplotách, protože každé vložení SPE do průtočné cely mělo nějaký vliv na výslednou odezvu. Tato skutečnost je ještě diskutována později.



Obrázek 8: Ilustrativní porovnání SWV voltamogramů elektrod modifikovaných materiálem *GO\_Pb* redukováných při teplotách 80 °C (*t80\_SPE\_B*; zelená), 100 °C (*t100\_SPE\_C*; modrá), 200 °C (*t200\_SPE\_A*; žlutá), elektrolyt 0,1M KCl s  $\text{Pb}^{2+}$  o koncentraci 1 mg/l,  $\text{pH} = 2,2$

Přestože značná odezva byla viditelná u všech elektrod redukovaných při teplotách 80-200 °C, stabilně nejvyšší píky byly pozorovány při teplotě 100 °C, proto právě tato redukční teplota byla nakonec zvolena pro další měření s elektrodami redukovanými tímto způsobem.

Bohužel nemohlo být ke srovnání provedeno měření s modifikovanou elektrodou bez redukce, neboť za pevně daný čas 15 minut nebylo možné bez zvýšení teploty dosáhnout toho, aby materiál na povrchu pracovní elektrody byl dostatečně suchý na to, aby s takovou elektrodou mohlo být měřeno. Tato příprava by zabrala možná několik hodin a ve výsledku by byla neredukovaná elektroda nesrovnatelná s elektrodami, které byly podrobeny redukci.

### 6.3 Měření s nanomateriály bez centrifugace, srovnání materiálů

Po zvolení jednotné teploty termální redukce bylo možné provést stejná měření v elektrochemické průtočné cele pro materiály *GO\_Pb* a *GO\_Blank*, měření bylo provedeno také pro materiál *GO\_Pb*, který byl solvotermálně redukovaný v autoklávu. Měření s jednotlivými elektrodami bylo prováděno postupně tak, že modifikovaná elektroda byla vždy vložena do elektrochemické průtočné cely a po změření odezvy SWV byla vyjmuta, opláchnuta 0,5% HNO<sub>3</sub> a deionizovanou vodou pro odstranění případných zbytků sorbovaných olovnatých kationtů. Poté byla vložena do cely další elektroda.

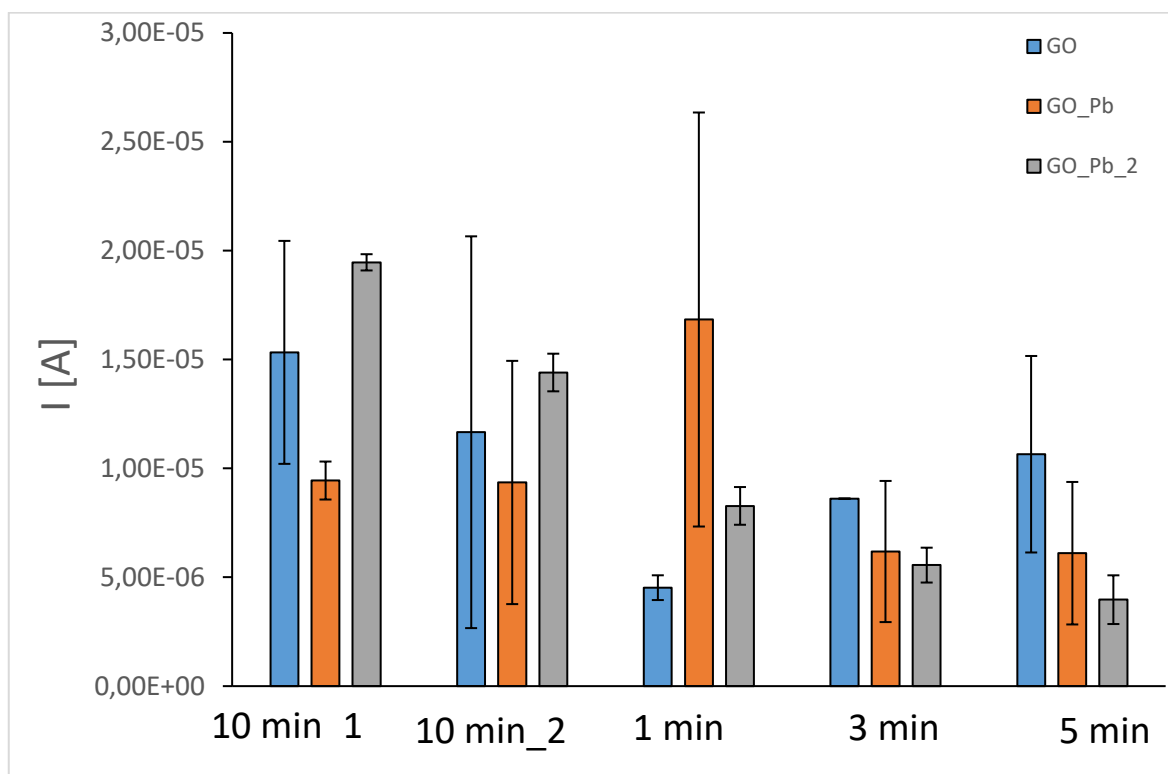
#### 6.3.1 Vliv doby průtoku

Při těchto měřeních byla elektroda ponechána v průtočné cele po dobu 1-10 minut za konstantního průtoku zásobního elektrolytu (1,8 ml/min) a poté bylo provedeno měření za pomoci SWV. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit:

- ❖ zda se během delší doby cirkulace elektrolytu nasorbuje na elektrodu více olovnatých kationtů
- ❖ zda je nanomateriál na povrchu elektrod dostatečně stabilní

Pro termálně redukované materiály (100 °C) *GO\_Pb* a *GO\_Blank* (elektrolyt 0,1M KCl o koncentraci Pb<sup>2+</sup> 1 mg/l, pH = 2,2) byly pozorovány píky v oblasti potenciálu přibližně -0,6 V, což svědčí o oxidaci sorbovaných atomů olova na olovnaté kationty. Průměrná výška píky prvních dvou měření přesahovala 10 μA, a to jak u *GO\_Pb*, tak u *GO\_Blank*.

Z následujícího grafu na Obrázku 9 je patrné, že i když byl pozorován rozdíl mezi odezvami při různých časech cirkulace elektrolytu  $Pb^{2+}$ , rozptyl dat při jednom měření i nízká míra reprodukovatelnosti při opakování experimentu nedovolují vyhodnotit jednoznačnou korelaci mezi časem cirkulace elektrolytu a intenzitou odezvy, kterou reprezentuje výška píku oxidace sorbovaných kationtů  $Pb^{2+}$ . Z dat je ovšem patrné, že i při kratší době cirkulace elektrolytu průtočným systémem lze dosáhnout relativně vysoké odezvy, proto byla pro následující experimenty zvolena doba cirkulace 3 min.

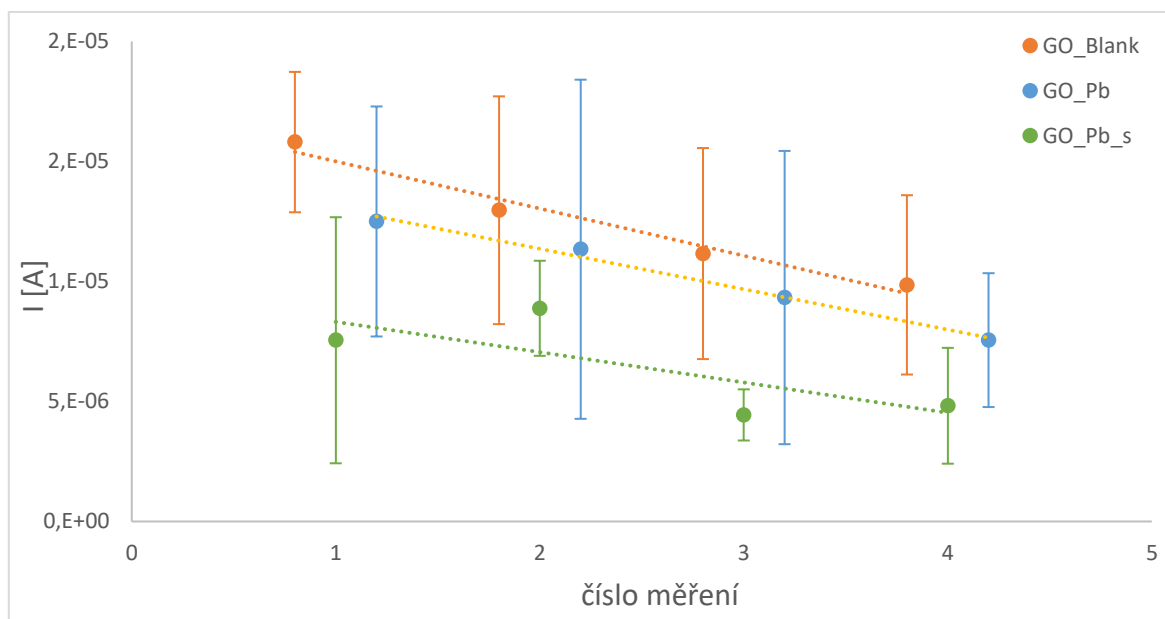


Obrázek 9: Výšky SWV piků oxidace olova pro SPE modifikované GO\_Blank (modré sloupce) a GO\_Pb (oranžové sloupce, opakované měření – šedé sloupce) s různou dobou cirkulace elektrolytu (0,1M KCl s 1 g/l  $Pb^{2+}$ , pH = 2,2) systémem

### 6.3.2 Vliv typu redukce

V této sérii experimentů byly měřeny elektrody modifikované materiály *GO\_Pb* a *GO\_Blank* připravené termální redukcí v sušárně (100 °C) a elektrody modifikované materiálem *GO\_Pb* připraveným v autoklávu solvotermální redukcí (dále *GO\_Pb\_s*). Na základě předchozích výsledků již byla SWV měření prováděna pouze s časem cirkulace elektrolytu 3 min, opět s vyjmutím a opláchnutím elektrody po každém měření. Každá elektroda (3 SPE modifikované *GO\_Pb\_s*, 3 SPE modifikované *GO\_Pb* a 3 SPE modifikované *GO\_Blank*) byla proměřena čtyřikrát a pro každé měření byl spočten aritmetický průměr výšek píků oxidace olova. Tyto průměry včetně standardních odchylek jsou vyneseny do grafu na Obrázku 10, vždy pro každý typ elektrody a pro konkrétní číslo měření (1 – 4).

Solvotermálně redukovaný materiál (120 °C) *GO\_Pb* (elektrolyt 0,1M KCl o koncentraci  $Pb^{2+}$  1 mg/l, pH = 2,2) vykazoval při měření opět píky v oblasti potenciálu přibližně -0,6 V, jejich zprůměrovaná výška ovšem nikdy nedosáhla 10  $\mu A$  a materiál byl značně nestabilní, co se týče přilnavosti na povrch SPE. Často docházelo k uvolnění modifikujícího materiálu z elektrody do elektrolytu, což kompletně změnilo výsledek měření. Z těchto důvodů již dále solvotermálně redukovaného materiálu nebylo v dalších experimentech využíváno. Z grafů průměrných výšek píků oxidace Pb v závislosti na počtu měření na Obrázku 10 je rovněž patrné, že odezva u všech elektrod se postupem času snižuje, zároveň je patrný poměrně velký rozptyl v jednotlivých měřeních.



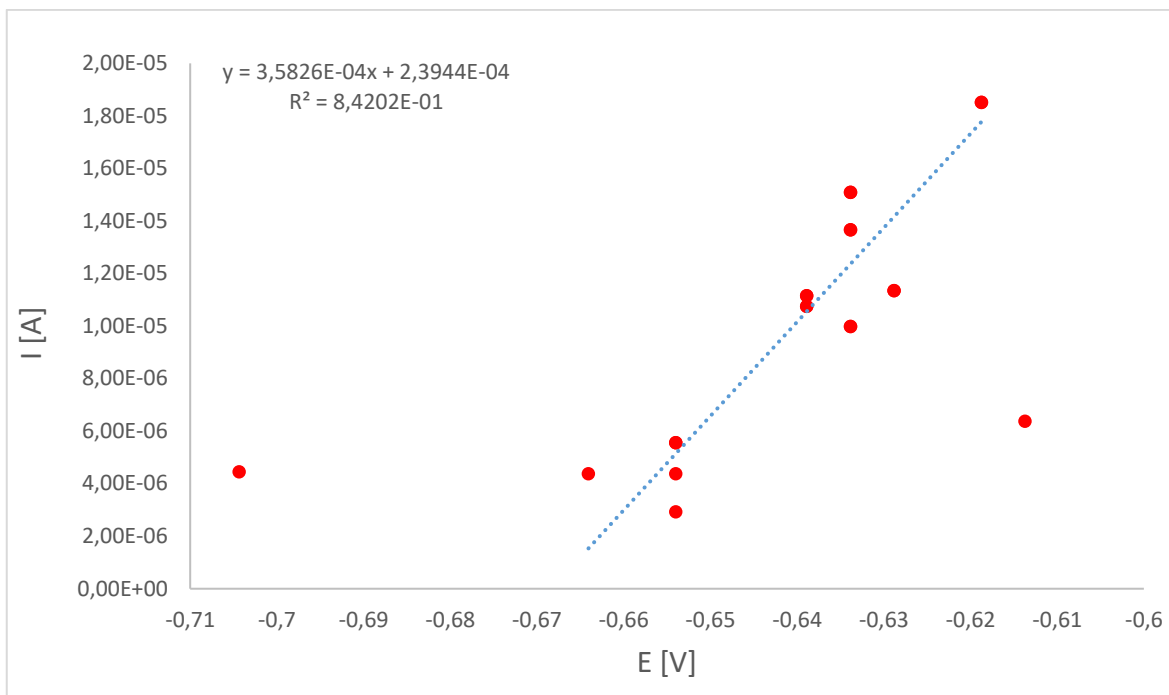
Obrázek 10: Srovnání průměrných výšek píků elektrod s různými materiály v průběhu čtyř měření – termálně redukováné materiály v sušárně (*GO\_Blank* – oranžová; *GO\_Pb* – modrá) a solvotermálně redukováný materiál (*GO\_Pb\_s* – zelená)

### 6.3.3 Stabilita a reprodukovatelnost připravených elektrod

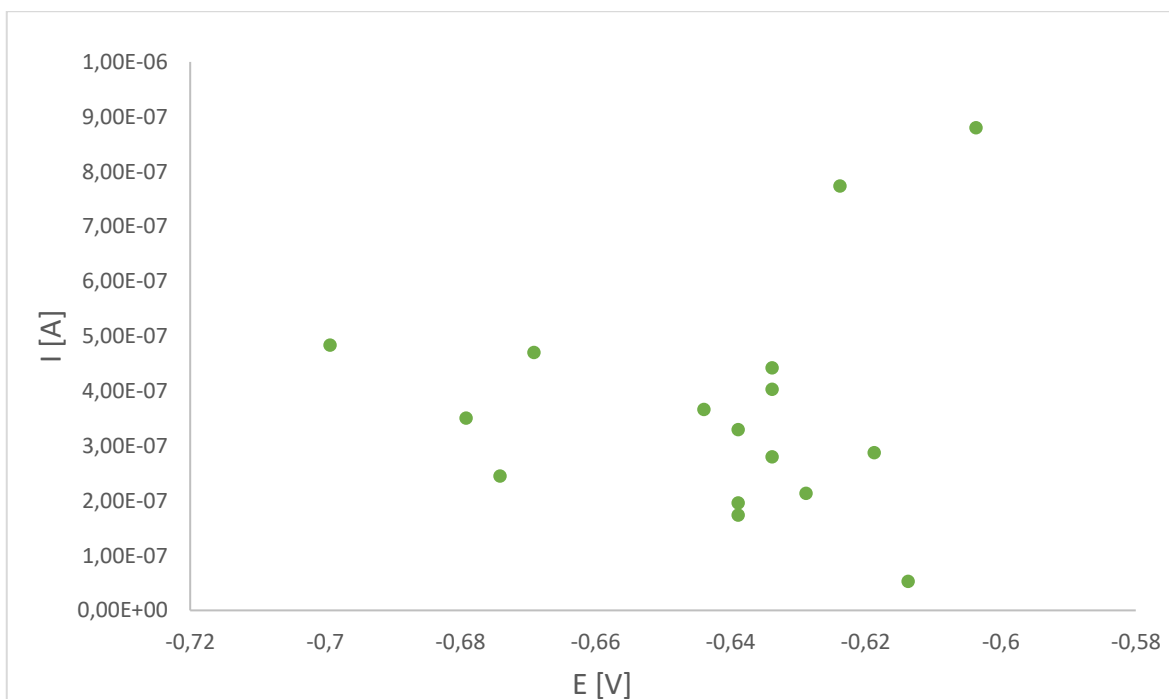
Vzhledem k problému výše zmíněné nízké reprodukovatelnosti měření byla hledána možná metoda korekce získaných dat. V první řadě byla ověřována závislost výšky píku na potenciálu, při kterém byl tento pík pozorován, jelikož je zde možnost vlivu cirkulujícího elektrolytu s  $Pb^{2+}$  na potenciál referenční elektrody SPE. Proto byly pro data získaná z experimentů v předchozí části (kromě dat z elektrod modifikovaných *GO\_Blank*) sestrojeny závislosti všech naměřených výšek píků na příslušných potenciálech, při nichž se píky objevily. Tyto grafy jsou na Obrázku 11 a Obrázku 12 – je z nich patrné, že u *GO\_Pb* existuje pozorovatelná lineární závislost, kdežto u solvotermálně redukováného materiálu ne.

Pro *GO\_Pb* byla směrnice získané lineární závislosti (o hodnotě  $3,5826 \cdot 10^{-4}$ ) použita jako korekční koeficient  $K$ , kterým byly vynásobeny potenciály příslušných píků. Tím byly získány korigované výšky píků  $I_{kor}$ , které po dosazení do grafu závislosti na čísle měření (Obrázek 13) ukázaly daleko nižší rozptyl. Tyto výsledky tedy ukazují, že korekce na posun píku může být poměrně zajímavou cestou ke snížení nereprodukovatelnosti v elektrochemických senzorech na bázi grafen oxidu.

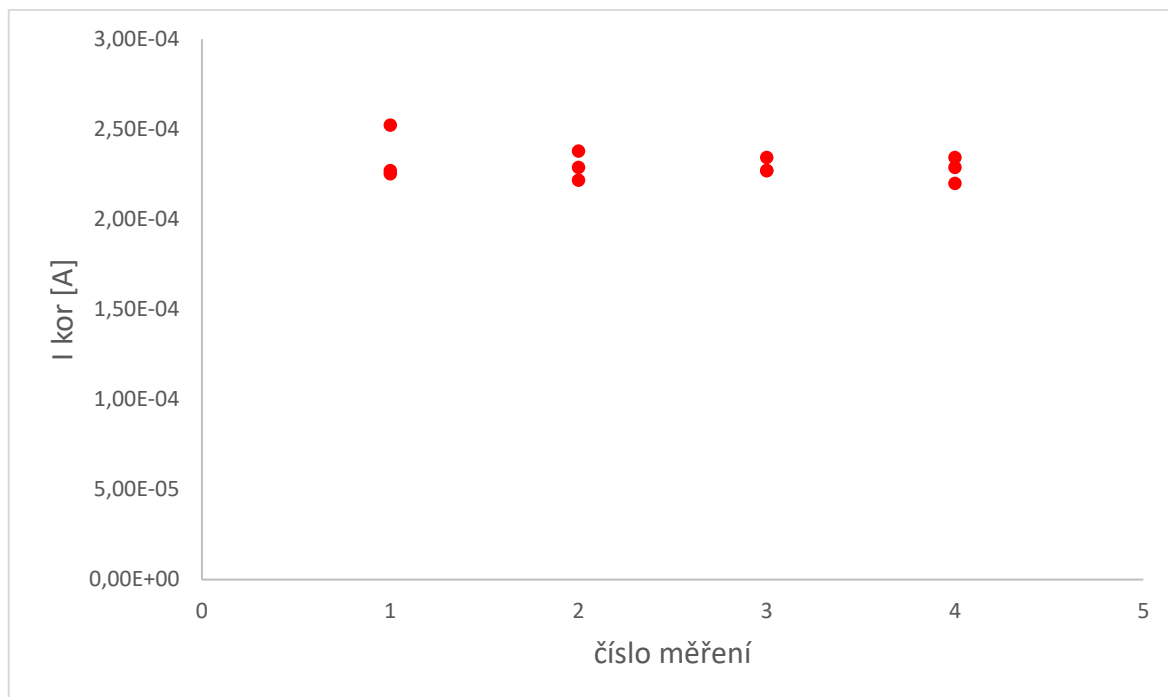
Při analogickém postupu u solvotermálně redukováného materiálu *GO\_Pb\_s* nebyla zjištěna žádná lineární závislost, což potvrzuje jeho horší stabilitu.



Obrázek 11: Závislost výšky SWV piků oxidace Pb na potenciálu – měřeno na SPE modifikovaných GO\_Pb redukováným v sušárně při 100 °C (směrnice lineární závislosti sestrojena po vyloučení odlehlých hodnot)



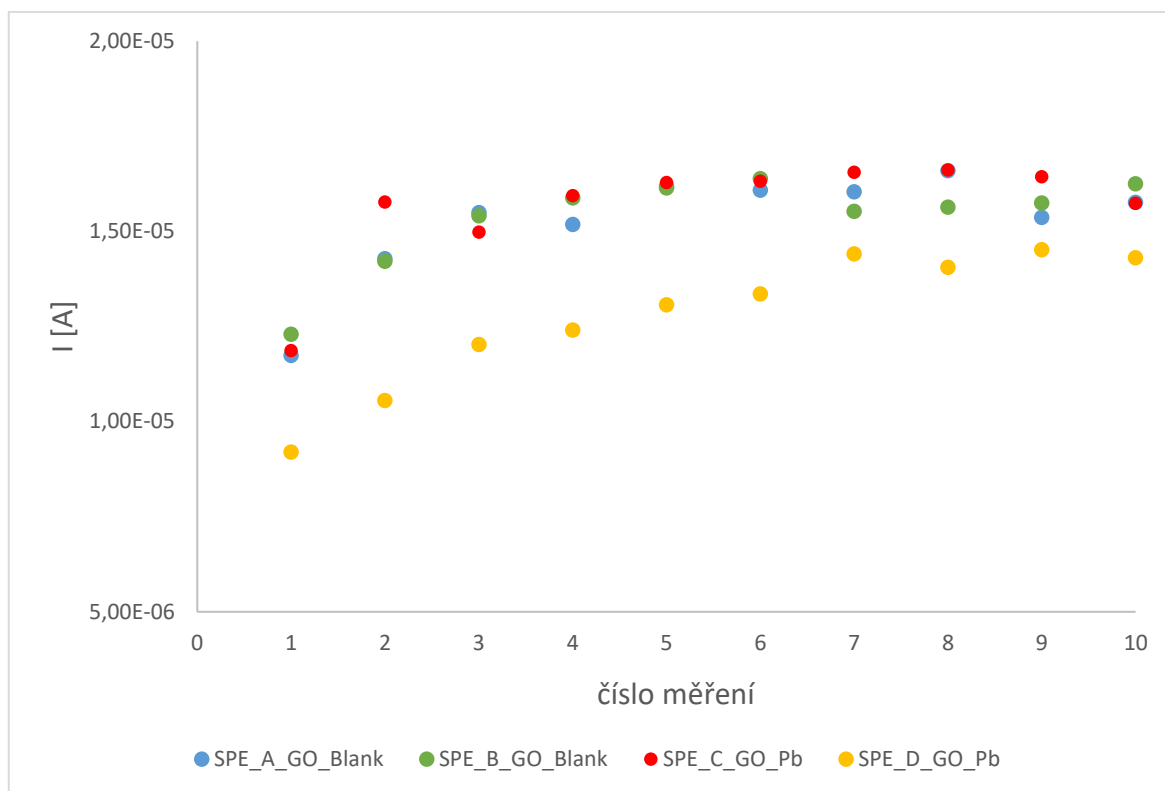
Obrázek 12: Závislost výšky SWV piků na potenciálu – měřeno na SPE modifikovaných materiálem GO\_Pb redukováným solvotermálně v autoklávu (120 °C) – nelze jednoznačně vyvodit lineární závislost



Obrázek 13: Závislost korigované výšky píku  $I_{kor}$  na čísle měření – materiál redukováný v sušárně při 100 °C. Pro každé měření (1 – 4) jsou vyneseny výšky píku pro tři elektrody připravené a měřené stejným způsobem

V další sérii experimentů byla testována reprodukovatelnost odezvy (třímínutová cirkulace elektrolytu s následnou SWV detekcí sorbovaného Pb) bez oplachu a vyjmutí elektrod z průtočné cely (celkem desetkrát po sobě). Zde byly měřeny 2 elektrody modifikované *GO\_Blank* a 2 elektrody modifikované *GO\_Pb*. Shrnutí výšek píků v závislosti na čísle měření ukazuje Obrázek 14, ze kterého vyplývá, že odezva při těchto měřeních je velmi stabilní. Tímto bylo ověřeno, že dříve prováděné vyjmutí a opláchnutí elektrody představuje krok snižující reprodukovatelnost. Zároveň je z grafu patrná obecně nižší odezva při prvních třech měřeních, je zde tedy prostor pro další optimalizaci postupu tak, aby již při prvním měření byla ustavena rovnováha.





Obrázek 14: Závislost výšek píků na počtu měření při sérii 10 měření bez vyjmutí SPE z průtočné cely pro materiál *GO\_Blank* (SPE\_A – modrá; SPE\_B – zelená) a *GO\_Pb* (SPE\_C – červená; SPE\_D – žlutá)

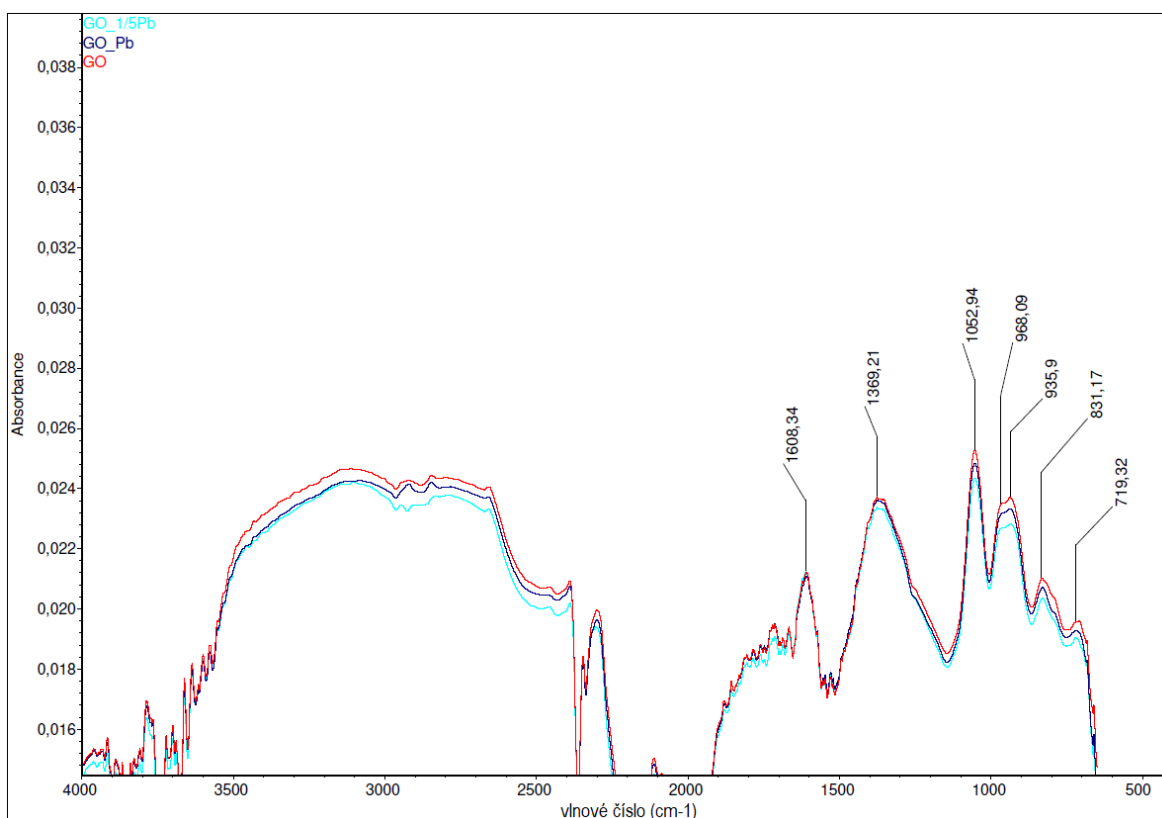
### 6.3.4 Porovnání s nemodifikovanou elektrodou

Pro ověření pozitivního vlivu modifikace výše zmiňovaných materiálů na povrch elektrod byla změřena i odezva nemodifikované elektrody SPE za totožných podmínek jako v předchozí podkapitole. I zde byly pozorovány píky oxidace sorbovaného Pb, nicméně jejich průměrná výška činila  $(7,5 \pm 0,4) \mu\text{A}$ , což je značně méně než u elektrod modifikovaných *GO\_Blank*  $(15,3 \pm 0,3) \mu\text{A}$  a *GO\_Pb*  $(14,2 \pm 0,5) \mu\text{A}$ .

### 6.3.5 Charakterizace materiálu pomocí FTIR

Za účelem zjistit, zda bude možné sledovat vazbu  $\text{Pb}^{2+}$  na GO (což by se mělo projevit změnou ve FTIR spektru GO), byly na hliníkovou fólii naneseny postupně 3 vrstvy disperze GO (nemodifikovaný), *GO\_Pb* a *GO\_1/5Pb*, kde byla koncentrace  $\text{Pb}^{2+}$  iontů pětina vzhledem k materiálu *GO\_Pb*. Jednotlivé vrstvy byly termálně redukovány v sušárně při 100 °C (15 min). Takto připravené vzorky byly proměřeny metodou ATR (zesílený totální odraz). Získaná spektra byla upravena v software Omnic pomocí funkce Auto Smooth a následně Auto Baseline correction a jsou znázorněna na Obrázku 15. Všechny vzorky vykazovaly absorpční píky typické pro GO, tj. při vlnočtech 1608; 1369 a 1052  $\text{cm}^{-1}$ ,

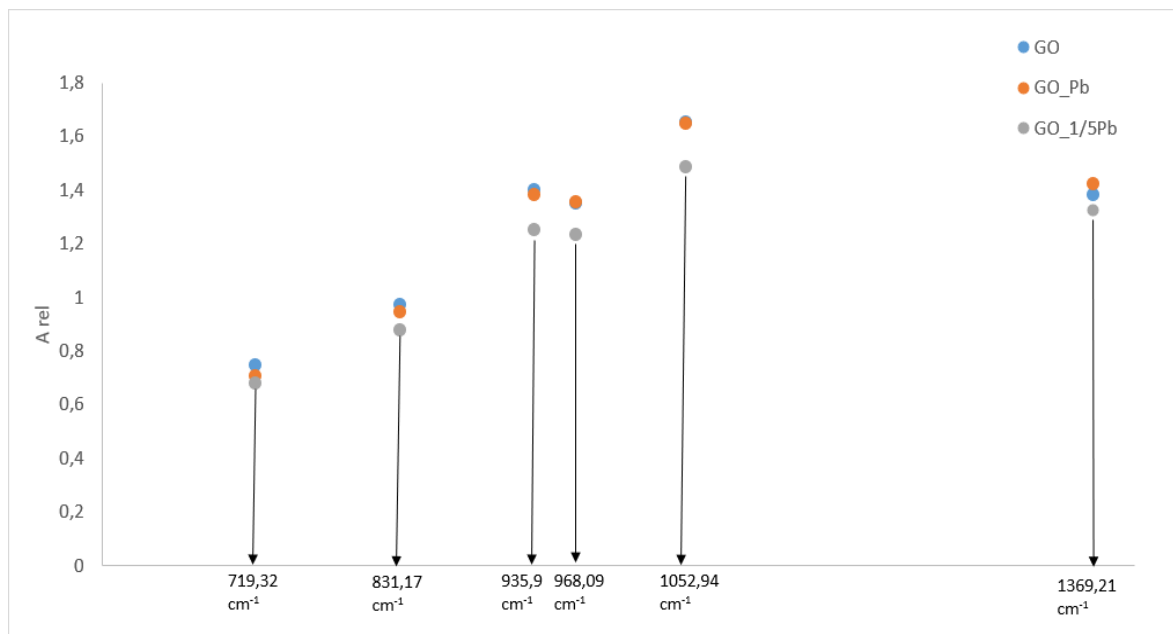
překrývající se píky při  $968$  a  $936$   $\text{cm}^{-1}$  a  $831$  a  $719$   $\text{cm}^{-1}$ . Ty by měly odpovídat neoxidovanému skeletu grafenu ( $1575$ - $1620$   $\text{cm}^{-1}$ ) [38], terciárním či karboxylovým hydroxylům (cca  $1375$   $\text{cm}^{-1}$ ) [39] a alkoxy skupinám ( $1060$   $\text{cm}^{-1}$ ) [38]. Absorbance v oblasti  $800$ - $900$   $\text{cm}^{-1}$  bývá připsována epoxy skupinám [39]. Absorbance při ještě nižších vlnočtech nebývá u tohoto druhu materiálu příliš často zmiňována, mohlo by nicméně jít o vazby uhlíkovdík [40]. Ani u jednoho vzorku nebyla pozorována žádná kvalitativní změna, proto byly intenzity jednotlivých absorpčních pásů vyhodnoceny kvantitativně.



Obrázek 15: Spektrum FTIR pro materiály GO (červená), GO\_Pb (tmavě modrá), GO\_1/5Pb (světle modrá)

Vzhledem k různé intenzitě FTIR signálu je ale možné porovnat hodnoty pro jednotlivé vzorky jen tehdy, pokud budou intenzity vztaženy ke konkrétní referenční hodnotě. Tou by mohla být intenzita absorbance neoxidované grafenové složky – relativní intenzita absorbance ostatních funkčních skupin tedy byla vyjádřena jako poměr intenzity dané absorbance ku absorbanci při  $1608$   $\text{cm}^{-1}$ . Takto získané výsledky jsou zobrazeny na Obrázku 16, kde je patrné, že relativní absorbance téměř všech zjišťovaných skupin zůstává po inkubaci s  $\text{Pb}^{2+}$  ionty velmi podobná. Pouze u epoxy skupin a předpokládaných vazeb uhlíkovdík lze pozorovat velmi mírný pokles, což by mohlo poukazovat na jistou míru redukce

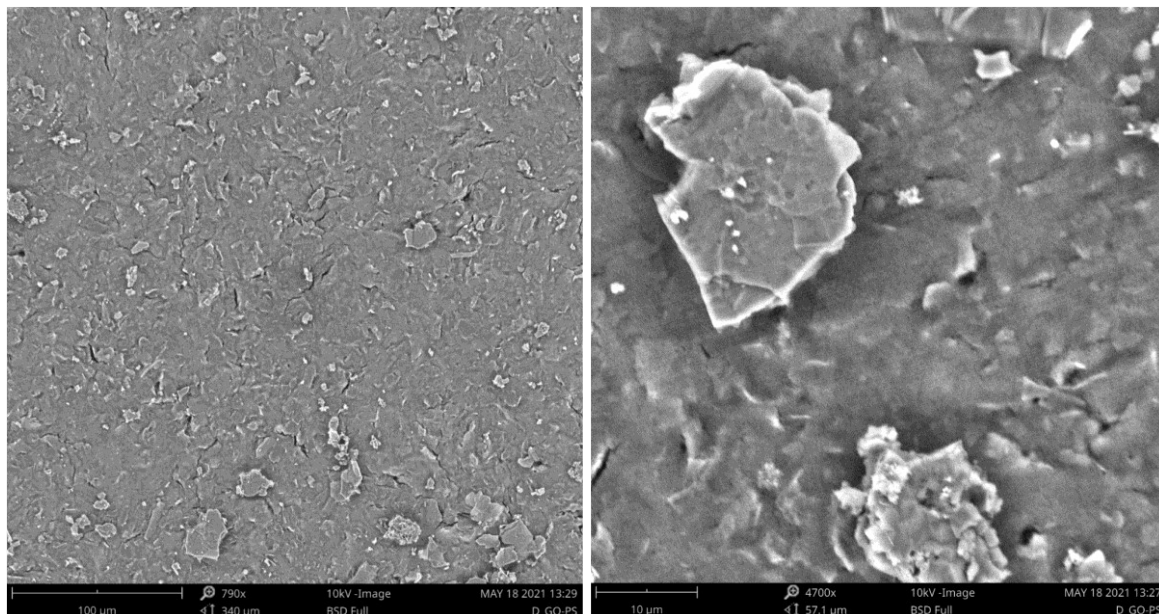
po inkubaci s  $Pb^{2+}$ . Kupodivu je ovšem tento pokles zřetelnější u materiálu  $GO\_1/5Pb$ . To by mohlo naznačovat, že koncentrace  $Pb^{2+}$  při přípravě nanomateriálů, se kterými bylo v této práci nakládáno by mohla hrát určitou roli a že se naskýtá další prostor pro optimalizaci.



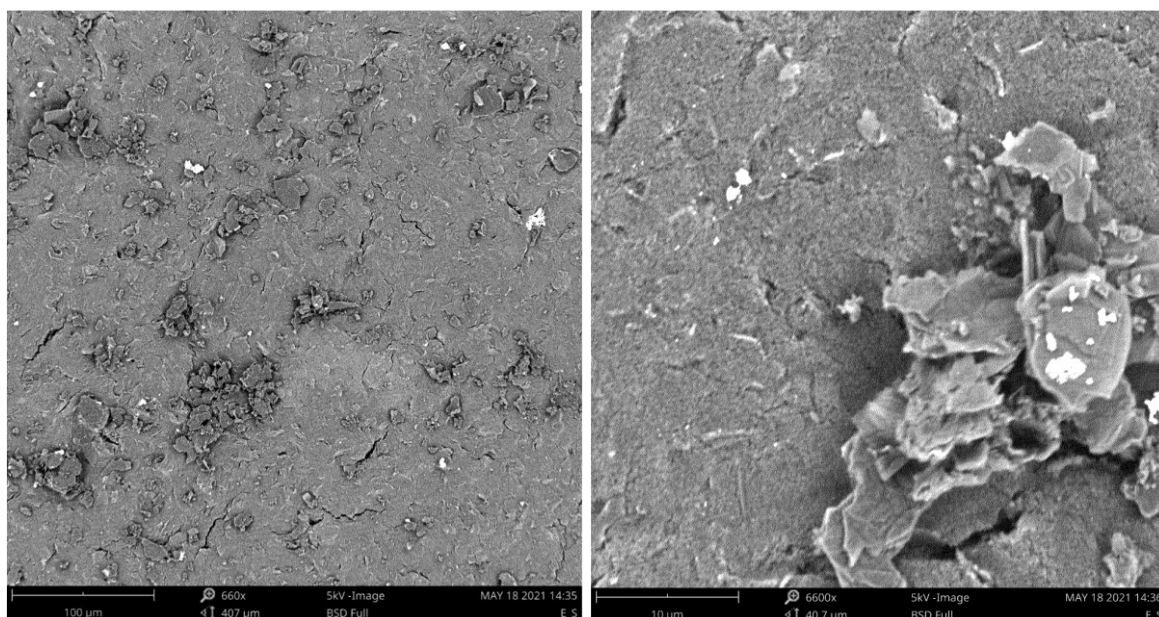
Obrázek 16: Vztažené intenzity absorbance materiálů ( $GO$  – modrá;  $GO\_Pb$  – oranžová,  $GO\_1/5Pb$  – šedá) ku absorbanci při  $1608\text{ cm}^{-1}$

### 6.3.6 Charakterizace materiálu pomocí SEM

Pro pořízení snímků SEM byly zvoleny modifikované tištěné elektrody SPE. Materiálem  $GO\_Pb$  byly modifikovány elektrody označené jako  $SPE\_D$  a  $SPE\_E$ , které byly obě podrobeny termální redukci v sušárně (15 min,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), přičemž  $SPE\_D$  byla po redukci pouze opláchnuta  $0,5\%$   $\text{HNO}_3$  a deionizovanou vodou, s  $SPE\_E$  bylo po stejném oplachu provedeno SWV měření v elektrochemické průtočné cele, a to celkem čtyřikrát po 3 minutách cirkulace elektrolytu ( $0,1\text{M KCl}$  s  $Pb^{2+}$  o koncentraci  $1\text{ mg/l}$ ;  $\text{pH} = 2,2$ ).



Obrázek 17: Snímky ze SEM – SPE modifikovaná materiálem GO\_Pb (pouze oplach bez měření), vlevo zvětšení 790x, vpravo 4700x



Obrázek 18: Snímky ze SEM – SPE modifikovaná materiálem GO\_Pb (po provedení 4 měření v elektrochemické průtočné cele); vlevo zvětšení 660x, vpravo 6600x

Na Obrázku 17 je možné pozorovat topografické znázornění povrchu materiálu GO\_Pb modifikovaného na povrch tištěné elektrody. Ze všech snímků je patrné, že vrstva materiálu pokrývající povrch SPE má relativně konzistentní charakter – není zřetelné, že by se uvolňovaly kusy tohoto materiálu.

Na Obrázku 18 můžeme vidět povrch tištěné elektrody s aplikovaným materiálem GO\_Pb, tentokrát ovšem po provedení čtyř měření v elektrochemickém průtočném systému. V porovnání k Obrázku 17 je obecně zřetelná nižší členitost povrchu materiálu.

Na Obrázku 18 vpravo (při větším zvětšení) lze vidět, že po proměření je materiál na povrchu SPE do jisté míry pórovitý, což by mohla mít na svědomí opakovaná oxidace a redukce při průběhu SWV měření. To může svědčit o tom, že měřením dochází k určitým změnám ve struktuře materiálu na chemické úrovni. Tuto skutečnost by ovšem mohla lépe potvrdit až mikroskopie atomárních sil AFM, případně jiné analytické metody.

Mimo pórů lze na proměřené elektrodě (Obrázek 18) vidět, že při měření došlo k tvorbě větších útvarů, patrně by se mohlo jednat o krystaly či agregáty. Tuto skutečnost by bylo opět nutno potvrdit jinou metodou – možné je provést s elektrodou vícero měření v průtočné cele a poté se pokusit o zjištění složení vzniklých agregátů pomocí energetické disperzivní rentgenové spektrometrie (EDX).

## ZÁVĚR

V rámci této práce byly připraveny nanomateriály na bázi grafen oxidu inkubací – disperze grafen oxidu s dusičnanem olovnatým (*GO\_Pb*) a disperze *GO\_Blank* obohacená o  $\text{NaNO}_3$ . Pro přípravu byly použity dvě různé metody – tou první byla inkubace obou složek s následnou separací a čištěním *GO\_Pb* opakovanou centrifugací, kdy byl přečištěný a resuspendovaný precipitát aplikován na povrch elektrod a nechán zaschnout při laboratorní teplotě. Druhou metodou byla „in-situ“ příprava, kdy se na povrch elektrod aplikovala přímo směs vodné disperze GO s  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  s následnou termální redukcí a zaschnutím v sušárně.

V rámci elektrochemického měření bylo zjištěno, že elektrody modifikované materiály, při jejichž přípravě bylo použito oplachování a separace centrifugací (krom *GO\_Pb* také i *GO\_Cu* vzniklý z disperze GO a  $\text{CuSO}_4$ ) nevykazovaly žádnou odezvu při elektrochemické detekci olovnatých kationtů: Ve stacionární cele s elektrolytem 0,1M KCl nebyly pozorovány žádné voltametrické píky oxidace Pb. Za pomoci UV-VIS bylo zjištěno, že supernatant oddělený po centrifugaci obsahuje materiál s absorbcí v rozsahu vlnových délek 230-250 nm, což by mohlo odpovídat absorbcí GO. Centrifugace byla proto vyhodnocena jako nepříliš vhodná metoda pro přípravu uvedených materiálů, neboť je možné, že aktivní část materiálu je při ní odstraněna.

Materiály *GO\_Pb* a *GO\_Blank* byly podrobeny termální a solvotermální redukcí. Nejlepší elektrochemickou odezvu při detekci  $\text{Pb}^{2+}$  měly SPE modifikované termálně redukovánými materiály v sušárně při 100 °C. Solvotermální redukce se vzhledem k získaným výsledkům nejevila jako vhodná metoda, neboť SPE modifikovaná solvotermálně redukováným *GO\_Pb* nevykazovala stabilní elektrochemickou odezvu, která by mohla být statisticky vyhodnocena. Proto se dále používaly elektrody s *GO\_Pb* a *GO\_Blank* ošetřené termální redukcí. U těchto byl sledován vliv doby cirkulace elektrolytu s  $\text{Pb}^{2+}$  v elektrochemickém průtočném systému před samotným měřením elektrod. Bylo zjištěno, že při ponechání SPE v průtočné cele při konstantním průtoku déle než 3 minuty, elektrochemická odezva při detekci olova již příliš nenarůstá.

Materiály *GO\_Pb* a *GO\_Blank* nebyly v rámci těchto měření příliš rozlišitelné, průměrná výška píky u materiálu *GO\_Blank* byla dokonce vyšší, než u materiálu *GO\_Pb* –  $(15,3 \pm 0,3) \mu\text{A}$  *GO\_Blank* a  $(14,2 \pm 0,5) \mu\text{A}$  *GO\_Pb*. V rámci provedených experimentů tedy nelze prokázat vliv ion-imprintingu u připravovaných nanomateriálů. Připravované materiály ovšem mají jasný pozitivní vliv na detekci olovnatých kationtů v elektrolytu při

aplikaci na povrch SPE. U čistých SPE proměřených se stejným elektrolytem za užití totožného EPS byla průměrná výška píku oxidace Pb pouze  $(7,5 \pm 0,4) \mu\text{A}$ . Připravené nanomateriály v tomto ohledu mohou až zdvojnásobit celkovou elektrochemickou odezvu.

Hlavním výsledkem práce je tedy zavedení a optimalizace některých parametrů metody pro modifikaci tištěných elektrod termálně redukováným GO či jeho deriváty a elektrochemické charakterizace takto připravených elektrod v průtočném elektrochemickém systému, což lze považovat za nezbytný základ pro další experimenty v této oblasti a pro další optimalizaci vedoucí ke kýžené citlivé detekci těžkých kovů.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] DOPORUČENÍ KOMISE 2011/696/EU ze dne 18. října 2011 o definici nanomateriálu. In: *Úřední věstník* [online]. B.m.: L 275, 2011, s. 38–40 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32011H0696&qid=1621375869624>
- [2] New materials: *Nanomaterials*. Nanowerk [online]. [cit. 2021-02-27]. Dostupné z: [https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction\\_to\\_nanotechnology\\_2.php](https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_2.php)
- [3] BENELMEKKI, Maria. An introduction to nanoparticles and nanotechnology. BENELMEKKI, Maria. *Designing Hybrid Nanoparticles* [online]. Morgan & Claypool Publishers, 2015, 2014 [cit. 2021-02-27]. ISBN 978-1-6270-5469-0. Dostupné z: doi:10.1088/978-1-6270-5469-0ch1
- [4] BANSOD, BabanKumar, Tejinder KUMAR, Ritula THAKUR, Shakshi RANA a Inderbir SINGH. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics* [online]. 2017, **94**, 443-455 [cit. 2021-5-19]. ISSN 09565663. Dostupné z: doi:10.1016/j.bios.2017.03.031
- [5] NAVRÁTILOVÁ, Adriana. *Možnosti elektrochemické detekce těžkých kovů v potravinách*. Zlín, 2019. Diplomová práce. Fakulta Technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.
- [6] FILIP, Jaroslav, Philipp WECHSLER, Josef STASTNY, Veronika MALKOVA, Antonin MINARIK, Stepan VINTER a Josef OSICKA. Simplified synthesis of silver nanoparticles on graphene oxide and their applications in electrocatalysis. *Nanotechnology* [online]. 2021, **32(2)** [cit. 2021-02-27]. ISSN 0957-4484. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6528/abb8a4
- [7] PRÁŠEK, Jan. *Uhlíkové nanočástice: grafen, nanotrubičky, fullereny* [online]. In: Brno, 2011, DOI: CZ.1.07/2.3//.00/09.0224. Dostupné z: <https://docplayer.cz/13523105-Uhlikove-nanocastice-grafen-nanotrubičky-fullereny-jan-prasek.html>
- [8] Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review. *Sensors* [online]. 2017, **17(10)** [cit. 2021-02-27]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s17102161
- [9] *Wikimedia Commons: Graphene structure* [online], [cit. 2021-05-10]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphene\\_structure.svg?fbclid=IwAR3wcvJd6UAgzxa78xWcs\\_Z8BKxMdNucP1rFTvBMFmA7mFOKNeH9KE7hotY](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphene_structure.svg?fbclid=IwAR3wcvJd6UAgzxa78xWcs_Z8BKxMdNucP1rFTvBMFmA7mFOKNeH9KE7hotY)



- [10] PEI, S. and H.-M. CHENG. The reduction of graphene oxide. *Carbon* [online]. 2012, **50**(9), 3210-3228 [cit. 2021-02-15]. ISSN 0008-6223. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
- [11] LEE, D. W. a J. W. SEO. Sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Carbon Ratio in Graphite Oxide with Different Preparation Times. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2011, **115**(6), 2705-2708 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: [doi:10.1021/jp107906u](https://doi.org/10.1021/jp107906u)
- [12] ALIYEV, Elvin, Volkan FILIZ, Muntazim M. KHAN, Young Joo LEE, Clarissa ABETZ a Volker ABETZ. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials* [online]. 2019, **9**(8) [cit. 2021-5-19]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: [doi:10.3390/nano9081180](https://doi.org/10.3390/nano9081180)
- [13] XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* [online]. 1859, **149**, 249-259 [cit. 2021-02-27]. ISSN 0261-0523. Dostupné z: [doi:10.1098/rstl.1859.0013](https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013)
- [14] DREYER, Daniel R., Sungjin PARK, Christopher W. BIELAWSKI a Rodney S. RUOFF. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2010, **39**(1), 228-240 [cit. 2021-5-19]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: [doi:10.1039/B917103G](https://doi.org/10.1039/B917103G)
- [15] HUMMERS, William S. a Richard E. OFFEMAN. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1958, **80**(6), 1339-1339 [cit. 2021-02-27]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: [doi:10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017)
- [16] KONIOS, Dimitrios, Minas M. STYLIANAKIS, Emmanuel STRATAKIS a Emmanuel KYMAKIS. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2014, **430**, 108-112 [cit. 2021-02-27]. ISSN 00219797. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jcis.2014.05.033](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.033)
- [17] GAO, Wei, Lawrence B. ALEMANY, Lijie CI a Pulickel M. AJAYAN. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* [online]. 2009, **1**(5), 403-408 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1755-4330. Dostupné z: [doi:10.1038/nchem.281](https://doi.org/10.1038/nchem.281)
- [18] SCHNIEPP, Hannes C., Je-Luen LI, Michael J. MCALLISTER, et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2006, **110**(17), 8535-8539 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: [doi:10.1021/jp060936f](https://doi.org/10.1021/jp060936f)

- [19] LV, Wei, Dai-Ming TANG, Yan-Bing HE, et al. Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano* [online]. 2009, **3**(11), 3730-3736 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn900933u
- [20] ZHAO, Bing, Peng LIU, Yong JIANG, Dengyu PAN, Haihua TAO, Jinsong SONG, Tao FANG a Weiwen XU. Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, **198**, 423-427 [cit. 2021-02-27]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.074
- [21] SHEN, Yang, Vittorio BOFFA, Ingrid CORAZZARI, Ang QIAO, Haizheng TAO a Yuanzheng YUE. Revealing hidden endotherm of Hummers' graphene oxide during low-temperature thermal reduction. *Carbon* [online]. 2018, **138**, 337-347 [cit. 2021-02-27]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2018.05.018
- [22] DUBIN, Sergey, Scott GILJE, Kan WANG, et al. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* [online]. 2010, **4**(7), 3845-3852 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn100511a
- [23] ZHOU, Yong, Qiaoliang BAO, Lena Ai Ling TANG, Yulin ZHONG a Kian Ping LOH. Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. *Chemistry of Materials* [online]. 2009, **21**(13), 2950-2956 [cit. 2021-02-27]. ISSN 0897-4756. Dostupné z: doi:10.1021/cm9006603
- [24] LI, Zheng, Tieqi HUANG, Weiwei GAO, Zhen XU, Dan CHANG, Chunxiao ZHANG a Chao GAO. Hydrothermally Activated Graphene Fiber Fabrics for Textile Electrodes of Supercapacitors. *ACS Nano* [online]. 2017, **11**(11), 11056-11065 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.7b05092
- [25] RAMESHA, Ganganahalli K. a Srinivasan SAMPATH. Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2009, **113**(19), 7985-7989 [cit. 2021-02-27]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/jp811377n

- [26] AHMAD, Siti Zu Nurain, Wan Norharyati WAN SALLEH, Ahmad Fauzi ISMAIL, Norhaniza YUSOF, Mohd Zamri MOHD YUSOP a Farhana AZIZ. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. *Chemosphere* [online]. 2020, **248** [cit. 2021-5-19]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126008
- [27] SHERLALA, A.I.A., A.A.A. RAMAN, M.M. BELLO a A. ASGHAR. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere* [online]. 2018, **193**, 1004-1017 [cit. 2021-5-19]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.093
- [28] *ACS Material. Industrial-Scale Graphene Nanoplatelets and Dispersions* [online]. [cit. 2021-5-19]. Dostupné z: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/industrial-scale-graphene-nanoplatelets-dispersions.html>
- [29] BRANGER, Catherine, Walid MEOUCHE a André MARGAILLAN. Recent advances on ion-imprinted polymers. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2013, **73**(6), 859-875 [cit. 2021-5-19]. ISSN 13815148. Dostupné z: doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021
- [30] ARDALANI, Mehdi, Mojtaba SHAMSIPUR a Abbas BESHARATI-SEIDANI. A new generation of highly sensitive potentiometric sensors based on ion imprinted polymeric nanoparticles/multiwall carbon nanotubes/polyaniline/graphite electrode for sub-nanomolar detection of lead(II) ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2020, **879** [cit. 2021-5-19]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2020.114788
- [31] WEI, Pengju, Zhigang ZHU, Runmin SONG, Zhanhong LI a Cheng CHEN. An ion-imprinted sensor based on chitosan-graphene oxide composite polymer modified glassy carbon electrode for environmental sensing application. *Electrochimica Acta* [online]. 2019, **317**, 93-101 [cit. 2021-5-19]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.05.136
- [32] NASRAOUI, Riham, Didier FLONER a Florence GENESTE. Analytical performances of a flow electrochemical sensor for preconcentration and stripping voltammetry of metal ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2009, **629**(1-2), 30-34 [cit. 2021-5-19]. ISSN 15726657. Dostupné z: doi:10.1016/j.jelechem.2009.01.024

- [33] FANG, Hailin, Fan TANG, Jianjun SHI, Huxiang ZHENG, Lianhua BI a Wei WANG. DETERMINATION OF TRACE LEAD AND CADMIUM USING STRIPPING VOLTAMMETRY IN FLUIDIC MICROCHIP INTEGRATED WITH SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODES. *Instrumentation Science & Technology* [online]. 2012, **40**(6), 590-602 [cit. 2021-5-19]. ISSN 1073-9149. Dostupné z: doi:10.1080/10739149.2012.706853
- [34] SONG, Wen-Jing, Xue-Wei WANG, Jia-Wang DING, Jun ZHANG, Rui-Ming ZHANG a Wei QIN. Electrochemical Sensing System for Determination of Heavy Metals in Seawater. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* [online]. 2012, **40**(5), 670-674 [cit. 2021-5-19]. ISSN 18722040. Dostupné z: doi:10.1016/S1872-2040(11)60545-8
- [35] SHEN, Liu-Liu, Gui-Rong ZHANG, Wei LI, Markus BIESALSKI a Bastian J. M. ETZOLD. Modifier-Free Microfluidic Electrochemical Sensor for Heavy-Metal Detection. *ACS Omega* [online]. 2017, **2**(8), 4593-4603 [cit. 2021-5-19]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.7b00611
- [36] MINCU, Nicolae-Bogdan, Veronica LAZAR, Dana STAN, Carmen Marinela MIHAILESCU, Rodica IOSUB a Andreea Lorena MATEESCU. Screen-Printed Electrodes (SPE) for In Vitro Diagnostic Purpose. *Diagnostics* [online]. 2020, **10**(8) [cit. 2021-5-19]. ISSN 2075-4418. Dostupné z: doi:10.3390/diagnostics10080517
- [37] ALIZADEH, Taher a Somaye AMJADI. Preparation of nano-sized Pb<sup>2+</sup> imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **190**(1-3), 451-459 [cit. 2021-5-19]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.067
- [38] HONTORIA-LUCAS, C., A.J. LÓPEZ-PEINADO, J.de D. LÓPEZ-GONZÁLEZ, M.L. ROJAS-CERVANTES a R.M. MARTÍN-ARANDA. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon* [online]. 1995, **33**(11), 1585-1592 [cit. 2021-5-19]. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/0008-6223(95)00120-3
- [39] YEH, Te-Fu, Jih-Ming SYU, Ching CHENG, Ting-Hsiang CHANG a Hsisheng TENG. Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water. *Advanced Functional Materials* [online]. 2010, **20**(14), 2255-2262 [cit. 2021-5-19]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201000274

[40] SHARMA, Neeru, Vikas SHARMA, Yachana JAIN, Mitlesh KUMARI, Ragini GUPTA, S. K. SHARMA a K. SACHDEV. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application. *Macromolecular Symposia* [online]. 2017, **376**(1) [cit. 2021-5-19]. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.201700006

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

- GO Grafen oxid
- rGO Redukovaný grafen oxid
- SEM Skenovací/rastrovací elektronový mikroskop
- TEM Transmisní elektronový mikroskop
- EPS Elektrochemický průtočný systém
- SPE Tištěná elektroda
- GCE Elektroda ze skelného uhlíku
- CV Cyklická voltametrie
- SWV Rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny
- EDX Energetická disperzivní rentgenová spektrometrie

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma binárních nanočástic: smíšená struktura (a), zapouzdřená struktura (b), dvouvrstvá struktura (c) prvků A, B [3] .....	12
Obrázek 2: Chemická struktura grafenu [9] .....	14
Obrázek 3: Projekce jedné z možných struktur grafen oxidu [12] .....	15
Obrázek 4: Schématické znázornění možných interakcí kovů a grafen oxidu [28] .....	20
Obrázek 5: Voltamogramy CV (první sken) pro GCE modifikované GO_Cu_c (červená), GO_Pb_c (modrá), GO_Blank_c (zelená) a inkubované v roztoku Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . Stacionární systém, elektrolyt 0,1M KCl .....	31
Obrázek 6: Bližší popis tištěné elektrody (SPE) [36] .....	32
Obrázek 7: Fotografie používaného elektrochemického průtočného systému .....	33
Obrázek 8: Ilustrativní porovnání SWV voltamogramů elektrod modifikovaných materiálem GO_Pb redukovaných při teplotách 80 °C (t80_SPE_B; zelená), 100 °C (t100_SPE_C; modrá), 200 °C (t200_SPE_A; žlutá), elektrolyt 0,1M KCl s Pb <sup>2+</sup> o koncentraci 1 mg/l, pH = 2,2 .....	34
Obrázek 9: Výšky SWV piků oxidace olova pro SPE modifikované GO_Blank (modré sloupce) a GO_Pb (oranžové sloupce, opakované měření – šedé sloupce) s různou dobou cirkulace elektrolytu (0,1M KCl s 1 g/l Pb <sup>2+</sup> , pH = 2,2) systémem .....	36
Obrázek 10: Srovnání průměrných výšek piků elektrod s různými materiály v průběhu čtyř měření – termálně redukované materiály v sušárně (GO_Blank – oranžová; GO_Pb – modrá) a solvotermálně redukovaný materiál (GO_Pb_s – zelená) .....	38
Obrázek 11: Závislost výšky SWV piků oxidace Pb na potenciálu – měřeno na SPE modifikovaných GO_Pb redukovaných v sušárně při 100 °C (směrnice lineární závislosti sestrojena po vyloučení odlehlých hodnot) .....	39
Obrázek 12: Závislost výšky SWV piků na potenciálu – měřeno na SPE modifikovaných materiálem GO_Pb redukovaných solvotermálně v autoklávu (120 °C) – nelze jednoznačně vyvodit lineární závislost .....	39
Obrázek 13: Závislost korigované výšky piku I <sub>kor</sub> na čísle měření – materiál redukovaný v sušárně při 100 °C. Pro každé měření (1 – 4) jsou vyneseny výšky piku pro tři elektrody připravené a měřené stejným způsobem .....	40
Obrázek 14: Závislost výšek piků na počtu měření při sérii 10 měření bez vyjmutí SPE z průtočné cely pro materiál GO_Blank (SPE_A – modrá; SPE_B – zelená) a GO_Pb (SPE_C – červená; SPE_D – žlutá) .....	41
Obrázek 15: Spektrum FTIR pro materiály GO (červená), GO_Pb (tmavě modrá), GO_1/5Pb (světle modrá) .....	42
Obrázek 16: Vztažené intenzity absorpance materiálů (GO – modrá; GO_Pb – oranžová, GO_1/5Pb – šedá) ku absorpaci při 1608 cm <sup>-1</sup> .....	43
Obrázek 17: Snímky ze SEM – SPE modifikovaná materiálem GO_Pb (pouze oplach bez měření), vlevo zvětšení 790x, vpravo 4700x .....	44

Obrázek 18: Snímky ze SEM – SPE modifikovaná materiálem GO\_Pb (po provedení 4 měření v elektrochemické průtočné cele); vlevo zvětšení 660x, vpravo 6600x  
.....44