

# **Modifikace a charakterizace elektrod nanomateriály s funkcionalitami pro sorpci polutantů**

Lukáš Janků

---

Bakalářská práce  
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2024/2025

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

|                   |                                                                                           |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Jméno a příjmení: | Lukáš Janků                                                                               |
| Osobní číslo:     | T22691                                                                                    |
| Studijní program: | Materiály a technologie                                                                   |
| Specializace:     | B0711A130009 Ochrana životního prostředí                                                  |
| Forma studia:     | Prezenční                                                                                 |
| Téma práce:       | Modifikace a charakterizace elektrod nanomateriály s funkcionalitami pro sorpci polutantů |

### Zásady pro vypracování

- 1) Literární rešerše zadaného tématu
- 2) Testování různých metod depozice nanomateriálů s příslušnými funkcionalitami na povrch elektrod
- 3) Elektrochemická charakterizace takto modifikovaných elektrod, charakterizace jejich interakce s vybranými polutanty
- 4) Zhodnocení výsledků, jejich prezentace ve formě bakalářské práce

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] SHUBHA, A. et al., 2022. Ternary poly(2-ethyl-2-oxazoline)-polyvinylpyrrolidone-graphene nanocomposites: Thermal, electrical, dielectric, mechanical, and antibacterial profiling. *Diamond and Related Materials* 125, 109001
- [2] AMARI, A. et al., 2024. Innovative Solutions for Water Treatment: Unveiling the Potential of Polyoxazoline Polymer Activated Carbon Composite for Efficient Elimination of Lead Ions. *Water* 16, 466
- [3] BOULTIF, W. et al., 2023. Chitosan and Metal Oxide Functionalized Chitosan as Efficient Sensors for Lead (II) Detection in Wastewater. *Separations* 10, 479
- [4] Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce:

**doc. Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

**2. ledna 2025**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**16. května 2025**

L.S.

---

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

---

**doc. Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2025

## PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

### Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- 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 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(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne .....

.....

podpis autora



## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá charakterizací elektrod modifikovaných nanomateriály s cílem ověřit jejich funkčnost při sorpci polutantů, konkrétně iontů těžkých kovů. Pro hodnocení vlastností těchto materiálů byla využita metoda elektrochemické impedanční spektroskopie, která umožňuje detailní analýzu elektrochemických procesů probíhajících na povrchu elektrody. Práce popisuje celý experimentální postup od modifikace elektrod přes samotná měření až po zpracování dat a vyhodnocení výsledků. Na základě získaných poznatků jsou v závěru navrženy doporučení a směry pro další výzkum v oblasti senzorických aplikací s těmito materiály.

Klíčová slova

Sorpce, grafen oxid, poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOX), elektrochemická impedanční spektroskopie, kyselina polylactická

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the characterization of electrodes modified with nanomaterials in order to verify their functionality in the sorption of pollutants, specifically heavy metal ions. To evaluate the properties of these materials, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method was used, which allows a detailed analysis of the electrochemical processes taking place on the electrode surface. The paper describes the whole experimental procedure from the modification of the electrodes through the measurements themselves to the data processing and the evaluation of the results. Based on the findings, recommendations and directions for further research in the field of sensor technology with these materials are proposed in the conclusion.

Keywords: keyword, keyword

Sorption, grafen oxid (GO), poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOX), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), polylactic acid (PLA)

## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat panu doc. Ing. Jaroslav Filip, Ph.D. za vedení bakalářské práce a pomoc během výzkumu a jeho zpracování. Dále bych chtěl poděkovat rodině, blízkým kamarádům a přítelkyni za podporu během studia.

# OBSAH

|                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ÚVOD.....</b>                                                                    | <b>11</b> |
| <b>I TEORETICKÁ ČÁST .....</b>                                                      | <b>12</b> |
| <b>1 SORPCE A ODSTRANĚNÍ POLUTANTŮ/KOVŮ .....</b>                                   | <b>13</b> |
| 1.1 ELEKTROCHEMICKÉ METODY ČIŠTĚNÍ VOD .....                                        | 13        |
| 1.1.1 Elektrodepozice .....                                                         | 13        |
| 1.1.2 Elektrokagulac .....                                                          | 14        |
| 1.1.3 Elektroflotace .....                                                          | 14        |
| 1.1.3 Elektrooxidace .....                                                          | 14        |
| <b>2 (NANO)MATERIÁLY PRO SORPCI A DETEKCI POLUTANTŮ.....</b>                        | <b>16</b> |
| 2.1 POLYMER POLY(2-ISOPROPYL-2-OXAZOLIN) .....                                      | 16        |
| 2.2 GRAFEN OXID (GO).....                                                           | 17        |
| 2.2.1 Modifikace GO polymery .....                                                  | 19        |
| 2.2.2 Využití polymerních kartáčů .....                                             | 21        |
| 2.3 DETEKCE KOVŮ ZA POMOCÍ GRAFTOVÁNÍ PIPOX NA POVRCH GO .....                      | 21        |
| <b>3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS).....</b>                        | <b>22</b> |
| 3.1 PRINCIP METODY EIS .....                                                        | 22        |
| 3.2 ZAPOJENÍ METODY EIS PRO IDENTIFIKACI TĚŽKÝCH KOVŮ .....                         | 23        |
| <b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>                                                      | <b>25</b> |
| <b>4 CÍL PRÁCE .....</b>                                                            | <b>26</b> |
| <b>5 MATERIÁLY A VYBAVENÍ.....</b>                                                  | <b>27</b> |
| <b>6 METODIKA .....</b>                                                             | <b>28</b> |
| 6.1 PŘÍPRAVA DISPERZÍ .....                                                         | 28        |
| 6.2 MODIFIKACE ELEKTROD.....                                                        | 28        |
| 6.3 MĚŘENÍ ZA POMOCÍ METODY EIS.....                                                | 28        |
| <b>7 VÝSLEDKY.....</b>                                                              | <b>30</b> |
| 7.1 VÝBĚR EKVIVALENTNÍCH ELEKTRICKÝCH OBVODŮ PRO MODELOVÁNÍ .....                   | 32        |
| 7.2 POPIS ELEKTROCHEMICKÉHO CHOVÁNÍ JEDNOTLIVÝCH ELEKTROD POMOCÍ<br>METODY EIS..... | 34        |
| 7.2.1 Elektrody modifikovány za pomoci PLA .....                                    | 35        |
| 7.2.2 Elektrody modifikované GO v PLA matrici .....                                 | 39        |
| 7.2.3 Elektrody modifikované GO-PiPOX v PLA polymerní matrici .....                 | 42        |
| 7.3 SROVNÁNÍ MATERIÁLŮ MODIFIKOVANÝCH ELEKTROD .....                                | 45        |
| <b>8 DISKUZE .....</b>                                                              | <b>47</b> |
| <b>ZÁVĚR .....</b>                                                                  | <b>49</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>                                               | <b>51</b> |
| <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                                                         | <b>55</b> |

|                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| <b>SEZNAM TABULEK.....</b>                      | <b>57</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b> | <b>58</b> |
| <b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>                       | <b>59</b> |

## ÚVOD

Voda je nezbytnou součástí života všech organismů pro metabolismus buněk. Je sice označována jako nevyčerpatelný zdroj, ale v regionálních a lokálních dimenzích se naopak vyskytuje v omezeném a nerovnoměrně rozloženém množství. S rozvojem a nárůstem počtu obyvatel se potřeba vody zvyšuje a tím i nutnost jejího čištění. Jako jeden z hlavních problémových faktorů při čištění vody je detekce některých těžkých kovů a jejich následné vyčištění, protože se nejedná o organický rozložitelný materiál. Některé těžké kovy jsou toxické už při stopovém výskytu, což můžeme pozorovat například při maximálně přípustném limitu rtuti ve vodě (1 µg/l), při vyšších koncentracích nám dokonce hrozí zdravotní potíže. Mez detekce tohoto kovu je pro některé metody výrazně nad maximální limitem, a tak je náročné jej spolehlivě detekovat. Vidu, R. *et al.* (2020)

Tato bakalářská práce se zabývá modifikací elektrod nanomateriály s funkcionalitami pro sorpci iontů kovů, a jejich charakterizací. Jako nanomateriál byl využit grafen oxid „graftovaný“ polymerem poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOX). Ten byl vybrán kvůli jeho předpokládaným vlastnostem pro sorpci a následnou detekci těžkých kovů, zde konkrétně mědi. Připravené elektrody byly inkubovány v roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  a následně metodou elektrochemické impedanční spektroskopie bylo zjišťováno, zda a v jaké míře lze touto metodou monitorovat sorpci  $\text{Cu}^{2+}$  iontů na připravené elektrody.

## **I    TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 SORPCE A ODSTRANĚNÍ POLUTANTŮ/KOVŮ

V rychle rostoucím průmyslovém odvětví se zvyšuje využívání toxických kovů a s tím i znečištění vod těmito polutanty. To je pro společnost problematické z důvodu negativního vlivu na lidské zdraví. Některé těžké kovy (například olovo, měď, kadmium nebo rtuť) jsou toxické už při velmi nízkých koncentracích, a tedy náročné na detekci ve vodě. Tyto kovy se dokážou následně akumulovat v potravě, kterou přijímáme do našeho těla. I přes snahu zlepšit cyklus využití vody v průmyslu a jejího opětovného čištění jsou těžké kovy kvůli svým fyzikálně chemickým vlastnostem jednou z nejnáročnějších složek na vyčištění. (Vidu, R. *et al.* 2020) Proto se vývoj nástrojů a technologií pro kvantifikaci, analýzu a monitorování těžkých kovů stal stejně podstatným jako vývoj nových nanotechnologií na odstraňování iontů těžkých kovů. Jednou z technologií odstranění iontů kovů z vod je jejich sorpce na různé materiály, např. sorbenty na uhlíkové bázi. (Vidu, R. *et al.* 2020)

Absorbenty na uhlíkové bázi jsou charakterizovány heterogenními a nepravidelnými povrchy, které podporují adsorpci iontů těžkých kovů. Při použití nanočástic k úpravě povrchu absorbentů dochází k tvorbě makro-shluků, načež se zvyšuje objemová plocha povrchu pro aktivní sorpci. Povrchová modifikace uhlíkových absorbentů při optimalizaci jejich fyzikálně-chemických a sorpčních vlastností je důležitá při vývoji nových technologií. (Vidu *et al.*, 2020). Elektrochemie aplikovaná k odstranění iontů těžkých kovů má výhodu v tom, že získává zpětně kovy při čištění vod z různých průmyslových odvětvích, specifitěji při galvanickém pokovování, zpracování ropy nebo textilního zpracovávání. Na největším znečištění má podíl průmysl výroby baterií.

### 1.1 Elektrochemické metody čištění vod

Nejčastějšími elektrochemickými metodami čištění vod jsou elektrodpozice, elektrokoagulace, elektroflotace a elektrooxidace. Při čištění vod pomocí elektrochemie nedochází ke kontaminaci vody dalšími látkami. Navíc lze ionty těžkých kovů selektivně odstraňovat.

#### 1.1.1 Elektrodpozice

Elektrodpozice je považována za ekologicky šetrnou metodu sloužící k separaci a obnově těžkých kovů z odpadních vod. Její hlavní výhodou je, že nevznikají trvalé odpadní zbytky. Úprava odpadních vod obsahujících kovové ionty, jako jsou  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$ , která se děje pomocí průtoku porézními elektrodami, je efektivní zejména při čištění velkého objemu

vod s nízkou koncentrací těchto prvků. Při tomto procesu se využívají různé druhy elektrod, například železné elektrody. (Delgado *et al.*, 2021)

### 1.1.2 Elektrokoagulace

Elektrokoagulace je elektrochemický proces, při kterém jsou kontaminanty zachytávány ve vločkách, jež lze následně odstranit z elektrolytické směsi. Současně dochází k destabilizaci náboje polutantů působením elektrického proudu, což způsobuje rozpad elektrody. Kovové ionty uvolněné rozpouštěním anody a následnou hydrolýzou fungují jako koagulanty, které neutralizují nabitě částice, díky svému dipólovému momentu a oxidačním vlastnostem se vážou na nečistoty, vytvářejí s nimi komplexy a tím podporují vznik vloček. Při elektrokoagulaci se často používají hliníkové a železné elektrody, jelikož jsou efektivní při odstraňování konkrétních těžkých kovů. Jsou populární zejména kvůli jejich vysoké účinnosti, dostupnosti, bezpečnosti, ekonomické výhodnosti a spolehlivosti. Výhodou elektrokoagulace je nenáročný provoz zařízení s vysokou účinností a rychlostí. (Yadav & Kamsonlian, 2022)

### 1.1.3 Elektroflotace

Elektroflotace je metoda, která umožňuje separaci iontů nebo pevných částic suspendovaných či rozpuštěných v kapalině. Děje se tak díky jejich přichycení na jemných bublinkách vodíku a kyslíku, které vznikají na katodě a anodě. Tyto bubliny stoupají k povrchu. Možnost flotace chemických látek je závislá na jejich hydrofilicitě. V této studii bylo za pomoci elektroflotace možné odstranit až 97 % Pb, Ba a Zn s celkovou spotřebou energie 14 KWh m<sup>-3</sup>. (De Oliveira Da Mota *et al.*, 2014)

### 1.1.3 Elektrooxidace

Přímá elektrooxidace se zaměřuje na vytváření hydroxylových radikálů, které mohou být buď chemicky, nebo fyzicky adsorbovány na polutanty. Chemická adsorpce radikálů vede k vytvoření oxidačních sloučenin, které napomáhají degradaci znečišťujících látek, zatímco fyzická adsorpce způsobuje jejich úplný rozklad. Metoda nepřímé elektrooxidace využívá chlór spolu s chlornanem vytvořeným pomocí anody. Tato kombinace pomáhá napadat jak anorganické, tak organické složky přítomné v proudě odpadní vody. Zde obvykle nadměrné množství chloru napomáhá procesu oxidace prostřednictvím chlornanových radikálů. Přítomnost nadměrného chloru však může vést k tvorbě chlornanových produktů, což není příznivé. Z výsledků této studie (Nair *et al.*, 2023)

vyplývá, že různé typy elektrooxidace – přímá a nepřímá – mají specifický potenciál, který závisí na konkrétních podmínkách. Dále můžeme říct, že elektrody z borem dopovaného diamantu jsou ideální pro nepřímou elektrooxidaci, protože jejich schopnost generovat hydroxylové radikály z odpadního proudu podporuje úplnou mineralizaci organických látek. Tento proces vede k významnému snížení parametrů jako je chemická spotřeba kyslíku, odstranění barvy a celkový organický uhlík v odpadních vodách. (Nair *et al.*, 2023)

## 2 (NANO)MATERIÁLY PRO SORPCI A DETEKCI POLUTANTŮ

Polymerní materiály reagující na vnější podněty jsou zásadní pro návrh chytrých a funkčních zařízení. Tyto polymerní materiály jsou dnes široce využívány v různých vědeckých a technologických oblastech jako je medicína, elektronika, měkká robotika, chemický a automobilový průmysl, a mnohé další. Polymerní materiály reagující na vnější vlivy mají pro budoucnost velký potenciál díky své všestrannosti. Tyto pokročilé materiály mohou reagovat na změny nebo přítomnost různých chemických, fyzikálních a biologických podnětů, jako jsou světlo, teplota, pH, magnetická nebo elektrická pole, tlak, mikroorganismy, bakterie, viry, toxické látky, a podobně. Mezi polymerní materiály reagující na vnější podněty patří i polymer PiPOX (De Silva *et al.*, 2025), který byl testován v této práci.

### 2.1 Polymer poly(2-isopropyl-2-oxazolin)

PiPOx patří do skupiny polymerů s poly(2-oxazolin) skupinou, která obsahují jeden atom kyslíku a jeden atom dusíku. Obvykle se syntetizují metodou, která zahrnuje reakci nitrilu s 3-amino-1-propanolem, přičemž jako katalyzátor se používá chlorid zinečnatý nebo dehydratovaný octan zinečnatý. (Varanaraja *et al.*, 2021)

Tyto polymery mají dobré termodynamické vlastnosti a vynikající biokompatibilitu (Jung, Kim and Jang, 2016). Mají vysoce rozvětvenou amorfni strukturu, která jim poskytuje jedinečné fyzikálně-chemické vlastnosti a umožňuje snadnou chemickou modifikaci těchto polymerů. To může být využito pro zvýšení jejich afinity pro specifické látky. Příkladem může být zlepšení rozpustnosti oxidu grafenu ve vodě po jeho modifikaci polyoxazilinovým polymerem (Trikkalitis *et al.*, 2021). Jeden z členů poly(2-oxazoline) skupiny byl testován i pro odstraňování olovnatých iontů při úpravě vody. V onom výzkumu se ukázal polymer poly 2-methoxykarbonylpropyl-2-oxazolin jako nevhodný z důvodu postupného rozpadu ve vodním prostředí při opakovaných cyklech absorpce a desorpce (Amari *et al.*, 2024). Poly(2-oxazolin) polymery mohou být i integrovány s dalšími nanomateriály. Konkrétně Poly(2-ethyl-2-oxazolin) v kombinaci s polyvinylpyrrolidonem byl plněn různými koncentracemi grafenových nanočástic, což mělo výrazný vliv na chemické a fyzikální vlastnosti výsledných materiálů (teplotní stabilita, mechanická pevnost...), ale i na jejich termo-elektrické vlastnosti. Kromě toho byl poly 2-methoxykarbonylpropyl-2-oxazolin (POZ-AC) integrován do aktivního uhlí prostřednictvím růstu polymeru *in situ*. Takto připravené

nanočástice vykazovaly interakci mezi ionty olova a funkčními skupinami, jako jsou amidové skupiny a esterové funkční skupiny. Tento výzkum otevřel cestu pro využití polyoxazolinových polymerů při úpravě vod. Odstranění olovnatých iontů pomocí POZ-AC probíhalo v souladu s Langmuirovou izotermou a kinetikou pseudo-druhého řádu. Studie prokázala, že POZ-AC-20 vykazuje výjimečnou adsorpční kapacitu 365 mg/g, přičemž této hodnoty bylo dosaženo během pouhých 37 minut. Tato studie dokázala potenciál použití polyoxazolinových polymerů v aplikacích na úpravu vody. (Amari *et al.*, 2024)

## 2.2 Grafen oxid (GO)

Uhlík je jedním ze základních a nejvíce obsazených prvků na Zemi. Je dobře známý pro tvorbu různých druhů alotropů – materiálů, které obsahují stejné chemické prvky, ale mohou se vyskytovat v různých strukturních formách. Nejznámějšími uhlíkovými alotropy jsou diamant, fulleren nebo grafit, který je prekurzorem grafenu. O grafen je intenzivní zájem z důvodu jeho mimořádných fyzikálních vlastností laditelných s chemickými. Grafen je jedna vrstva grafitu, jeden atom tenká s dvourozměrnými laterálně spojenými pravidelnými šestiúhelníky tvořenými uhlíkovými atomy. (Zhu *et al.*, 2010) Zároveň je grafit prekurzorem GO a materiálů z něj odvozených, především redukovaného grafen oxidu (rGO).

Běžná metoda výroby GO spočívá v oxidaci grafitu a následné exfoliaci. Exfoliace je proces, který rozděluje vrstvené materiály na jednotlivé vrstvy, typicky o nanometrové tloušťce. Toho je dosaženo zavedením kyslíkových skupin do grafitu při jeho oxidaci, což vede k zvětšení mezivrstevní vzdálenosti a následnému oddělení jednotlivých vrstev. Vzniklý GO může být dále chemicky, elektrochemicky nebo tepelně redukován na rGO, který obsahuje pořád ještě dost defektů a kyslíkových funkčních skupin. Stojí za zmínku, že chemicky redukováný GO má odlišnou strukturu od tepelně redukovaného GO (Trikkaliotis *et al.*, 2021).

Samotný GO je derivát grafenu s pravidelnou strukturou narušenou oxidací. Jednou ze zásadních vlastností přítomností funkčních skupin v GO je, že jejich variace mohou vyladit mimo jiné elektrické, mechanické, tepelné a fyzikální vlastnosti. GO může pokrýt oblast vodiče, polovodiče či izolantu v závislosti na jeho oxidační změně. Tato ladící vlastnost dělá z GO vhodného kandidáta pro velkou škálu aplikací. (Sharma *et al.*, 2020). U GO jakožto u uhlíkatého materiálu byla zjištěna možnost absorpce těžkých kovů za pomoci funkčních

skupin díky jeho velkému specifickému povrchu a velkému množství funkčních skupin. (Yang *et al.*, 2019)

K odstranění těžkých kovů ve vodě jsou testovány absorbenty na bázi uhlíku jako je grafen a jeho deriváty. GO má vysoký specifický povrch a velké množství povrchových funkčních skupin, které jsou klasifikovány podle heteroatomů na povrchu uhlíku. Příklady této klasifikace jsou funkční skupiny obsahující kyslík, síru nebo dusík. Funkčnost a množství každého typu skupiny lze změnit fyzikální nebo chemickou úpravou povrchu. Tyto povrchové funkční skupiny odpovídají za fyzikálně-chemické interakce zodpovědné za efektivní absorpci těžkých kovů.

Další zlepšení vlastností uhlíkových materiálů může být za pomoci modifikace těchto materiálů. Tyto modifikace mohou zlepšit povrchové vlastnosti uhlíkových absorbentů, zvýšit přítomnost funkčních skupin nebo zlepšit strukturní stabilitu. Obecně jsou intermolekulární interakce mezi funkčními skupinami a těžkými kovy komplexní v závislosti na heterogenitě a chemii uhlíkového povrchu, iontových prostředích vodního povrchu a povaze absorbátu. Mechanismy, které nastávají při absorpci těžkých kovů na absorbenty, mohou být fyzikální absorpce, elektrostatická interakce, iontová výměna, nebo povrchová komplexace. Absorpce určitých těžkých kovů také závisí na aktivních funkčních skupinách na povrchu uhlíku. Můžeme tedy říct, že jednotlivé funkční skupiny mohou ovlivnit absorpci těžkých kovů a zároveň jejich selektivitu. Například funkční skupiny obsahující dusík přispívají většinou k selektivní absorpci těžkých kovů na nanomateriály a vykazují dobrou absorpční schopnost k vodnému  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$ . (Yang *et al.*, 2019)

V další studii byly hybridní materiály na bázi redukováného GO a titaničitanu (rGO TH) připraveny pomocí alkalického hydrotermálního procesu, přičemž jako nosič byl použit oxid titaničitý ve formě  $\text{Ti}(\text{OH})_x$  nanosený na grafenoxid. Částice výsledného nanokompozitu rGOTH dosahovaly velikosti až několika stovek mikrometrů, což usnadňovalo jeho separaci po adsorpci pomocí jednoduchého srážení. Díky těmto rozměrům byl materiál vhodný jak pro dávkovou, tak i fixní adsorpci.

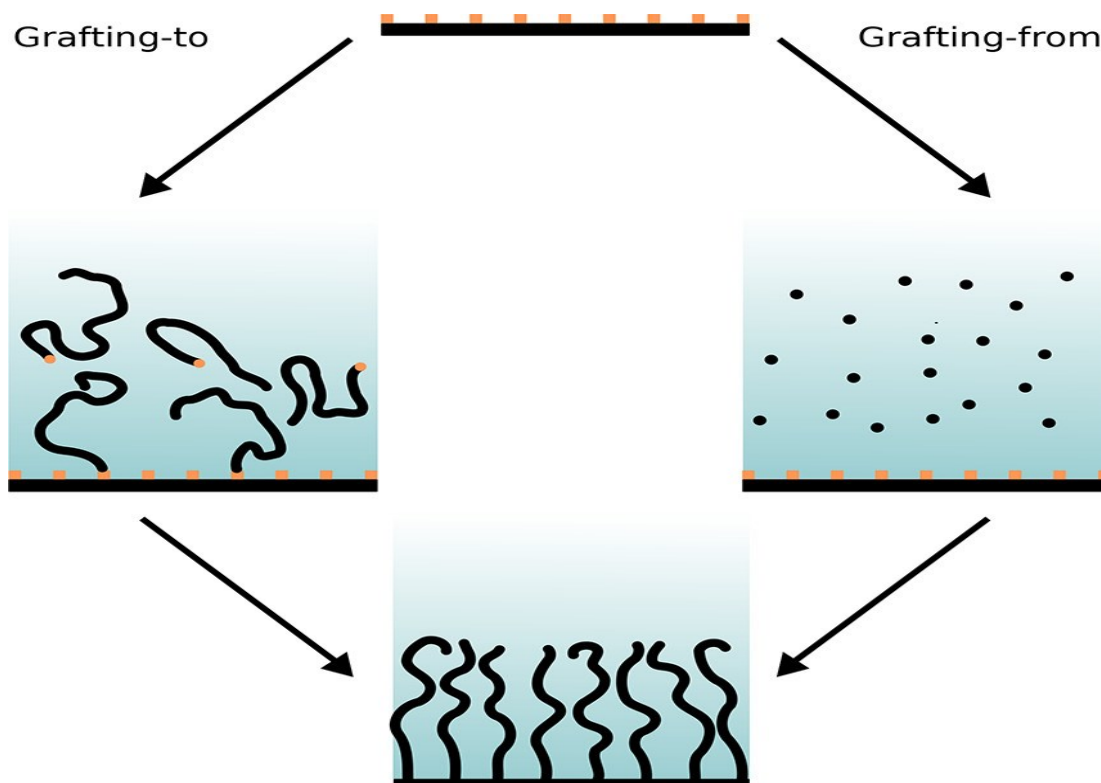
Důležitým zjištěním bylo, že rGOTH vykazoval velmi rychlou adsorpční kinetiku a vysokou kapacitu pro zachycování těžkých kovů z odpadních vod. I po šesti cyklech použití si materiál zachoval vysokou účinnost, což ukazuje jeho výbornou recyklovatelnost. Analýzy připraveného sorbentu potvrdily, že hlavními mechanismy adsorpce byla iontová výměna, elektrostatické interakce a koordinační interakce s ionty kovů. Z hlediska selektivity byl materiál obzvláště účinný při odstraňování  $\text{Pb}^{2+}$ , a to i ve směsi s jinými ionty.

Nanokompozit rGOTH prokázal vysokou účinnost, opakovanou použitelnost a možnost nasazení ve fixních adsorpčních systémech, což z něj činí velmi perspektivní materiál pro praktické využití při čištění průmyslových odpadních vod od těžkých kovů. (Yang *et al.*, 2025)

### 2.2.1 Modifikace GO polymery

Ultratenké polymerní vrstvy, které jsou připojeny k substrátu, mohou výrazně ovlivnit povrchové vlastnosti jako jsou adheze, mazání, smáčivost, tření a biokompatibilita. Tyto vrstvy se často používají k úpravě povrchových vlastností různých materiálů, aniž by se změnila jejich objemové vlastnosti. Trvalé kovalentní ukotvení polymerů na povrch lze dosáhnout dvěma hlavními metodami: grafting-from a grafting-to (viz obr. 1).

U metody grafting-from je polymerace iniciována přímo na povrchu substrátu pomocí připojených (obvykle kovalentně vázaných) iniciačních skupin. Naproti tomu metoda grafting-to spočívá v reakci koncově funkcionalizovaných polymerních řetězců s komplementárními funkčními skupinami na povrchu, což vede k vytvoření pevně vázaných polymerních řetězců. Tato povrchová modifikace poskytuje makroskopickým povrchům vhodnou funkcionalitu pro efektivnější interakci s ionty a externími složkami. (Zdyrko and Luzinov, 2011)



Obrázek 1 Metody : Grafting to / Grafting from

*Zdroj : (Zdyrko and Luzinov, 2011)*

Ve studii Osicka *et al.*, 2017, bylo prokázáno, že povrchová modifikace GO methakrylátovými polymery ovlivnila kompatibilitu s matricí poly(dimethylsiloxanu) a fyzikální a tepelné vlastnosti kompozitů poly(dimethylsiloxanu) (PDMS). Měření kontaktního úhlu potvrdilo zlepšenou kompatibilitu částic GO nagraftovaných polymerem s matricí PDMS, zvláště když byl GO nagraftován řetězcí poly(*n*-butyl methakrylát). Bylo zjištěno, že modifikace způsobily významný pokles aktivační energie a působily jako změkčovadlo pro PDMS matrici, což má pozitivní vliv na fotoaktivační chování. Tento výsledek byl potvrzen dynamickou mechanickou analýzou.

Tepelná vodivost byla také zlepšena přítomností částic GO a polymerem naroubovaný GO výrazněji zvýšil tepelnou vodivost díky lepší disperzibilitě částic v matrici PDMS. Nakonec byl objasněn princip fotoaktivace a bylo zjištěno, že kompozity obsahující částice GO–PBMA měly nejlepší vlastnosti díky pružnějším polymerním řetězcům a lepší distribuci tepla v matrici PDMS. (Osicka *et al.*, 2017)

### 2.2.2 Využití polymerních kartáčů

Polymerní kartáče tvoří dlouhé makromolekuly, které jsou jedním koncem nagraftovány z/nebo na povrchy či rozhraní v takové hustotě, že se jejich řetězce rozpínají směrem od něj. Díky této vlastnosti se polymerní kartáče staly oblíbeným prostředkem pro úpravu povrchů, zejména při vývoji biomimetických maziv a antivegetačních či antimikrobiálních vrstev. (Bhayo *et al.*, 2022) Mezi výhody graftování polymerních kartáčů patří jejich snadné a kontrolovatelné zavádění na povrchy, stabilita a přesná alokace. Navíc tyto povrchové polymerní struktury mohou plnit i funkci materiálů reagujících na vnější podněty, například na kolísání teploty, změny pH nebo složení rozpouštědla. Slouží také nejen jako prostředek k vytvoření nových povrchových funkcionalit, ale i jako způsob vyladění povrchových vlastností. Citlivá a selektivní povaha kartáčů tak dává vzniknout mj. široké škále potenciálních senzorů (Van Eck, Chiappisi and De Beer, 2022).

Běžnými materiály, ze kterých lze připravit polymerní kartáče je například Poly(2-hydroxyethylmethakrylát), který se používá jako páteř pro polymerní kartáče. Povrchy lze však modifikovat i kartáči z polymeru PiPOX, jak je doloženo např. studiemi (Varanaraja *et al.*, 2021). Tyto kartáče mohou vnést velký počet aktivních vazebných míst na různé typy povrchu (např. křemíkové wafery) (Agrawal *et al.*, 2012). Doposud ale nebylo publikováno využití PiPOXu na modifikaci GO. Tento experimentální materiál byl nicméně připraven na pracovištích Centra polymerních systému UTB a byl testován v této práci.

## 2.3 Detekce kovů za pomoci graftování PiPOX na povrch GO

V dnešní době je snaha o vývoj ekonomických a šetrných senzorů těžkých kovů, které mají široké spektrum detekce. Základním principem elektrochemických senzorů těžkých kovů je především měření elektrického proudu vzniklého oxidací atomů daného kovu na povrchu elektrody (Lu *et al.*, 2017). Dalším možným typem senzorů jsou tzv. afinitní senzory, které poskytují signál v případě vazby molekul (iontů, atomů, částic...) analytu na povrch převodníku. Tento princip lze využít i při detekci těžkých kovů, jak dokazuje např. studie (Boultif *et al.*, 2023). U afinitních senzorů je běžněji využívána metoda elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). (Boultif *et al.*, 2023)

### 3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS)

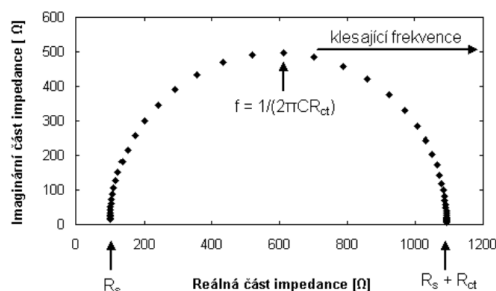
#### 3.1 Princip metody EIS

EIS je metoda, která poskytuje kompletní popis elektrochemického chování zkoumaného systému. Při této metodě na pracovní elektrodu vkládáme konstantní potenciál se superponovaným střídavým potenciálem o konstantní amplitudě, ale různé frekvenci (typicky od 0.1-1 MHz do 100 mHz). Potenciál je buď zvolen vůči referenční elektrodě anebo se měří při potenciálu nezatíženého obvodu – potenciál proudově nezatížené elektrody. Pro měření se používají tři elektrody: pracovní, referenční a pomocná, ponořené v roztoku elektrolytu a připojené k potenciostatu s frekvenčně-analytickým modulem umožňujícím řídit superponovaný střídavý potenciál. Při zapojení samotném se sleduje závislost protékajícího proudu mezi pracovní a pomocnou elektrodou na napětí vkládaném mezi pracovní a referenční elektrodu. Cílem této metody je tedy změřit střídavou složku proudové odezvy při různých frekvencích superponovaného potenciálu. Označujeme ji jako impedanci.

Impedance je komplexní veličina, má tedy dvě složky: reálnou a imaginární, které jsou závislé na frekvenci. Nejčastější způsob zobrazování získaných dat je pak tzv. Nyquistův graf, kde vynášíme imaginární složku impedance vůči té reálné (viz obr. 2). Pro vyhodnocení a interpretaci Nyquistových diagramů hledáme tzv. ekvivalentní obvod popisující chování systému povrch elektrody/elektrolyt. Jednotlivé prvky tohoto obvodu by měly mít svoji vlastní fyzikální interpretaci, tj. reprezentovat skutečné děje probíhající na fázovém rozhraní elektroda-elektrolyt. Základními prvky jsou rezistor (R), kondenzátor (C) a cívka (L), lze ale použít i prvky elektrochemie, například Warburgova (W) či Gerisherova impedance (G). Pro kondenzátory s neideálním chováním se často volí tzv. prvek s konstantní fází (CPE, příp. Q), který má jednak parametr odpovídající kapacitanci a dále parametr  $Q_a$  vyjadřující míru odchylky od ideálního kapacitního chování. Tento parametr je číslo v rozmezí 0 – 1, přičemž ideální kondenzátor má hodnoty  $Q_a$  blízko 1. Hodnoty  $Q_a$  pod cca 0,5 poukazují na prvek s velkou mírou neideálního chování.

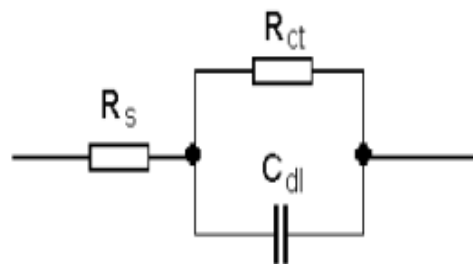
Výsledkem interpretace impedančního spektra s využitím vhodného ekvivalentního obvodu je odhad parametrů jednotlivých částí zkoumaného systému povrch elektrody/elektrolyt, především odpor elektrolytu, odpor přenosu náboje, kapacitance elektrické dvojvrstvy. Tzv. Randlesova cela představuje nejjednodušší model rozhraní elektroda-roztok zahrnující odpor elektrolytu ( $R_s$ ), odpor přenosu náboje na povrchu

elektrody ( $R_{ct}$ ) a kapacitanci dvojvrstvy na povrchu elektrody ( $C_{dl}$ ) – viz obr. 3. Měření standardně probíhá v elektrolytu (např. 100mM KCl, NaNO<sub>3</sub>...) obsahujícím tzv. elektrochemické sondy, tj. látky podléhající snadné oxidaci a redukci. Příkladem nejběžněji používané záporně nabitě sondy je 5mM K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] a K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].



Obrázek 3: Nyquistův graf pro Randlesovu celu (vpravo). Vpravo – schéma základního ekvivalentního obvodu

Zdroj: TATARKOVIČ a spol (2012)



Obrázek 2: Schematické znázornění elektrického obvodu pro Randlesovu celu

Zdroj: Zdroj: TATARKOVIČ a spol (2012)

Stanovení analytu je v tomto případě prováděno nepřímou a na základě omezeného přístupu této redoxní sondy k povrchu elektrody způsobeného „zanesením“ povrchu elektrody navázáním molekul (iontů, částic...) analytu na povrch. V tomto případě bude s koncentrací analytu v roztoku narůstat hodnota parametru  $R_{ct}$ , což bude požadovaný analytický signál. Vyhodnocovanou veličinou může být nicméně i impedance za konstantní frekvence. (TATARKOVIČ a spol. 2012)

### 3.2 Zapojení metody EIS pro identifikaci těžkých kovů

Jak bylo zmíněno výše, EIS lze využít i pro stanovení olovnatých iontů (Boultif *et al.*, 2023). V uvedené studii se nejprve stanovily optimální experimentální podmínky jako je EIS frekvence, pH a polarizační potenciál. Následně byla impedanční spektra jednotlivých koncentrací olověných iontů v roztoku 0,1 M KNO<sub>3</sub> vynesena v Nyquistových diagramech. Z těchto diagramů byly následně odvozeny parametry jednotlivých prvků ekvivalentních elektrických obvodů. Výsledky ukázaly, že s rostoucí koncentrací Pb<sup>2+</sup> v roztoku dochází k postupnému snižování hodnoty  $R_{ct}$ . Autoři ve své studii použili elektrody modifikované GO a dalšími funkčními skupinami, které zvyšují selektivitu a citlivost k Pb<sup>2+</sup> iontům.

V dalším výzkumu byl vyvinut impedanční senzor na bázi rGO, který umožňuje citlivou a selektivní detekci iontů  $\text{Hg}^{2+}$  ve vodných vzorcích. Tento senzor prokázal vysokou selektivitu vůči  $\text{Hg(II)}$  i v přítomnosti jiných kovových iontů a dosáhl nízkého detekčního limitu 0,5 nM. (Tian *et al.*, 2025)

## II PRAKTICKÁ ČÁST

## 4 CÍL PRÁCE

Tato bakalářská práce se zaměřuje na charakterizaci elektrod upravených nanomateriály, u nichž se předpokládá efektivní sorpce těžkých kovů, jako je například olovo nebo měď. Jako základní testovaný nanomateriál byl použit grafen oxid s nagražovanými polymerními kartáči PiPOX. Hlavním cílem této práce je otestovat předpoklad, že tyto polymerní kartáče mohou zefektivnit sorpci iontů kovů na povrch elektrod.

Po úpravě byly elektrody inkubovány v roztoku obsahujícím ionty  $\text{Cu}^{2+}$ , aby se zjistilo, zda a jak efektivně dochází k jejich zachytávání na povrchu modifikovaných elektrod. Pro hodnocení sorpce a její míry byla využita metoda EIS, která umožňuje sledovat změny na povrchu elektrody. Tímto způsobem bylo možné posoudit, zda navržený systém skutečně umožňuje sledovat přítomnost těžkých kovů a jaký má potenciál pro další vývoj v oblasti senzoru znečišťujících látek ve vodním prostředí.

## 5 MATERIÁLY A VYBAVENÍ

### Použité pomůcky a laboratorní technika

- Tištěná uhlíková elektroda (SPE) C11L (Metrohm, Holandsko)
- Potenciostat ZIVE sp1 (ZIVELAB, WonATech Co., Ltd., Korea)
- Ultrazvuková čistící lázeň (neurčený výrobce)
- ostatní běžné laboratorní vybavení

### Použité chemikálie a materiály

- Chlorid draselný KCl (Penta s.r.o., Česká republika)
- Dusičnan sodný  $\text{NaNO}_3$  (Penta s.r.o., Česká republika)
- Hexakynoželezitan tridraselný  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  čistý (Penta s.r.o., Česká republika)
- Hexakynoželezitan tetradraselný trihydrát  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  čistý (Penta s.r.o., Česká republika)
- GO (syntetizován na CPS, UTB)
- GO–PiPOX (syntetizován na CPS, UTB)
- kyselina polymléčná – Luminy® L175 (TotalEnergies Corbion, Nizozemsko)
- chloroform stabilizovaný amylenem, p.a. (Lach-Ner s.r.o., Česká republika)

## 6 METODIKA

V rámci bakalářské práce byly testovány elektrody modifikované disperzí GO-PiPOX v PLA a porovnány s elektrodami modifikovanými samotným PLA a disperzí v PLA GO bez polymerních kartáčů.

### 6.1 Příprava disperzí

Prvním krokem byla příprava roztoku PLA ve formaldehydu, který měl koncentraci 5 mg/ml. Formaldehyd byl zvolen díky tomu, že je známý jako dobré rozpouštědlo PLA. (Casalini *et al.*, 2019). Následně byly připraveny disperze GO a GO-PiPOX o různých koncentracích (10 mg/ml, 2 mg/ml a 0,1 mg/ml) ve zmíněném roztoku PLA. Ty byly připraveny smícháním příslušného množství GO nebo GO-PiPOX s roztokem PLA s následnou dispergací za pomoci ultrazvukové lázně. Ta probíhala 30 minut. Takto připravené disperze jsou dále označovány jako GO-PLA a GO-PiPOX-PLA.

### 6.2 Modifikace elektrod

Připravenými disperzemi byly modifikovány SPE elektrody napipetováním příslušné disperze na povrch plochy pracovní elektrody na tištěných elektrodách. Na elektrodu byl nanesen 3x objem 4  $\mu$ l, vždy po uschnutí předchozí vrstvy. Sušení probíhalo za laboratorní teploty v digestoři. Disperzí GO a GO-PiPOX byly modifikovány vždy tři elektrody, které jsou v dalším textu označovány GO1 – GO3 a GO-PiPOX1 – GO-PiPOX3. Samotným PLA byly modifikovány jen dvě elektrody, označovány jako PLA\_1 - PLA\_2. Připravené elektrody byly mezi měřeními skladovány za laboratorní teploty v zakryté (ale nikoliv vzduchotěsně) nádobě.

### 6.3 Měření za pomoci metody EIS

Elektrody byly charakterizovány metodou EIS, jejímž cílem bylo zaznamenat změny elektrochemických vlastností povrchu modifikovaných elektrod po inkubaci v roztoku dusičnanu s  $\text{Cu}^{2+}$  o koncentraci 1 mg/l a v destilované vodě. Získané grafy reálné ( $Z_{\text{real}}$ , příp.  $Z'$ ) versus záporně vzaté imaginární složky ( $-Z_{\text{img}}$ , příp.  $-Z''$ ) komplexní impedance (Nyquistovy diagramy) byly numericky modelovány s využitím ekvivalentních elektrických obvodů, které slouží jako aproximace chování systému povrch elektrody/elektrolyt. Výsledkem numerického modelování jsou hodnoty jednotlivých parametrů použitého

ekvivalentního obvodu, např. odpor přenosu náboje nebo kapacitance. Tyto pak odpovídají konkrétní fyzikální nebo chemické charakteristice povrchu elektrody.

Samotné měření probíhalo v tříelektrodovém uspořádání. Pracovní a pomocná elektroda byly uhlíkové a referenční byla z chloridu stříbrného. Modifikovaná tištěná elektroda byla po dobu 5 minut inkubována buď v destilované vodě, nebo v roztoku  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  s koncentrací mědi 0,1 mg/l. Následně byla elektroda přenesena do elektrolytu 100 mM KCl s 5 mM  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , kde bylo provedeno měření za pomoci EIS s následujícími parametry:

frekvenční rozsah – 100 000 Hz – 0,1 Hz

aplikovaný potenciál - 0,15 V

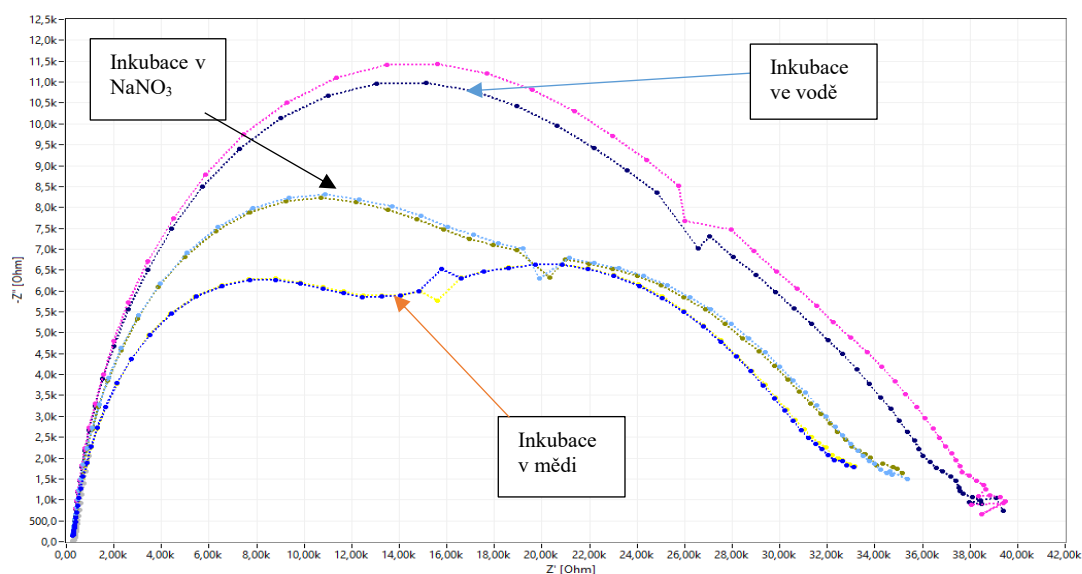
amplituda potenciálu - 0,01 V

Nejprve byla provedena tři měření elektrod inkubovaných ve vodě, poté byla každá elektroda vždy jemně opláchnuta vodou, aby se odstranily případné interferenty z elektrolytu zůstávající na povrchu elektrody, a ponořena do roztoku  $\text{Cu}^{2+}$ . Po pěti minutách byly elektrody vytaženy, opět opláchnuty vodou a následovalo měření EIS, které bylo opět třikrát opakováno.

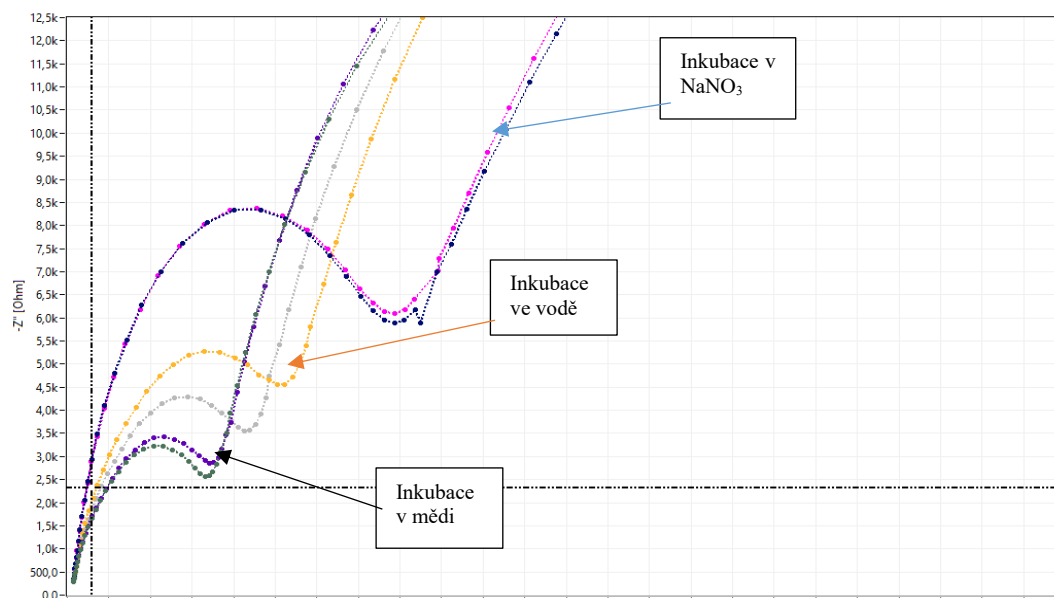
Po numerickém namodelování byl vypočítán aritmetický průměr vypočtených parametrů získaných z těchto tří měření. Na základě průměrných hodnot byla určena změna odporů  $R_1$  a  $R_2$  (viz dále) před a po inkubaci v roztoku s mědí. Tímto způsobem bylo možné provést přesné porovnání odezvy GO-PiPOX elektrod s odezvami jiných modifikovaných elektrod.

## 7 VÝSLEDKY

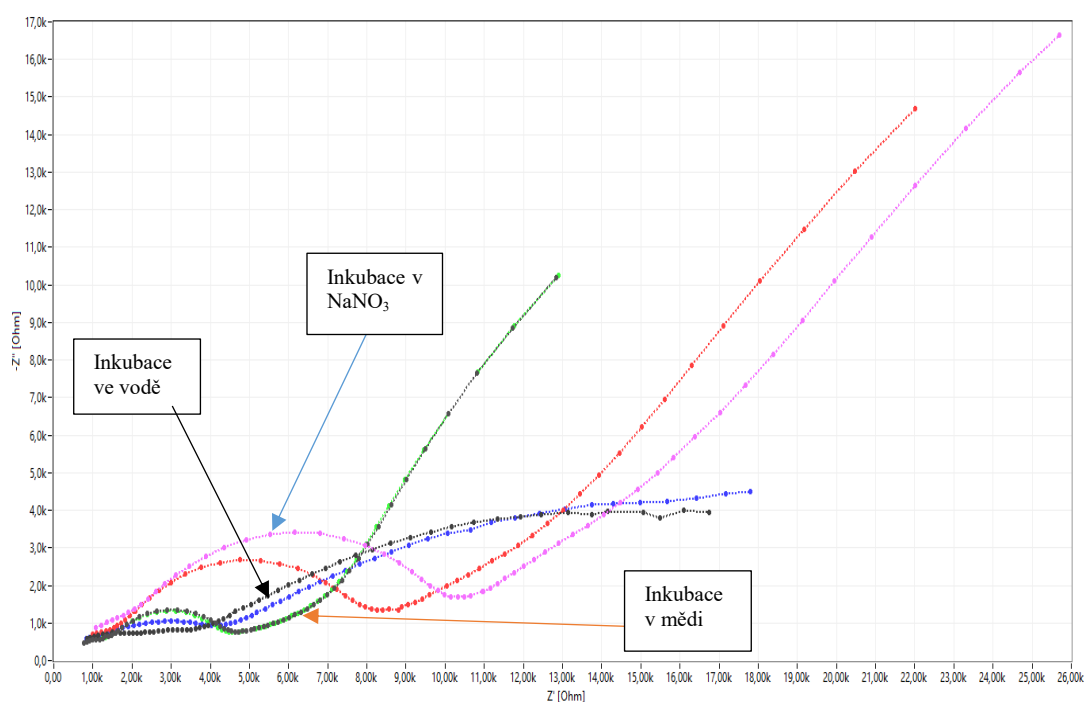
Vyhodnocování tohoto výzkumu probíhalo ve dvou fázích. Prvotní orientační analýza byla provedena za účelem určení optimální koncentrace GO a GO-PiPOX v PLA. Vyhodnocení probíhalo za pomoci vizuálního posouzení největší změny Nyquistova diagramu získaného po inkubaci v roztoku  $\text{Cu}^{2+}$ , v porovnání s Nyquistovým diagramem elektrody po inkubaci s destilovanou vodou a  $\text{NaNO}_3$ . Uvedené Nyquistovy diagramy pro elektrody modifikované GO a GO-PiPOX o koncentracích 0,1 a 10 mg/ml jsou zobrazeny na obr. 4–7.



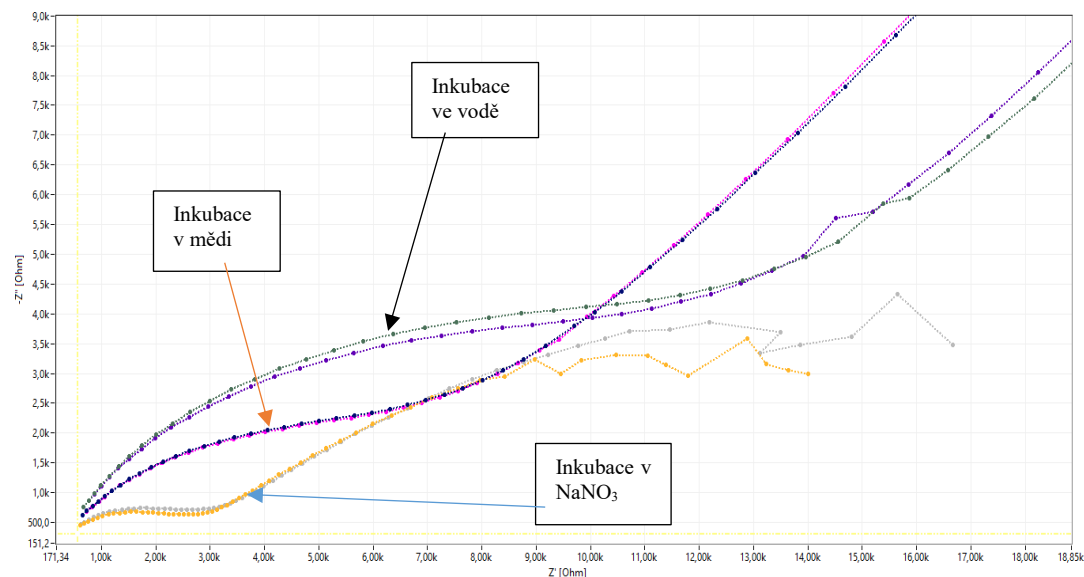
Obrázek 4 – Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO\_PLA o koncentraci 0,1 mg/ml



Obrázek 5 - Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO\_PLA o koncentraci 0,1 mg/ml



Obrázek 7 - Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO\_PiPOXPPLA o koncentraci 10 mg/ml



Obrázek 6 - Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO\_PiPOXPPLA o koncentraci 10 mg/ml

Z Obrázků 4–7 je patrné, že při testování měly větší odezvu na inkubaci v mědi elektrody modifikované disperzemi GO i GO-PiPOX o koncentraci 0,1mg/ml, v dalších experimentech proto byla použita právě tato koncentrace.

Druhá fáze zahrnovala přesné numerické zpracování dat pomocí tzv. fitování, tedy nelineární regrese naměřených Nyquistových diagramů. Presentace těchto výsledků je pak rozdělena do tří hlavních částí.

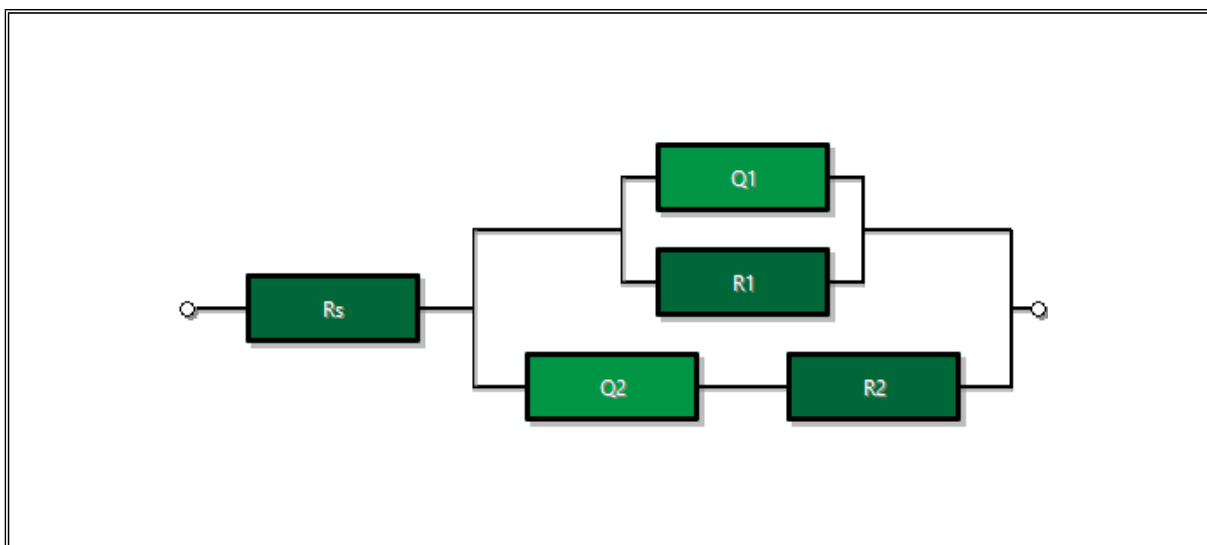
První část je zaměřena na představení elektrických obvodových modelů, které byly použity při modelování Nyquistových diagramů. Tyto obvody sloužily k aproximaci elektrochemických procesů probíhajících na povrchu elektrod. Jejich výběr byl založen na schopnosti co nejlépe vystihnout charakteristiku měřených dat a minimalizovat rozdíl mezi simulovanou a reálnou impedanční odezvou.

Druhá část je věnována konkrétním výsledkům získaným pro jednotlivé typy modifikovaných elektrod, především jejich změnu po sorpci iontů kovů.

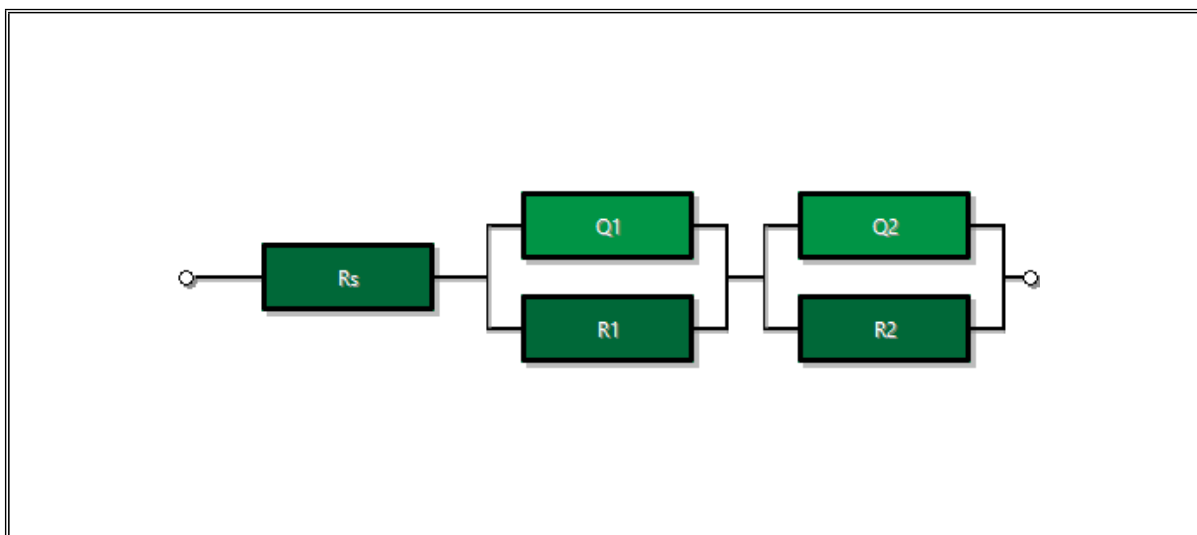
Ve třetí a závěrečné části je uvedeno srovnání mezi různými typy modifikovaných elektrod z hlediska jejich odezvy na inkubaci v roztoku iontů mědi. To umožní celkové srovnání testovaného GO-PIPOX a ověření hypotézy, zda tento materiál může zlepšit sorpci iontů kovů na povrch elektrody.

## 7.1 Výběr ekvivalentních elektrických obvodů pro modelování

Použité elektrické ekvivalentní obvody se sestávají z několika sériově a paralelně zapojených prvků, které reprezentují jednotlivé elektrochemické procesy na rozhraní elektroda–elektrolyt. Základní prvky jsou následující:  $R_s$ : Tento prvek představuje odpor elektrolytu (elektrický odpor roztoku) a zahrnuje také příspěvek vodičů a kontaktů. Umístěn je na začátku obvodu v sérii se zbytkem komponent.  $Q_1$ : Prvek s konstantní fází, který modeluje neideální kapacitní chování rozhraní, čímž nahrazuje klasický kondenzátor a lépe vystihuje povrchovou heterogenitu povrchu elektrod.  $R_1$ : Odpor v sérii s prvkem  $Q_1$ , typicky reprezentující nábojový přenos přes rozhraní elektrody.  $Q_2$ : Druhý prvek s konstantní fází, modelující další kapacitní složku systému, například rozhraní aktivní vrstvy nebo difuzní jev.  $R_2$ : Odpor připojený k prvku  $Q_2$ , který může popisovat např. difuzní odpor nebo další zpoždění v systému, například způsobené pasivační vrstvou či modifikačním materiálem na povrchu elektrody. Tato kombinace prvků a jejich sériové či paralelní zapojení (viz. obr. 8 a 9) bylo zvoleno na základě schopnosti co nejlépe napodobit skutečné impedanční chování systému v celém sledovaném frekvenčním rozsahu. Obvod umožňuje odděleně vyhodnotit jak elektrolytické, tak elektrochemické vlastnosti jednotlivých modifikací elektrod.



Obrázek 9 – Paralelně zapojený elektrický obvod



Obrázek 8 - Sériově zapojený ekvivalentní elektrický obvod

Podle těchto elektrických obvodů jsme mohli provést namodelování jednotlivých měření, tj. odvození parametrů jednotlivých prvků. Jejich změny po inkubaci elektrody v roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  umožní vyhodnotit nejen míru sorpce těchto iontů na jednotlivé elektrody, ale i která část systému byla danou expozicí ovlivněna nejvýrazněji (tj. odpor elektrolytu, kapacitní chování povrchu či nábojový přenos). Dva typy modelů užíváme z důvodu lepšího nařítování na ekvivalentní obvody při vyhodnocování. (Korek *et al.*, 2024)

Tyto obvody byly získány odvozením ze základního „Randlesova“ ekvivalentního obvodu ( $R_s-(R-W)|C$ ), který ale na naše elektrody nepasoval, proto byl modifikován.

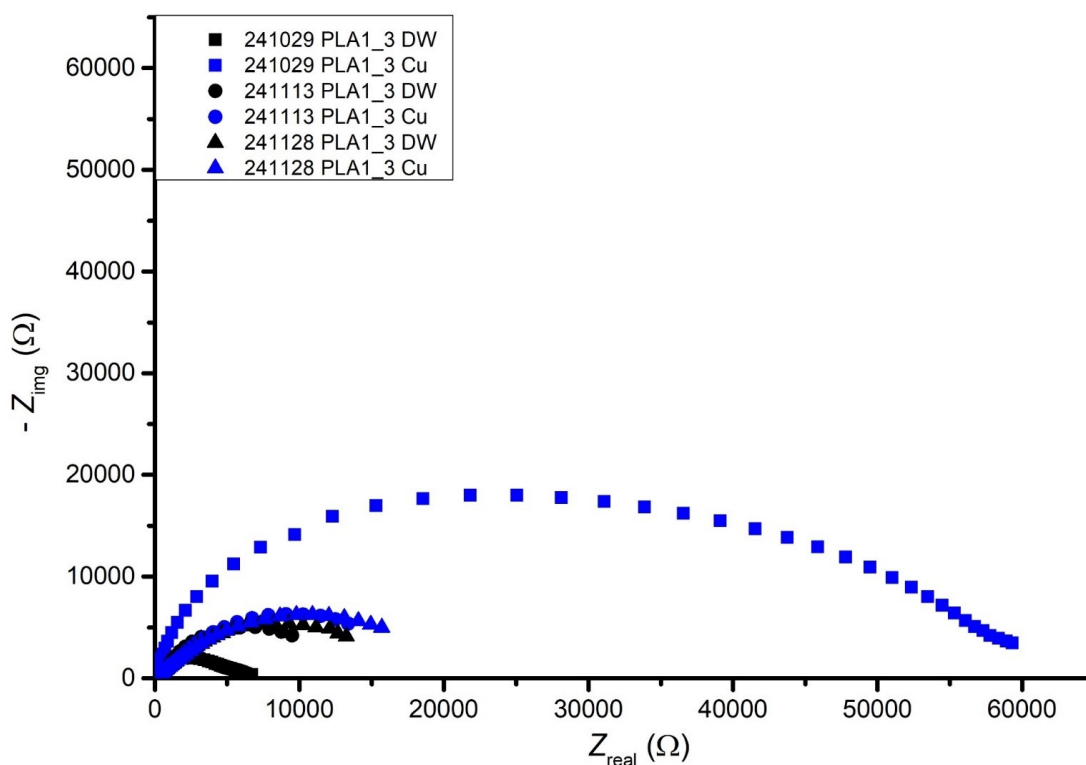
Přihlíženo bylo také i k tomu, aby měl co nejméně prvků pro lepší vyhodnocování dat. (Mainka *et al.*, 2021)

## 7.2 Popis elektrochemického chování jednotlivých elektrod pomocí metody EIS

V této kapitole je detailně popsáno elektrochemické chování osmi různě modifikovaných elektrod. Každá z následujících podkapitol je věnována jednomu konkrétnímu typu modifikovaných elektrod, přičemž je podrobně popsáno jejich chování před a po inkubaci v přítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  i v kontrolním prostředí (ve vodě). Pro každou elektrodu jsou prezentovány Nyquistovy diagramy, odpory  $R_1$ ,  $R_2$  a  $\Delta R$ , který představuje procentuální nárůst nebo pokles impedance po inkubaci v mědi ve srovnání s inkubací v destilované vodě. Tento parametr byl vypočítán vztahem  $\Delta R_i = (R_{i,\text{Cu}}/R_{i,\text{w}}) \cdot 100$ , přičemž index  $i$  označuje, zda jde o parametr  $R_1$  nebo  $R_2$  a indexy  $w$  a  $\text{Cu}$  označují odpory změřené po inkubaci ve vodě, resp. roztoku  $\text{Cu}^{2+}$ . Kromě opakovaného měření každé elektrody třikrát po sobě byla navíc tato měření opakována s časovým rozestupem dvou týdnů. V následujícím textu označeno jako „měření 1“, „měření 2“ a „měření 3“. Tento časový odstup umožnil sledovat dlouhodobou „skladovací“ stabilitu modifikovaného povrchu elektrod.

### 7.2.1 Elektrody modifikovány za pomoci PLA

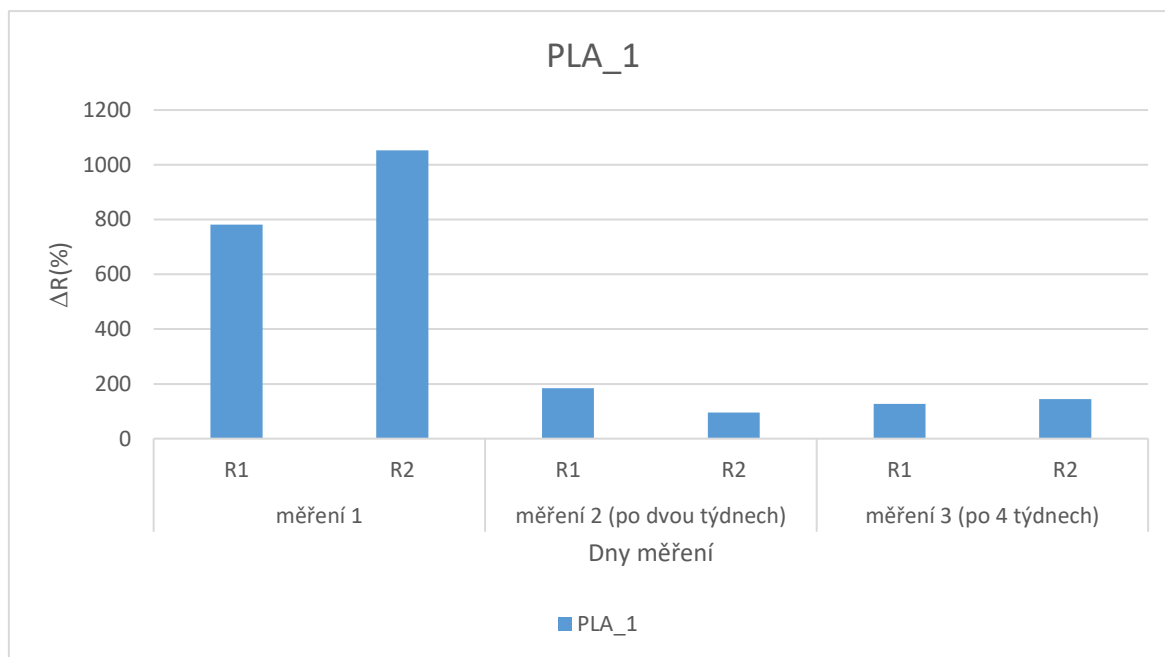
Výsledky EIS charakterizace elektrod modifikovaných pouze PLA jsou zobrazeny na obr. 10, kde je u měření 1 pozorovatelný enormní nárůst parametru R1 ( $\Delta R = 781\%$ ) i R2 (nárůst  $\Delta R = 1052\%$ ) po inkubaci s mědí ve formě většího poloměru půlkruhu v Nyquistově diagramu. Při následujících měřeních již není možné vizuálně vyhodnotit míru změny, nicméně z výsledků modelování v tab. 1 je patrné, že i při opakovaných měřeních lze pozorovat nárůst R1 i R2, i když v daleko menší míře (viz tab. 1)



Obrázek 10 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu PLA\_1. Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.

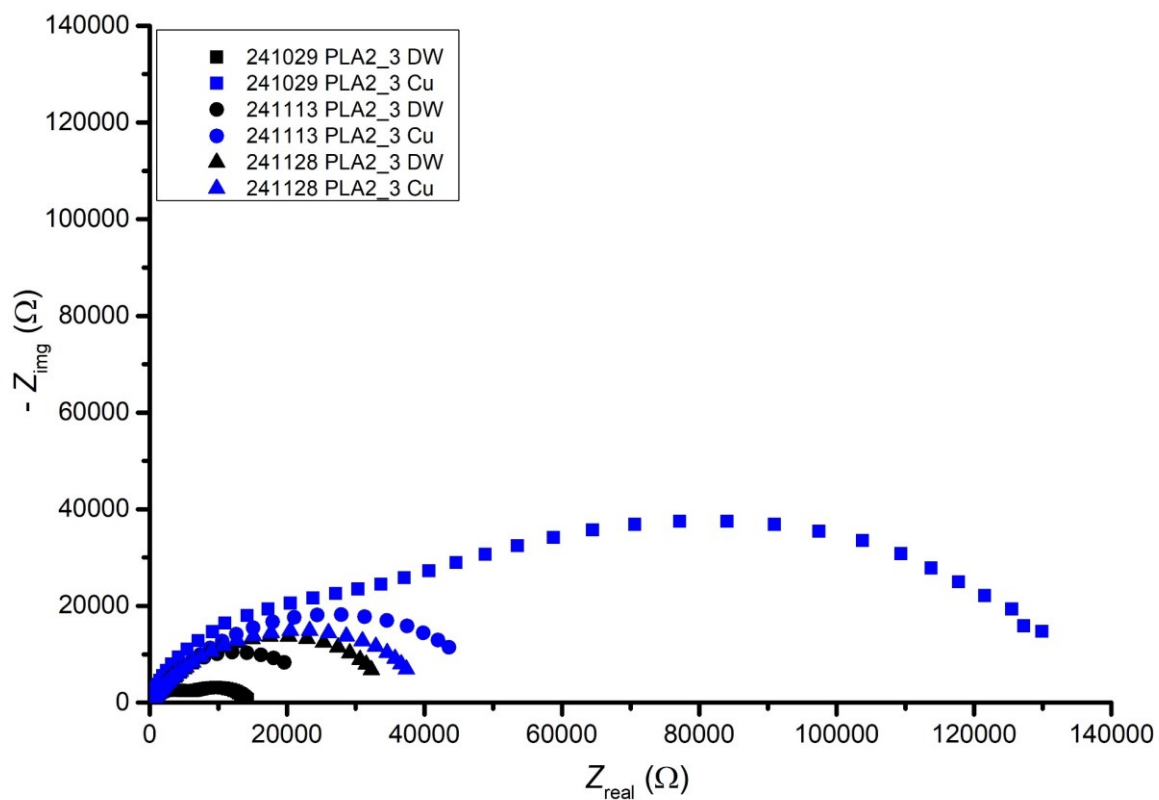
Tabulka 1 - Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako  $\Delta R1$  a  $\Delta R2$  (v %) u elektrody modifikované PLA (PLA\_1)

| V %   | měření 1    |             | měření 2 (po dvou týdnech) |             | měření 3 (po 4 týdnech) |             |
|-------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
|       | $\Delta R1$ | $\Delta R2$ | $\Delta R1$                | $\Delta R2$ | $\Delta R1$             | $\Delta R2$ |
| PLA_1 | 781,39      | 1052,48     | 183,92                     | 95,02       | 126,45                  | 144,52      |



Obrázek 11 - rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrody PLA\_1

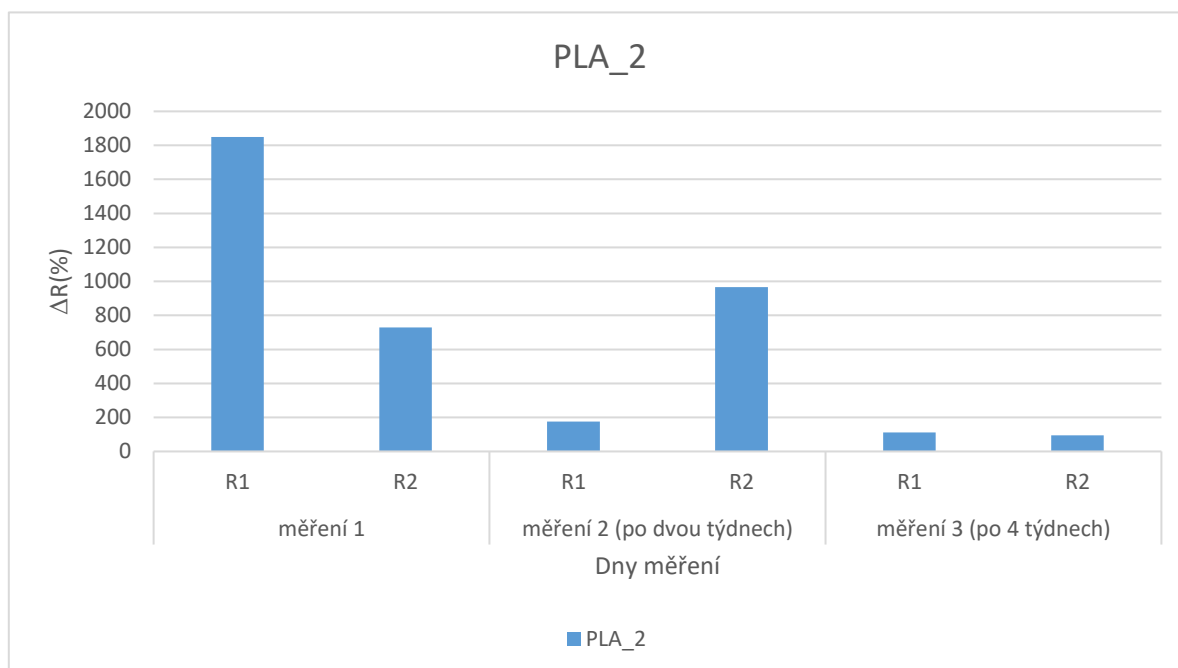
Podle těchto naměřených dat můžeme vidět, že elektroda PLA\_1 má výraznou odezvu při prvním měření provedeném s čerstvě připravenou elektrodou, takže můžeme předpokládat, že se na povrchu elektrody odehrává sorpce mědi a tím pádem se mění odpor. Zároveň bylo pozorováno, že „blank“ hodnoty R1 a R2 před inkubací v roztoku mědi vykazují při měřeních 2 a 3 provedených po dvou a čtyřech týdnech nárůst. To by mohlo být způsobeno tím, že nedochází k úplné desorpci iontů mědi inkubací ve vodě. (Khoury *et al.*, 2024)



Obrázek 12 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu PLA\_2, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.

Tabulka 2 - Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako  $\Delta R1$  a  $\Delta R2$  (v %) u elektrody modifikované PLA (PLA\_2)

| V %   | měření 1    |             | měření 2 (po dvou týdnech) |             | měření 3 (po 4 týdnech) |             |
|-------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
|       | $\Delta R1$ | $\Delta R2$ | $\Delta R1$                | $\Delta R2$ | $\Delta R1$             | $\Delta R2$ |
| PLA_2 | 1850        | 729         | 175,65                     | 965,89      | 110,93                  | 95,29       |



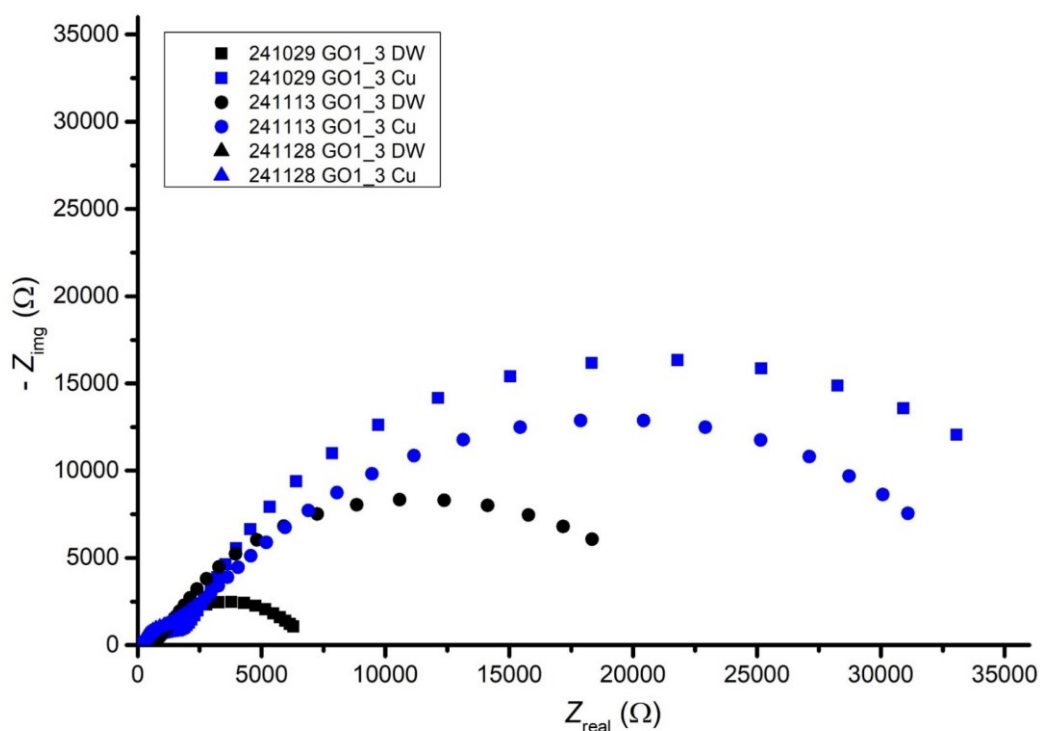
Graf 13 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrody PLA\_2

U elektrody PLA\_2 lze na obr. 13 a v tab. 2 pozorovat podobný trend jako u elektrody PLA\_1. I v tomto případě dochází k výraznému zvýšení R1 po inkubaci s ionty mědi při prvním měření, což opět naznačuje aktivní sorpci iontů  $\text{Cu}^{2+}$  na povrchu elektrody. Míra nárůstu R1 po inkubaci  $\Delta R1=1850\%$  potvrzuje, že povrch elektrody reaguje na přítomnost kovových iontů extrémně citlivě.

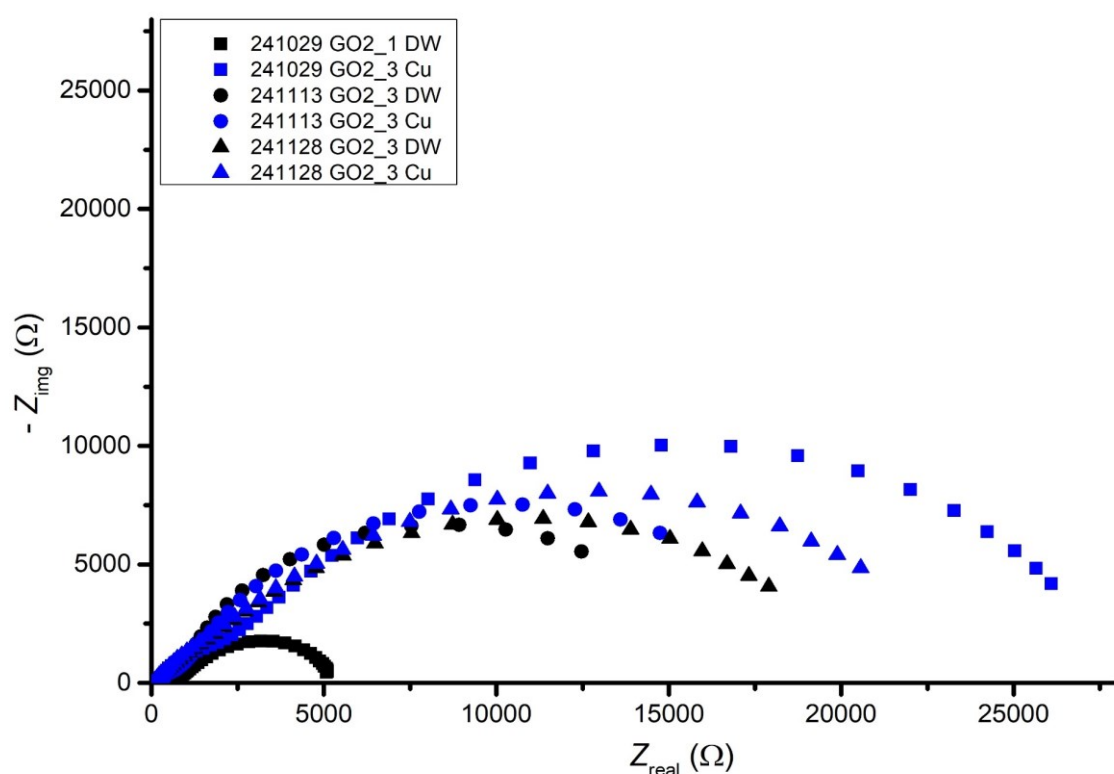
Dalším zjištěním je však i to, že relativně velký nárůst R2 ( $\Delta R2=729\%$ ) u této elektrody byl patrný i u měření opakovaného po dvou týdnech. Tento fakt může naznačovat, že u první elektrody mohlo dojít k následujícím procesům: kvůli nehomogenní modifikaci vznikla nesoudržná PLA vrstva, která se postupně desorbovala z elektrody; nebyl zcela přesně pokryt daný povrch elektrody roztokem při nanášení PLA roztoku. Druhá PLA-modifikovaná elektroda tedy vykazuje potenciál pro delší udržení aktivní sorpční kapacity, nicméně i zde je vidět pokles v citlivosti v čase (u měření 3 již prakticky nenastává žádná změna po inkubaci v roztoku mědi – viz. tab. 2).

### 7.2.2 Elektrody modifikované GO v PLA matrici

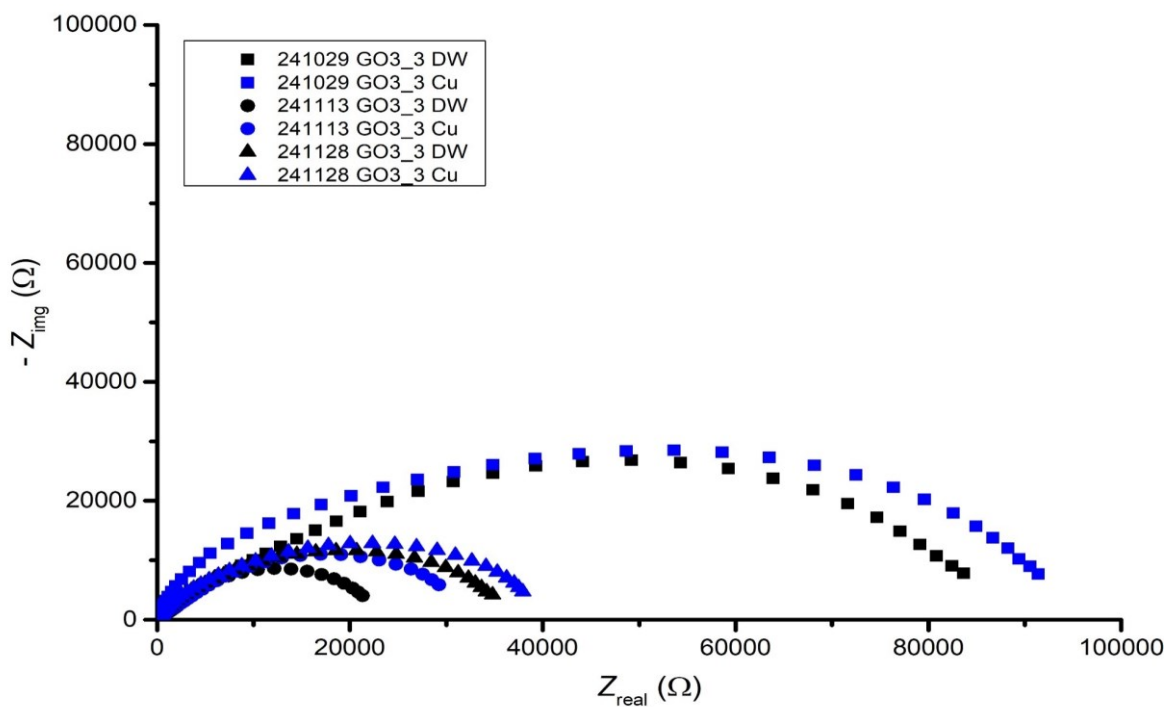
Následující tři elektrody byly modifikovány disperzí GO\_PLA, přičemž GO podle dostupné literatury vykazuje vyšší afinitu k sorpci těžkých kovů ve srovnání s polymerem PLA (Yang *et al.*, 2019). Nyquistovy diagramy jednotlivých GO-PLA elektrod před a po inkubaci s  $\text{Cu}^{2+}$  pro měření 1–3 jsou na obr. 14–16, zatímco vyhodnocení změn parametrů  $R_1$  a  $R_2$  po inkubaci elektrod s roztokem  $\text{Cu}^{2+}$  je v tab. 3, grafické znázornění těchto rozdílů je potom na obr. 17 Tento způsob prezentace nám umožnil lépe porovnat jednotlivé elektrody mezi sebou a zároveň vizuálně zřehlednit celkové výsledky měření. Takto sjednocené zobrazení poskytuje jasnější představu o trendech v impedanční odezvě a usnadňuje interpretaci rozdílů mezi jednotlivými modifikacemi.



Obrázek 14- Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO\_1, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.



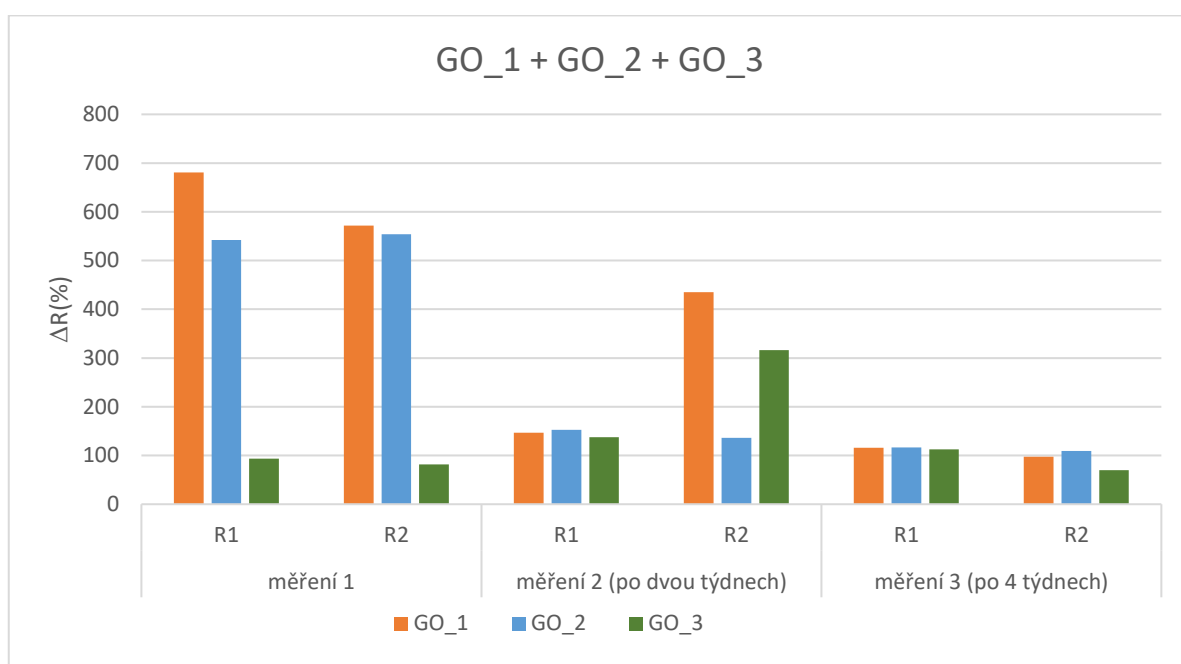
Obrázek 15 – Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO\_2, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě



Obrázek 16 - Niquistovy diagramy pro elektrodu GO\_3, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.

Tabulka 3 – Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako  $\Delta R1$  a  $\Delta R2$  (v %) u elektrod modifikovaných GO

| V %  | měření 1    |             | měření 2 (po dvou týdnech) |             | měření 3 (po 4 týdnech) |             |
|------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
|      | $\Delta R1$ | $\Delta R2$ | $\Delta R1$                | $\Delta R2$ | $\Delta R1$             | $\Delta R2$ |
| GO_1 | 681,03      | 571,99      | 146,63                     | 434,96      | 115,57                  | 97,09       |
| GO_2 | 541,93      | 553,69      | 152,55                     | 136,30      | 116,47                  | 108,95      |
| GO_3 | 93,17       | 81,82       | 137,81                     | 315,98      | 112,62                  | 69,66       |



Obr. 17 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrod GO\_1, GO\_2 a GO\_3 a jejich vzájemné srovnání

Z provedeného vyhodnocení vyplývá, že první a druhá elektroda modifikovaná GO vykazují znatelný nárůst odporu R1 i R2 při prvním měření ( $\Delta R1$  je 681 a 542 pro GO\_1, resp. GO\_2 a  $\Delta R2$  je 572 a 554 pro GO\_1 resp. GO\_2), ale nemají zdaleka tak vysokou odezvu jako elektrody modifikované PLA. Tato odezva naznačuje pravděpodobnou sorpci iontů  $\text{Cu}^{2+}$  na povrchu elektrod, což odpovídá očekávanému chování materiálu GO. Naproti tomu elektroda GO\_3 nevykazuje žádnou výraznou změnu odporu R1 nebo R2 po inkubaci v roztoku s mědí. Tento výsledek může naznačovat, že při modifikaci elektrody GO\_3 došlo vinou vnějších vlivů k odlišnému uspořádání disperze GO-PLA, což mohlo mít za následek např. velmi rychlé smytí vzniklého filmu při oplachu destilovanou vodou. Tento fakt

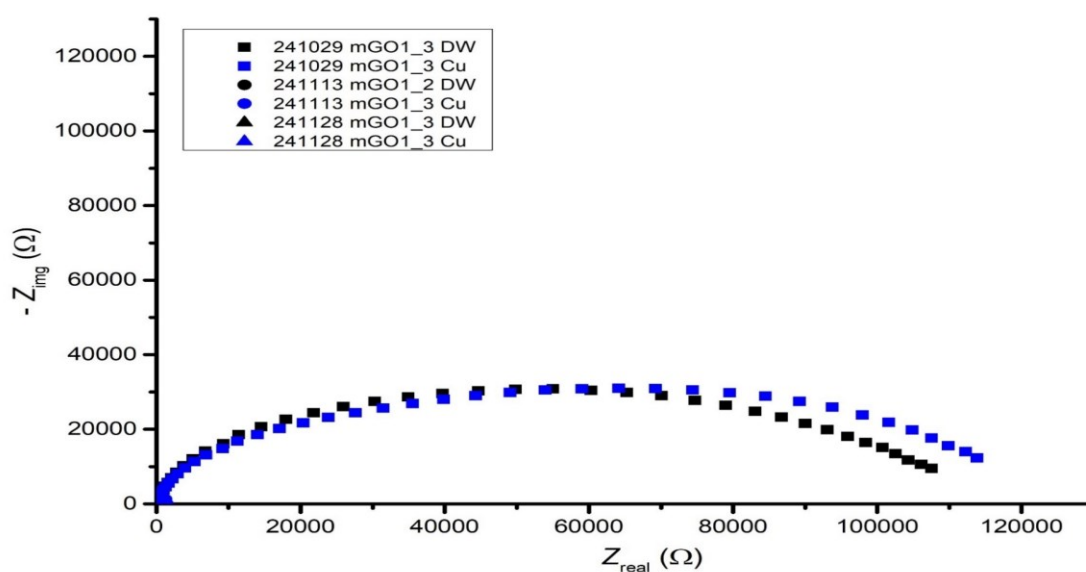
poukazuje na nutnost vyřešit problém s reprodukovatelností při nanášení suspenzí na tištěné elektrody.

V dalším měření, které proběhlo po dvoutýdenním intervalu, nebyl u žádné z elektrod zaznamenán výraznější nárůst hodnoty odporu  $R_1$  ale u elektrody GO\_1 můžeme vidět znatelný rozdíl impedance odporu  $R_2$ . Lze tedy tvrdit, že elektroda GO\_1 reaguje ještě při měření po 2 týdnech na ionty mědi. U elektrody GO\_3 je to nepravděpodobné z důvodu toho, že už při prvním měření nebyl zaznamenán žádný rozdíl impedance. Na základě těchto výsledků nelze s jistotou potvrdit probíhající sorpci kovových iontů na GO\_3. V závěrečném měření, provedeném po dalším časovém odstupu, nebyla pozorována žádná podstatná změna odporu u žádné ze sledovaných elektrod.

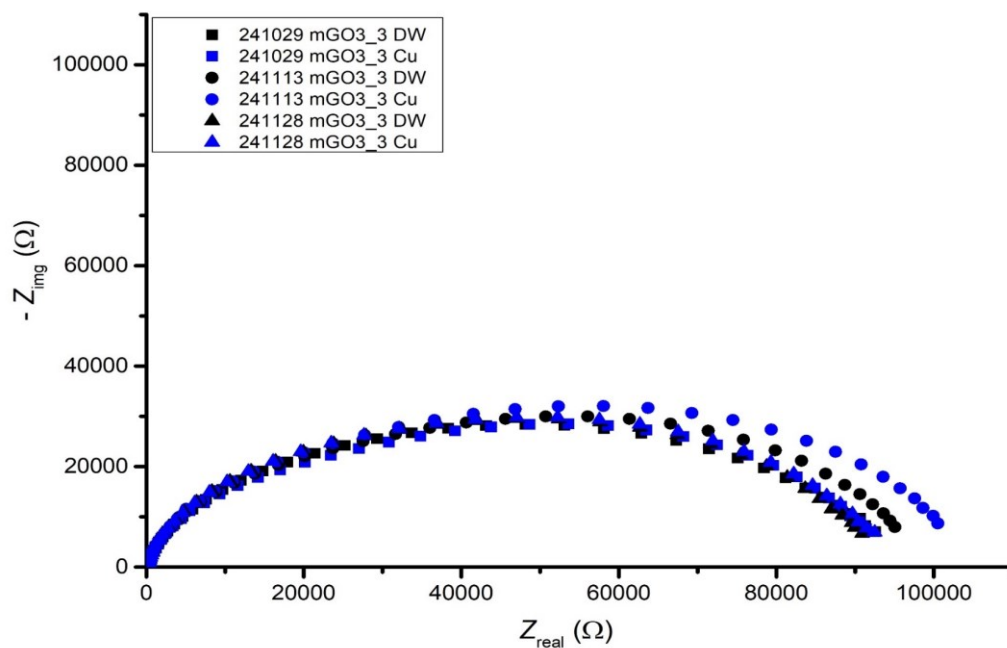
### 7.2.3 Elektrody modifikované GO-PiPOX v PLA polymerní matrici

Poslední tři elektrody byly modifikovány disperzí GO-PiPOX-PLA, kdy přítomnost oxazolinových funkčních skupiny by podle literatury mohla zlepšit sorpční schopnosti samotného GO, a tím i zvýšit citlivost takto modifikované elektrody na ionty kovů (Boulitif *et al.*, 2023).

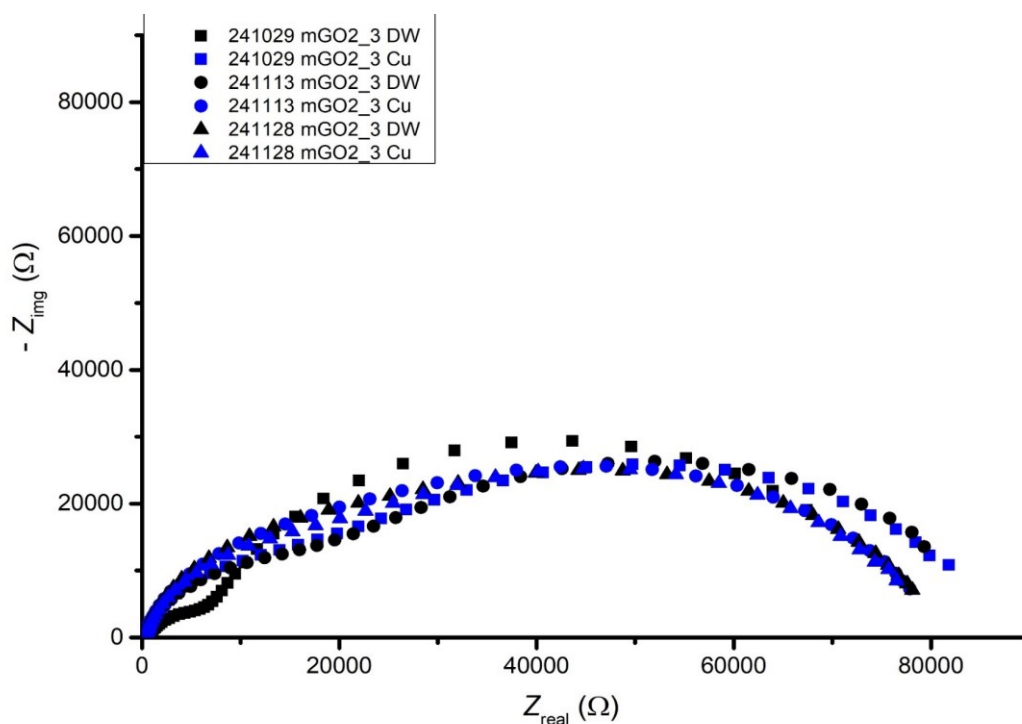
Vyhodnocování těchto elektrod probíhalo analogicky jako v případě předchozí skupiny elektrod modifikovaných pouze GO. Výsledné hodnoty  $\Delta R_1$  a  $\Delta R_2$  jsou v tab. 4, grafická podoba těchto dat je pak na obr. 21 a jednotlivé Nyquistovy diagramy pro elektrody GO-PiPOX\_1 – GO-PiPOX\_3 jsou na obr. 18-20.



Obrázek 18 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO-PiPOX, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.



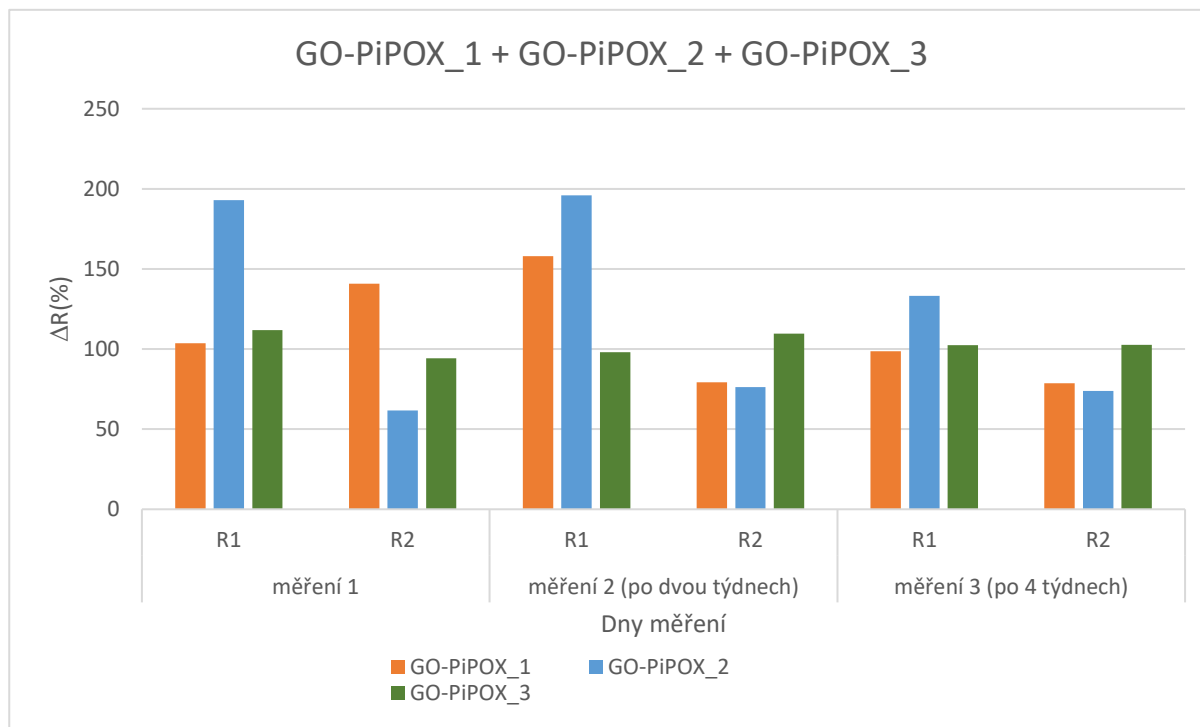
Obrázek 19 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO-PiPOX\_2, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.



Obrázek 20 – Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO-PiPOX\_3, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.

Tabulka 4 - Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako  $\Delta R1$  a  $\Delta R2$  (v %) u elektrod modifikovaných GO-PiPOX

| V %        | měření 1 |        | měření 2 (po dvou týdnech) |        | měření 3 (po 4 týdnech) |        |
|------------|----------|--------|----------------------------|--------|-------------------------|--------|
|            | R1       | R2     | R1                         | R2     | R1                      | R2     |
| GO-PiPOX_1 | 103,73   | 140,81 | 157,99                     | 79,36  | 98,58                   | 78,68  |
| GO-PiPOX_2 | 193,00   | 61,77  | 195,91                     | 76,30  | 133,12                  | 73,91  |
| GO-PiPOX_3 | 111,88   | 94,27  | 98,15                      | 109,57 | 102,37                  | 102,71 |



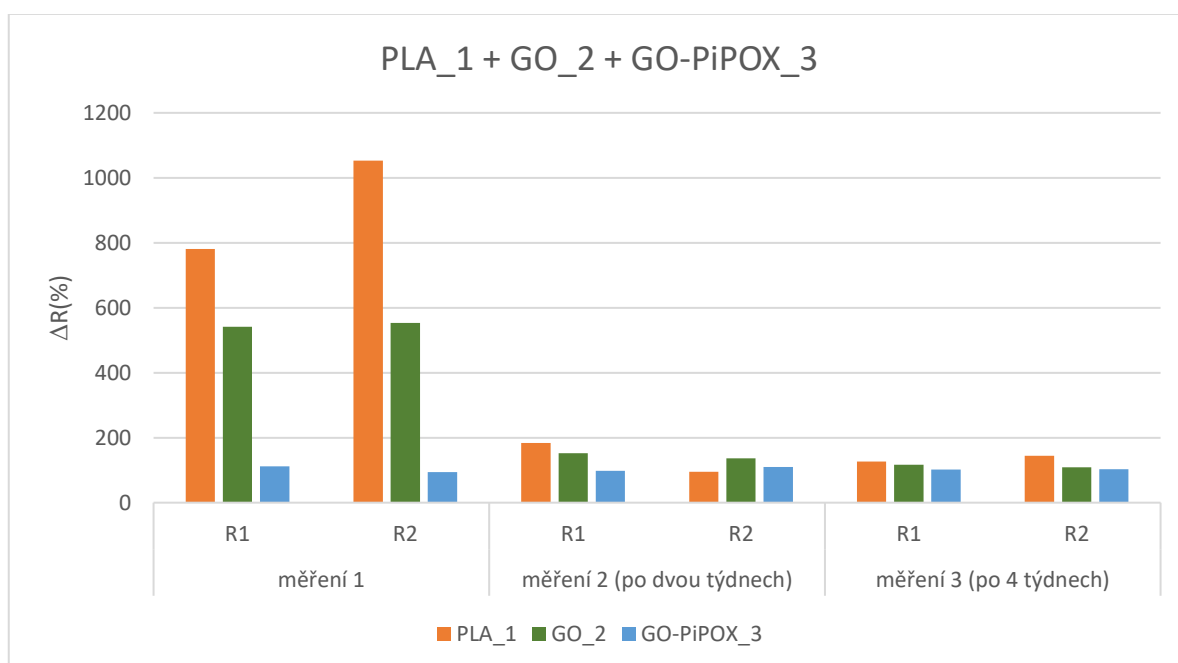
Obrázek 21 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrod GO-PiPOX\_1, GO-PiPOX\_2 a GO-PiPOX\_3 a jejich vzájemné srovnání

Při porovnání výsledků měření elektrod GO-PiPOX1-3 nebyla u žádné z těchto elektrod zaznamenána výrazná změna impedance, která by naznačovala probíhající sorpci  $\text{Cu}^{2+}$ . V průběhu všech měření, a to jak bezprostředně po inkubaci, tak i v následných časových intervalech, hodnoty impedance zůstávaly relativně stabilní bez významnějších odchylek. Na základě těchto výsledků lze usoudit, že přítomnost polymerních kartáčů PiPOX v kombinaci s GO v tomto konkrétním uspořádání nepřinesla očekávané zlepšení sorpčních vlastností.

### 7.3 Srovnání materiálů modifikovaných elektrod

Pro účely srovnání jednotlivých modifikačních materiálů jsme z každé skupiny elektrod vybrali vždy jednu elektrodu, která vykazovala nejnižší úroveň šumu a nejstabilnější hodnoty měření. Na obr. 22 je pak grafické porovnání hodnot nárůstů  $\Delta R_1$  a  $\Delta R_2$  po inkubaci v roztoku iontů mědi pro vybrané zástupce elektrod modifikovaných PLA, GO-PLA a GO-PiPOX-PLA

Na základě tohoto výběru bylo provedeno vyhodnocení změny odporů  $R_1$  a  $R_2$  jednotlivých materiálů ve vztahu k těžkým kovům, konkrétně iontům  $\text{Cu}^{2+}$ . Cílem bylo určit, který z těchto tří modifikačních systémů vykazuje nejvyšší účinnost při zachycování kovových iontů a zároveň poskytuje nejspolehlivější elektrochemickou odezvu pro jejich detekci.



Obrázek 22 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrod PLA\_1, GO\_2 a GO-PiPOX\_3 a jejich vzájemné srovnání

Na základě získaných výsledků se jako nejvhodnější materiál pro detekci těžkých kovů, konkrétně iontů  $\text{Cu}^{2+}$ , jeví PLA. Tento materiál vykazoval nejvýraznější změnu impedance, což svědčí o silné sorpční schopnosti a citlivé elektrochemické odezvě, díky níž je PLA velmi vhodným kandidátem pro další výzkum. Druhým materiálem s potenciálem pro budoucí využití je GO, který rovněž prokázal schopnost zachycovat ionty mědi, ačkoliv jeho odezva nebyla tak výrazná jako u PLA. Naopak kombinace GO-PiPOX se v tomto výzkumu neosvědčila. Elektrody modifikované touto směsí nevykazovaly žádnou výraznou změnu

impedance po inkubaci s mědí, což nasvědčuje tomu, že sorpce iontů v tomto případě buď neprobíhá vůbec, nebo probíhá v minimální míře.

## 8 DISKUZE

Hlavním cílem této práce bylo experimentálně ověřit, zda lze pomocí nanočástic s vhodnými funkcionalitami efektivně modifikovat povrch elektrod tak, aby docházelo k sorpci iontů mědi a následné detekovatelné změně v elektrochemických vlastnostech elektrody. Tento cíl se nám podařilo částečně naplnit při testování čerstvě připravených elektrod modifikovaných GO-PiPOX v PLA polymerní matrici, GO v PLA polymerní matrici a samotnou PLA polymerní matricí. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u elektrod modifikovaných čistým PLA a GO-PLA, které vykazovaly výrazný nárůst povrchového odporu po inkubaci v roztoku s mědí, což naznačuje jejich schopnost sorpce tohoto kovu. Naopak elektrody, jejichž povrch byl upraven nanomateriálem GO-PiPOX nevykazovaly téměř žádnou odezvu po inkubaci v roztoku mědi. To bylo pravděpodobně zapříčiněno faktem, že za daných podmínek nedošlo k otevření oxazolinového kruhu polymerních kartáčů, tím pádem nevznikl prostor pro komplexaci či elektrostatickou interakci iontů mědi a ty se pak nemohly sorbovat na aktivní místa polymeru. (Kronek *et al.*, 2024)

Překvapivě se ukázalo, že největší citlivost vykazují elektrody modifikované samotnou PLA matricí. Jak bylo zmíněno, tento materiál je schopen sorpce těžkých kovů (Chen *et al.*, 2024), nicméně jeho krystalická struktura znemožňuje efektivní difuzi roztoků k aktivním místům polymeru. Lze tedy předpokládat, že nanosení filmu z roztoku umožnilo překonat tuto překážku.

Jedním z hlavních problémů byla stabilita odezvy modifikovaných elektrod v čase. Ta může být způsobena jednak degradací modifikační vrstvy, ale i možnou nedostatečnou desorcí iontů mědi z povrchu elektrody inkubací ve vodě. Tomu by nasvědčoval, především u elektrod modifikovaných disperzí GO-PLA, pozorovaný kontinuální nárůst parametrů  $R_1$  i  $R_2$  při opakovaných měřeních. Je tedy možné, že vazebná místa pro ionty mědi na povrchu elektrody jsou postupně vysycena a tudíž při opakovaném měření se již další ionty nesorbují. Částečně, byť v daleko nižší intenzitě, byl tento jev pozorován i pro elektrody PLA\_1 a PLA\_2, bez GO.

Další výzvou je samotná analýza a interpretace dat z EIS měření. Klíčovou částí tohoto procesu je správná volba modelu ekvivalentního elektrického obvodu, který co nejlépe vystihuje fyzikální realitu systému. Tento krok může být časově náročný a vyžaduje určitou míru zkušeností, protože špatně zvolený model může vést k nesprávné interpretaci dat.

Optimalizace fitovacích parametrů a validace modelu je tedy důležitým faktorem pro spolehlivé vyhodnocení měření. (Boultif *et al.*, 2023)

## ZÁVĚR

Tato práce je zaměřena na charakterizaci grafen oxidu modifikovaného polymerem PiPOX, Tento nanomateriál byl použit k povrchové modifikaci elektrod s cílem ověřit jeho schopnost sorpce znečišťujících látek, konkrétně iontů těžkých kovů, jako je například měď. Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že zkoumaný nanomateriál GO-PiPOX nevykazoval v této oblasti kýžené výsledky, ale překvapivě nejvyšší sorpční schopnost a zároveň nejvýraznější elektrochemickou odezvu na inkubaci s ionty mědi vykazovala kyselina polymléčná. Ta byla v této práci použita jako polymerní matrice zkoumaného GO-PiPOX i nemodifikovaného GO, který byl rovněž testován.

Materiál GO rovněž prokázal uspokojivou sorpční schopnost a stabilní výsledky, a proto by mohl být rovněž vhodným objektem pro pokračující výzkum, zejména pokud dojde k jeho dalšímu chemickému nebo morfologickému vylepšení. Elektrody modifikované nanomateriálem GO-PiPOX pak nevykazovaly žádnou významnou změnu impedance po inkubaci s roztokem iontů mědi, což naznačuje nízkou nebo zanedbatelnou míru sorpce těchto iontů, i přes přítomnost oxazolinových funkčních skupin na řetězcích PiPOX. Z těchto důvodů se tento typ modifikace v současném uspořádání nejeví jako perspektivní.

Pro budoucí experimentální práce by bylo záhodno provádět měření v kratších časových intervalech, čímž by bylo možné získat podrobnější časový profil odezvy elektrod. Dále by bylo vhodné rozšířit testování na širší spektrum nižších koncentrací kovových iontů, než bylo použito v tomto výzkumu. Tím by se mohly definovat limity detekce a pracovní rozsah daných senzorů. Dále je potřeba určit jaké zásadní vlivy můžou ovlivnit sorpci na elektrody hlavně například pH, teplota nebo složení elektrolytu.

Metoda elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) se v rámci tohoto výzkumu osvědčila jako účinný a citlivý nástroj pro sledování změn na povrchu elektrod souvisejících se sorpcí iontů. Díky své vysoké citlivosti, rychlosti měření a nenáročnosti na vzorkování má metoda EIS velký potenciál pro budoucí využití v oblasti senzorických aplikací, zejména v oblasti environmentální analýzy těžkých kovů.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Agrawal, M. *et al.* (2012) 'Facile approach to grafting of poly(2-oxazoline) brushes on macroscopic surfaces and applications thereof,' *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3), pp. 1357–1364. <https://doi.org/10.1021/am2016188>.
- Aijaz, M. O., Yang, S. B., Karim, M. R., Alnaser, I. A., Alahmari, A. D., Almubaddel, F. S., & Assaifan, A. K. (2023). Preparation and Characterization of Electrospun Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol)-b-poly(propylene glycol)-b-poly(ethylene glycol)/Silicon Dioxide Nanofibrous Adsorbents for Selective Copper (II) Ions Removal from Wastewater. *Membranes*, 13(1), 54. <https://doi.org/10.3390/membranes13010054>
- Amari, A. *et al.* (2024) 'Innovative solutions for water treatment: Unveiling the potential of polyoxazoline polymer activated carbon composite for efficient elimination of lead ions,' *Water*, 16(3), p. 466. <https://doi.org/10.3390/w16030466>.
- Balcerak-Woźniak, A., Dzwonkowska-Zarzycka, M., & Kabatc-Borcz, J. (2024). A Comprehensive review of Stimuli-Responsive Smart Polymer Materials—Recent Advances and Future Perspectives. *Materials*, 17(17), 4255. <https://doi.org/10.3390/ma17174255>
- Bhayo, A. M., Yang, Y., & He, X. (2022). Polymer brushes: Synthesis, characterization, properties and applications. *Progress in Materials Science*, 130, 101000. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101000>
- Boultif, W. *et al.* (2023) 'Chitosan and metal oxide functionalized chitosan as efficient sensors for lead (II) detection in wastewater,' *Separations*, 10(9), p. 479. <https://doi.org/10.3390/separations10090479>.
- Casalini, T., Rossi, F., Castrovinci, A., & Perale, G. (2019). A perspective on Polylactic Acid-Based Polymers use for nanoparticles synthesis and applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00259>
- Chen, P., Hsiao, M., Xiao, L., & Liu, Z. (2024). Adsorption behavior of heavy metals onto microplastics derived from conventional and biodegradable commercial plastic products. *The Science of the Total Environment*, 951, 175537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175537>
- Delgado, Y., Fernández-Morales, F. J., & Llanos, J. (2021). An Old Technique with A Promising Future: Recent Advances in the Use of Electrodeposition for Metal Recovery. *Molecules*, 26(18), 5525. <https://doi.org/10.3390/molecules26185525>

De Silva, M., Cao, G., & Tam, M. K. C. (2025). Nanomaterials for the removal and Detection of Heavy Metals: a review. *Environmental Science Nano*. <https://doi.org/10.1039/d4en01041h>

De Oliveira Da Mota, I., De Castro, J. A., De Góes Casqueira, R., & De Oliveira, A. G., Junior. (2014). Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(2), 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.11.004>

Jung, Y., Kim, J.-H. and Jang, W.-D. (2021) 'Linear and cyclic poly(2-isopropyl-2-oxazoline)s for fine control of thermoresponsiveness,' *European Polymer Journal*, 88, p. 605. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.003>.

Korek, E., Teotia, R., Herbig, D., & Brederlow, R. (2024). Electrochemical Impedance Spectroscopy for Ion Sensors with Interdigitated Electrodes: Capacitance Calculations, Equivalent Circuit Models and Design Optimizations. *Biosensors*, 14(5), 241. <https://doi.org/10.3390/bios14050241>

Kronek, J., Minarčíková, A., Kroneková, Z., Majerčíková, M., Strasser, P., & Teasdale, I. (2024). Poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) as a versatile functional polymer for biomedical applications. *Polymers*, 16(12), 1708. <https://doi.org/10.3390/polym16121708>

Khoury, N. G., Bahú, J. O., Blanco-Llamero, C., Severino, P., Concha, V. O., & Souto, E. B. (2024). Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications – A review of the literature. *Journal of Molecular Structure*, 1309, 138243. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138243>

Lu, Y., Liang, X., Niyungeko, C., Zhou, J., Xu, J., & Tian, G. (2017). A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta*, 178, 324–338. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.033>

Mainka, J., Gao, W., He, N., Dillet, J., & Lottin, O. (2021). A General Equivalent Electrical Circuit Model for the characterization of MXene/graphene oxide hybrid-fiber supercapacitors by electrochemical impedance spectroscopy – Impact of fiber length. *Electrochimica Acta*, 404, 139740. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139740>

Michal Tatarkovič, Gabriela Broncová a Martin Krodnák (2012) Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze Chem. Listy, pp. 1067–1074. [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012\\_11\\_1067-1074.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf).

- Osicka, J. *et al.* (2017) 'The Impact of Polymer Grafting from a Graphene Oxide Surface on Its Compatibility with a PDMS Matrix and the Light-Induced Actuation of the Composites,' *Polymers*, 9(7), p. 264. <https://doi.org/10.3390/polym9070264>.
- Nair, G., Soni, B., & Shah, M. (2023). A comprehensive review on electro-oxidation and its types for wastewater treatment. *Groundwater for Sustainable Development*, 23, 100980. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100980>
- Shubha, A. *et al.* (2022) 'Ternary poly(2-ethyl-2-oxazoline)-polyvinylpyrrolidone-graphene nanocomposites: Thermal, electrical, dielectric, mechanical, and antibacterial profiling,' *Diamond and Related Materials*, 125, p. 109001. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109001>.
- Tian, Y., Liu, J., Qiao, J., Ge, F., Yang, Y., & Zhang, Q. (2025). Advancements in electrochemical sensing Technology for Heavy Metal Ions Detection. *Food Chemistry X*, 25, 102204. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2025.102204>
- Trikkaliotis, D.G. *et al.* (2021) 'Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive review,' *ChemEngineering*, 5(3), p. 64. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030064>.
- Van Eck, G.C.R., Chiappisi, L. and De Beer, S. (2022) 'Fundamentals and applications of polymer brushes in air,' *ACS Applied Polymer Materials*, 4(5), pp. 3062–3087. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01615>.
- Varanaraja, Z., Kim, J., & Becer, C. R. (2021). Poly(2-oxazine)s: A comprehensive overview of the polymer structures, physical properties and applications. *European Polymer Journal*, 147, 110299. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110299>
- Vidu, R. *et al.* (2020) 'Removal of Heavy Metals from Wastewaters: A Challenge from Current Treatment Methods to Nanotechnology Applications,' *Toxics*, 8(4), p. 101. <https://doi.org/10.3390/toxics8040101>.
- Yadav, S., & Kamsonlian, S. (2022). A review of electrochemical methods for treatment of wastewater. *Materials Today Proceedings*, 78, 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.036>
- Yang, X., Liu, P., & Yu, H. (2025). Adsorption of heavy metals from wastewater using reduced graphene oxide@titanate hybrids in batch and fixed bed systems. *BMC Chemistry*, 19(1). <https://doi.org/10.1186/s13065-025-01443-z>

Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y. S., Jiang, Y., & Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366, 608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>

Zdyrko, B. and Luzinov, I. (2011) 'Polymer brushes by the “Grafting to” method,' *Macromolecular Rapid Communications*, 32(12), pp. 859–869. <https://doi.org/10.1002/marc.201100162>.

Zhu, Y. *et al.* (2010) 'Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications,' *Advanced Materials*, 22(35), pp. 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obrázek 1 Metody : Grafting to / Grafting from .....                                                                                       | 20 |
| Obrázek 3: Schematické znázornění elektrického obvodu pro Randlesovu celu .....                                                            | 23 |
| Obrázek 2: Nyquistův graf pro Randlesovu celu (vpravo). Vpravo – schéma základního ekvivalentního obvodu.....                              | 23 |
| Obrázek 4 – Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO_PLA o koncentraci 0,1 mg/ml .....                                           | 30 |
| Obrázek 5 - Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO_PLA o koncentraci 0,1 mg/ml .....                                           | 30 |
| Obrázek 7 - Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO_PiPOXPPLA o koncentraci 10 mg/ml .....                                      | 31 |
| Obrázek 6 - Nyquistovy diagramy SPE modifikovaných disperzí GO_PiPOXPPLA o koncentraci 10 mg/ml .....                                      | 31 |
| Obrázek 9 - Sériově zapojený ekvivalentní elektrický obvod .....                                                                           | 33 |
| Obrázek 8 – Paralelně zapojený elektrický obvod.....                                                                                       | 33 |
| Obrázek 10 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu PLA_1. Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.....      | 35 |
| Obrázek 11 - rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrody PLA_1 .....                                                                 | 36 |
| Obrázek 12 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu PLA_2, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.....      | 37 |
| Graf 13 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrody PLA_2 .....                                                                    | 38 |
| Obrázek 14- Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO_1, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.....        | 39 |
| Obrázek 15 – Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO_2, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.....       | 40 |
| Obrázek 16 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO_3, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.....       | 40 |
| Obr. 17 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrod GO_1, GO_2 a GO_3 a jejich vzájemné srovnání .....                              | 41 |
| Obrázek 18 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO-PiPOX, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě.....   | 42 |
| Obrázek 19 - Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO-PiPOX_2, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě..... | 43 |
| Obrázek 20 – Nyquistovy diagramy pro elektrodu GO-PiPOX_3, Modré body – po inkubaci s roztokem mědi. Černé body – po inkubaci ve vodě..... | 43 |
| Obrázek 21 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrod GO-PiPOX_1, GO-PiPOX_2 a GO-PiPOX_3 a jejich vzájemné srovnání .....         | 44 |
| Obrázek 22 - Rozdíl v impedanci po inkubaci v mědi u elektrod PLA_1, GO_2 a GO-PiPOX_3 a jejich vzájemné srovnání .....                    | 45 |



**SEZNAM TABULEK**

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabulka 1 - Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako $\Delta R1$ a $\Delta R2$ (v %) u elektrody modifikované PLA (PLA_1) ..... | 35 |
| Tabulka 2 - Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako $\Delta R1$ a $\Delta R2$ (v %) u elektrody modifikované PLA (PLA_2) ..... | 37 |
| Tabulka 3 – Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako $\Delta R1$ a $\Delta R2$ (v %) u elektrod modifikovaných GO .....         | 41 |
| Tabulka 4 - Změna odporu R1 a R2 vyjádřená jako $\Delta R1$ a $\Delta R2$ (v %) u elektrod modifikovaných GO-PiPOX.....    | 44 |

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EIS – elektrochemická impedanční spektroskopie

GO – grafen oxid

PiPOX – poly(2-isopropyl-2-oxazolin)

(POZ-AC) – poly 2-Methoxykarbonylpropyl-2-oxazolin

PLA – kyselina polymléčná

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I:    Název první přílohy

## **PŘÍLOHA P I: NÁZEV PRVNÍ PŘÍLOHY**

Obsah první přílohy.