

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Analytická chemie



Mgr. Michal Zelenský

Nové typy úprav povrchů borem dopovaných diamantových  
elektrod pro elektroanalýzu

New types of surface treatment of boron-doped diamond  
electrodes for electroanalysis

Disertační práce

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.

Praha 2024

## Prohlášení

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

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

V Praze dne 23.8.2024

---

Michal Zelenský

## Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat své školitelce, doc. RNDr. Karolině Schwarzové, Ph.D., za trpělivost a věnovaný čas během mého studia na Přírodovědecké fakultě, a samozřejmě i za cenné rady a odborné vedení mé disertační práce. Dále bych rád poděkoval RNDr. Janu Fischerovi, Ph.D., a RNDr. Simoně Baluchové, Ph.D., za jejich podporu a neustálou pomoc, a celkově všem svým kolegům a spolužákům nejen na Katedře analytické chemie, kteří mi pomohli udržovat pozitivní nadsled nad každým problémem. Dále bych rád poděkoval RNDr. Kataríně Molnárové, Ph.D. za neutuchající podporu v životě a při dokončování této práce.

Nakonec bych rád poděkoval své rodině a přátelům, u kterých jsem vždy našel oporu, pochopení a novou sílu k překonání všech výzev, které se během studia a života naskytly.

<b>Obsah</b>	
Klíčová slova.....	5
Keywords .....	5
Seznam zkratek .....	6
Abstrakt .....	8
Abstract .....	9
1. Cíl práce .....	10
2. Úvod .....	12
2.1. Borem dopované diamantové elektrody .....	12
2.1.1. Syntéza BDD elektrod.....	13
2.1.2. Míra dopování borem .....	14
2.1.3. Poměr $sp^3/sp^2$ uhlíku .....	15
2.1.4. Terminace povrchu BDD elektrod .....	18
2.1.5. Morfologie BDD elektrod .....	20
2.2 Elektrochemická charakterizace BDD elektrod.....	21
2.2.1. Elektrochemická detekce dopaminu.....	24
3. Výsledky a diskuse.....	25
3.1. Chemicko-mechanické leštění BDD elektrod.....	25
3.1.1. Morfologické porovnání BDD elektrod .....	25
3.1.2. Spektrometrické porovnání BDD elektrod.....	28
3.1.3. Elektrochemické porovnání BDD elektrod .....	30
3.1.4. Porovnání detekce dopaminu .....	36
3.2. BDD elektrody ozářené laserem .....	39
3.2.1. Modifikační prahové hodnoty a morfologie povrchu BDD elektrod.....	39
3.2.2. Porovnání BDD elektrod ozářených laserem .....	43
4. Závěr.....	49
5. Použitá literatura .....	52

## **Klíčová slova**

Borem dopovaná diamantová elektroda

Chemické-mechanické leštění

Dopamin

Elektrochemická charakterizace

Obsah boru

Obsah  $sp^2$  uhlíku

## **Keywords**

Boron doped diamond electrode

Boron-doping level

Chemical-mechanical polishing

Dopamine

Electrochemical characterization

$sp^2$  carbon content

## Seznam zkratek

[B]	koncentrace boru
$\Delta E_p$	rozdíl potenciálů vrcholů anodického a katodického píku
AG <sub>0,500</sub>	as-grown BDD elektrody s poměrem B/C = 0 a 500 ppm
B/C	poměr boru a uhlíku
BDD	borem dopovaná diamantová
BDD <sub>500-8000</sub>	borem dopované diamantové elektrody deponované při poměru B/C = 500–8000 ppm
C/H	poměr uhlíku a vodíku
CM	chemické-mechanické
CMP	chemické-mechanické leštění
CMP <sub>500-2000</sub>	CM leštěné BDD elektrody deponované při poměru B/C = 500–2000 ppm
CV	cyklická voltametrie
CVD	chemická depozice par
EBSD	difrakce zpětně odražených elektronů
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
$f$	frekvence
$f_q$	faktor kvality BDD vrstev
$F_{th}$	prahová fluence
H-BDD	H-terminovaná BDD elektroda
HET	heterogenní přenos elektronů
HF-CVD	chemická depozice par se žhaveným vláknem
HPHT	vysoký tlak a vysoká teplota
$I_{pA}/I_{pC}$	poměr proudů anodického/katodického píku
IČ	infračervené
$k_{app}^0$	zdánlivá rychlostní konstanta heterogenního přenosu elektronů
LDR	lineární dynamický rozsah
LOD	limit detekce
MW-CVD	chemická depozice par s mikrovlnným zdrojem
MW-LA-CVD	chemická depozice par s mikrovlnným zdrojem v uspořádání s lineární anténou

O-BDD	O-terminovaná BDD elektroda
p-BDD	leštěná BDD elektroda
$r_{\text{bod}}$	poloměr bodu z $sp^2$ uhlíku
$R_{\text{ct}}$	odpor proti přenosu náboje
RMS	střední kvadratická hodnota
SECM	skenovací elektrochemická mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních elektronů
SWV	square-wave voltametrie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
$\gamma^0$	kapacita dvojvrstvy

## Abstrakt

Borem dopované diamantové (BDD) elektrody představují jedinečný materiál s výjimečnými fyzikálními a elektrochemickými vlastnostmi, což je činí vysoce atraktivními pro aplikace v různých oblastech elektrochemie. Nicméně komplexní charakterizace a srovnání polykrystalických neleštěných (as-grown) a chemicky-mechanicky (CM) leštěných BDD elektrod s různými stupni dopování borem je v literatuře dosud nedostatečně pokryta. Proto byly v rámci první části předkládané disertační práce komplexně charakterizovány a porovnány as-grown a CM leštěné BDD elektrody s různou mírou dopování borem. Bylo potvrzeno, že CM leštění způsobuje morfologické změny povrchu BDD elektrod, což vedlo k rovnoměrnějšímu rozložení vodivosti napříč povrchem elektrody, rychlejší kinetice heterogenního přenosu elektronů pro redoxní sondy vnitřní sféry a k vyšším hodnotám kapacity dvojvrstvy ve srovnání s as-grown BDD elektrodami. Následně byl na vybraných as-grown a CM leštěných BDD elektrodách zkoumán vliv poměru povrchového  $sp^2/sp^3$  uhlíku na jejich elektrochemické vlastnosti. Bylo zjištěno, že inkorporace boru zvyšuje absorpci infračerveného záření, což snižuje potřebnou laserovou fluenci pro konverzi  $sp^3$  na  $sp^2$  uhlík. Dále bylo zjištěno, že při poměru konverze  $sp^2/sp^3$  vyšším než 10 % dochází k ovlivnění elektrochemických parametrů všech testovaných BDD elektrod. Získané poznatky poukazují na jasné výhody CM leštěných BDD elektrod ve srovnání s as-grown BDD elektrodami. Přesná laterální distribuce  $sp^2$  uhlíku na povrchu BDD elektrod otevírá možné budoucí aplikace těchto hybridních  $sp^2/sp^3$  elektrod v biotechnologickém výzkumu.



# Abstract

Boron-doped diamond (BDD) electrodes represent a unique material with exceptional physical and electrochemical properties, making them highly attractive for applications in various areas of electrochemistry. However, a comprehensive characterization and comparison of polycrystalline unpolished also known as as-grown and chemically-mechanically (CM) polished BDD electrodes with different degrees of boron doping is still underrepresented in the literature. In the first part of this thesis, as-grown and CM polished BDD electrodes with varying boron doping levels were comprehensively characterized and compared. It was confirmed that CM polishing causes morphological changes to the surface of the BDD electrodes, resulting in a more uniform distribution of conductivity across the electrode surface, faster heterogeneous electron transfer kinetics for inner-sphere redox markers, and higher double-layer capacitance values compared to as-grown BDD electrodes. Subsequently, the influence of the surface  $sp^2/sp^3$  carbon ratio on electrochemical properties was investigated on selected as-grown and CM polished BDD electrodes. It was revealed that boron incorporation enhances the absorption of infrared radiation, which reduces the required laser fluence for the conversion of  $sp^3$  to  $sp^2$  carbon. It was further found that when the  $sp^2/sp^3$  conversion ratio is higher than 10%, the electrochemical parameters of all tested BDD electrodes are affected. These findings highlight the advantages of CM polished BDD electrodes over as-grown BDD electrodes. The precise lateral distribution of  $sp^2$  carbon on the surface of BDD electrodes suggests potential future applications of these hybrid  $sp^2/sp^3$  electrodes in biotechnological research.

# 1. Cíl práce

Borem dopované diamantové (BDD) elektrody jsou často využívaným elektrodovým materiálem, hlavně díky svým excelentním vlastnostem. Mnoho studií se zabývá využitím BDD elektrod v mnoha vědeckých i průmyslových oblastech. Většina těchto studií zahrnuje více či méně empirické modifikace výrobních a/či předúpravných procesů za účelem zlepšení detekčních limitů a/nebo selektivity pro specifické skupiny analytů. Avšak stejně jako vlastnosti klasických  $sp^2$  uhlíkových elektrod i vlastnosti polykrystalických neleštěných (as-grown) BDD elektrod jsou ovlivněny mnoha faktory, které ovlivňují konečnou citlivost či selektivitu k dané aplikaci. Hlavními vlastnostmi, které lze ovlivnit po syntetizování BDD elektrody je terminace povrchu elektrody, množství  $sp^2$  uhlíku na povrchu elektrody či morfologické změny povrchu. Se všemi těmito změnami dochází také ke změnám v kinetice heterogenního přenosu elektronů (HET) a dalším fyzikálně-chemickým vlastnostem elektrody.

Leštění BDD elektrod pomocí suspenze aluminy hraje v mnoha studiích významnou roli, jelikož touto předúpravou lze regenerovat povrch BDD elektrod, avšak bez morfologických změn povrchu, které ale mohou mít benefiční vliv na HET kinetiku. Velmi důležitým faktorem u BDD elektrod je množství  $sp^2$  uhlíku, který se nachází, jak ve struktuře BDD, tak na jeho povrchu. Jelikož je těžké přesně určit množství a polohu  $sp^2$  uhlíku v rámci BDD elektrody, je také obtížné přímo určit vliv na HET kinetiku či fyzikálně-chemické vlastnosti elektrod. Proto bylo cílem práce ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd České republiky v.v.i. (FZÚ AVČR) a Univerzitou v Cardiffu přesně identifikovat, jak morfologická změna povrchu BDD elektrody po CM leštění ovlivní její vlastnosti. Následně byl ve spolupráci s HiLASE centrem FZÚ AVČR zkoumán vliv povrchového  $sp^2$  uhlíku na výše zmíněné vlastnosti BDD elektrod s možnostmi navržení hybridních  $sp^2/sp^3$  uhlíkových elektrod.

Cíle této disertační práce byly následovné:

- I) Důkladný přehled literatury vývoje v oblastech aplikací, charakterizačních metod a v možnostech morfologických a fyzikálně-chemických předúprav BDD elektrod.
- II) Komplexní morfologická, spektrální a elektrochemická charakterizace polykrystalických neleštěných (as-grown) a CM leštěných BDD elektrod s různým obsahem boru.

- III) Porovnání as-grown a CM leštěných BDD elektrod na základě jejich morfologických a spektrálních charakteristik a jejich vliv na elektrochemické vlastnosti.
- IV) Vývoj square-wave voltametrické metody pro detekci dopaminu na as-grown a CM leštěných elektrodách a porovnání dosažených analytických parametrů.
- V) Komplexní charakterizace a porovnání BDD elektrod s různým poměrem  $sp^2/sp^3$  uhlíku, který lze ovlivňovat díky přeměně  $sp^3$  uhlíku na  $sp^2$  uhlík indukované infračerveným laserem v definovaných oblastech elektrody.

Výsledky práce získané v rámci doktorského projektu byly publikovány v následujících článcích (Příloha 1 a Příloha 2) a jejich citace jsou v textu označeny tučně:

1. **M. Zelenský**, J. Fischer, S. Baluchová, L. Klimša, J. Kopeček, M. Vondráček, L. Fekete, J. Eidschink, F.-M. Matysik, S. Mandal, O.A. Williams, M. Hromadová, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková, A. Taylor, Chem-mechanical polishing influenced morphology, spectral and electrochemical characteristics of boron doped diamond, Carbon 203 (2023) 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.069>.
2. J. Hrabovsky, **M. Zelensky**, J. Sladek, M. Zukerstein, J. Fischer, K. Schwarzova-Peckova, A. Taylor, M. Veis, S. Mandal, O.A. Williams, N.M. Bulgakova, Laser-patterned boron-doped diamond electrodes with precise control of  $sp^2/sp^3$  carbon lateral distribution, Appl. Surf. Sci. 639 (2023) 158268. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158268>. (J. Hrabovský a M. Zelenský se na této práci podíleli rovným dílem jako první autoři).

## 2. Úvod

### 2.1. Borem dopované diamantové elektrody

Borem dopované diamantové (BDD) elektrody se staly od svého objevení zavedeným a často používaným elektrodovým materiálem, jak v elektroanalýze anorganických, tak i organických sloučenin [1–3]. BDD elektrody se těší velké oblibě oproti doposud užívaným kovovým či tradičním  $sp^2$  uhlíkovým elektrodám díky svým mimořádným fyzikálně-chemickým vlastnostem. Mezi tyto vlastnosti se řadí například chemická stabilita, mechanická odolnost, tepelná vodivost, široké potenciálové okno ve vodných i nevodných prostředích, nízké nabíjecí proudy a tím i nízký šum pozadí, možnosti aktivace elektrody *in-situ* a v neposlední řadě odolnost proti pasivaci (adsorpci (mezi)produktů na povrch) elektrody [4–6].

BDD elektrody nenachází využití pouze v elektroanalýze, ale ve velkém množství rozličných oblastí elektrochemie jako jsou například ukládání energie [7,8], elektrokatalýza [9,10] a v neposlední řadě významné uplatnění v oblasti degradace látek znečišťující životní prostředí a všeobecně čištění odpadních vod [11–13]. Avšak zásadním krokem před aplikací BDD elektrod je důkladná elektrochemická charakterizace s cílem posoudit zásadní faktory, které mohou ovlivnit elektrochemické a fyzikální vlastnosti BDD elektrod [14].

Důležité faktory ovlivňující elektrochemické chování BDD elektrod jsou: míra dopování borem [4,5,15,16], množství  $sp^2$  uhlíku v BDD elektrodě [17–19], morfologické vlastnosti povrchu (hrubost, krystalografická orientace či velikost zrn) [20–23] a terminace povrchu [24–27]. Kombinace těchto parametrů následně ovlivňuje HET kinetiku a tím ovlivňuje polohu potenciálu a míru intenzity signálu.

Výše zmíněné faktory jsou vesměs předurčeny už nastavením podmínek při samotné syntéze BDD vrstev v generátoru, který pracuje na bázi chemické depozice par (CVD). Hlavní kritéria ovlivňující výsledné vlastnosti deponovaných BDD filmů jsou typ reaktoru, volba substrátu a teplota [28–30], dále to jsou poměry boru/uhlíku (B/C) a uhlíku/vodíku (C/H) v plynné fázi a následné celkové složení plynné fáze během depozice par [31–33].

### 2.1.1. Syntéza BDD elektrod

Možnosti umělé syntézy diamantů jsou známy už od 50. let minulého století a to technikou, která simuluje přírodní prostředí, za kterých diamant vzniká, a to jsou vysoký tlak a vysoká teplota – jedná se o takzvané high pressure high temperature (HPHT) metody. Modernější metodou pro růst diamantů je syntéza přímo z plynné fáze obsahující uhlík použitím CVD metody za sníženého tlaku. Růst diamantu pomocí této metody striktně závisí na množství produkovaných vodíkových potažmo uhlíkových radikálů při typicky velmi vysokých teplotách (cca. 700 °C) [34–36]. Výhodou CVD metod je možnost kontrolovat experimentální podmínky jako jsou koncentrace boru, teplota substrátu či možnost růstu diamantu na velkých či strukturovaných plochách.

V dnešní době se nejčastěji používají jako zdroj plazmy mikrovlnné vlny (MW) či žhavené vlákno (HF). MW-CVD techniky mají výhody v možnostech dosažení vyšších teplot plazmatu vyšší čistoty a rychlosti růstu než HF-CVD, které je omezeno tavným bodem vlákna. Problém MW-CVD technik je limitace syntézy diamantu pouze na malých plochách cca. 15 cm<sup>2</sup> za běžné  $f = 2,45$  GHz. Tento problém lze obejít právě použitím HF-CVD, kde limity velikosti plochy substrátu jsou okolo 0,5 m<sup>2</sup>. Nevýhodou této metody je inkorporace nečistot do BDD filmu ze samotného vlákna. V posledních letech došlo k rozšíření možností MW-CVD techniky tak, aby dokázala pokrýt větší povrchy, než je tomu doposud. Jedná se o techniku MW-CVD s lineární anténou (MW-LA-CVD), která umožňuje pokrytí substrátů s vyšší plochou (šířka substrátu cca. 3 m) a za nižších teplot (<600 °C). I tato metoda má svá úskalí, a to v potřebě přidání kyslíku do reakční směsi plynů, nejčastěji v podobě CO<sub>2</sub>. Přítomnost CO<sub>2</sub> urychluje růst diamantu a také zlepšuje kvalitu filmu, odstraněním sp<sup>2</sup> hybridizovaného uhlíku. Přítomnost CO<sub>2</sub> ale limituje inkorporaci boru do BDD filmu (proto je zapotřebí vysoký poměr B/C v plynné fázi během syntézy) a také může docházet ke vzniku karbidu křemíku při nízkých koncentracích CO<sub>2</sub>. Výsledné BDD filmy dosahují pomalejší HET kinetiky než je tomu u BDD elektrod syntetizovaných pomocí běžné MW-CVD [37–40].

Pro růst BDD elektrod se musí vybírat materiál substrátu tak, aby byl stabilní za podmínek, které panují během CVD procesu a měl nízký expanzní koeficient. Příklady používaných substrátů jsou křemík, wolfram, titan či molybden, které jsou předupraveny leštěním či nanesením nanočástic diamantu, což zapříčiňuje zvýšení množství nukleačních center a tím i zrychlení syntézy diamantu v generátoru. Nanesením nanočástic diamantu s různou krystalografickou orientací na substrát, dochází ke vzniku filmu s polykrystalickým charakterem (různá velikost a krystalografická orientace

zrn). Velikost samotných zrn po depozici je, jak už je výše napsáno, zapříčiněna několika faktory (např. čas, tlak, teplota a poměr B/C a C/H ve směsi plynů v generátoru). Různé podmínky tedy mohou dát vzniknout BDD elektrodám s různou velikostí zrn. Podle velikosti dělíme BDD filmy na (i) mikrokrytalické (velikost zrn  $> 1 \mu\text{m}$ ), (ii) nanokrytalické ( $10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ ) a (iii) ultranokrytalické ( $< 10 \text{ nm}$ ). Jednotlivé krystalografické orientace také s různou mírou inkorporují bor. Pro monokrytalické BDD filmy bylo dokázáno, že množství inkorporovaného boru do BDD filmu klesá od orientace  $\{111\} > \{110\} > \{100\}$  a také v orientacích  $\{113\} > \{115\} > \{118\}$ . S největší pravděpodobností dochází k inkorporaci boru na atomárních zlomech v krystalografické rovině. Počet těchto zlomů se liší dle příslušné roviny, zatímco orientace  $\{100\}$  nevykazují žádné zlomy, orientace  $\{118\}$ ,  $\{115\}$ ,  $\{113\}$  vykazují zlom na každém 4., 3. a 2. atomů uhlíku [22,41]. Povrch polykrytalických BDD elektrod je tedy heterogenně dopován a jeho lokální vodivost lze sledovat například pomocí skenovací elektrochemické mikroskopie (SECM) [22,42,43].

### 2.1.2. Míra dopování borem

Množství boru v BDD filmu je jedním ze zásadních faktorů, které ovlivňují jejich elektrochemické a morfologické vlastnosti, a proto je důležité toto množství určit. Obsah boru v BDD filmu je dán pouze množstvím sloučenin obsahujících bor, které jsou přítomny v plynné fázi při generování samotného filmu. Nejčastěji se používají diboran, trimethylboran či oxid boritý, které se zavádějí do reaktoru společně s dalšími matečnými plyny (methan, vodík). Nejčastější určení boru ve filmu vyplývá z poměru boru/uhlíku (B/C) v CVD generátoru, které se může pohybovat od 100 ppm do 15 000 ppm (při použití LA-MW-CVD se může B/C pohybovat až v poměru 230 000 ppm). Tato hodnota však neodpovídá skutečné hodnotě obsahu boru v BDD filmu. Kvantitativní množství boru v BDD filmu, často se udává v jednotce atomů boru na  $\text{cm}^{-3}$ , je problematické a k jeho určení je zapotřebí použití značně nákladných metod jako je hmotnostní spektrometrie sekundárních elektronů (SIMS) či nukleární reakční analýzy. Koncentrace boru lze odhadnout také z Ramanovy spektrometrie, která poskytne aspoň hrubou představu o obsahu boru v BDD filmu. Všechny tyto metody poskytují hodnotu koncentrace boru jako střední hodnotu z měření v různých oblastech BDD elektrody, které obsahují různé krystalografické orientace a tím pádem i odlišné zastoupení boru [1,42,44,45].

Zaváděním boru do krystalové mřížky diamantu můžeme dosáhnout při nízkých koncentracích boru polovodičových vlastností (1 z 1000 atomů uhlíku je nahrazen borem), což odpovídá obsahu

boru [B] do  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Při zvyšování obsahu boru a dosažení hodnoty kolem  $[B] = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  dochází k tomu, že BDD film začne vykazovat kovovou vodivost [4,46,47]. Se zvyšováním obsahu boru nedochází jen ke změnám ve vodivosti filmu, ale také v morfologických vlastnostech BDD elektrody, jako je snížená velikost krystalových zrn. Zmenšením krystalových zrn také dochází ke zvýšení množství  $\text{sp}^2$  uhlíku v elektrodě, což má za následek zužování potenciálového okna, jak v katodické, tak i anodické oblasti. Dále může na  $\text{sp}^2$  uhlíku docházet k adsorpci elektrochemicky neaktivních (mezi)produktů elektrochemické reakce a tím pasivovat BDD elektrody [14,48].

K zužování potenciálového okna dochází i následkem zvýšeného množství míst s vyšším obsahem boru na BDD elektrodě, na kterých dochází k adsorpci molekul vody/protonů a tím k podpoře reakcí generující kyslík/vodík, které limitují potenciálové okno BDD elektrody. Také dochází ke snížení odporu a usnadnění přenosu náboje a celkově zrychlení HET kinetiky, čímž dochází ke zlepšení analytických parametrů jako limit detekce ( $LOD$ ) a elektrochemických parametrů (snížení rozdílu potenciálu anodického a katodického píku ( $\Delta E_p$ ) pro redoxní markery vnitřní sféry, např.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) [49,50].

### 2.1.3. Poměr $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ uhlíku

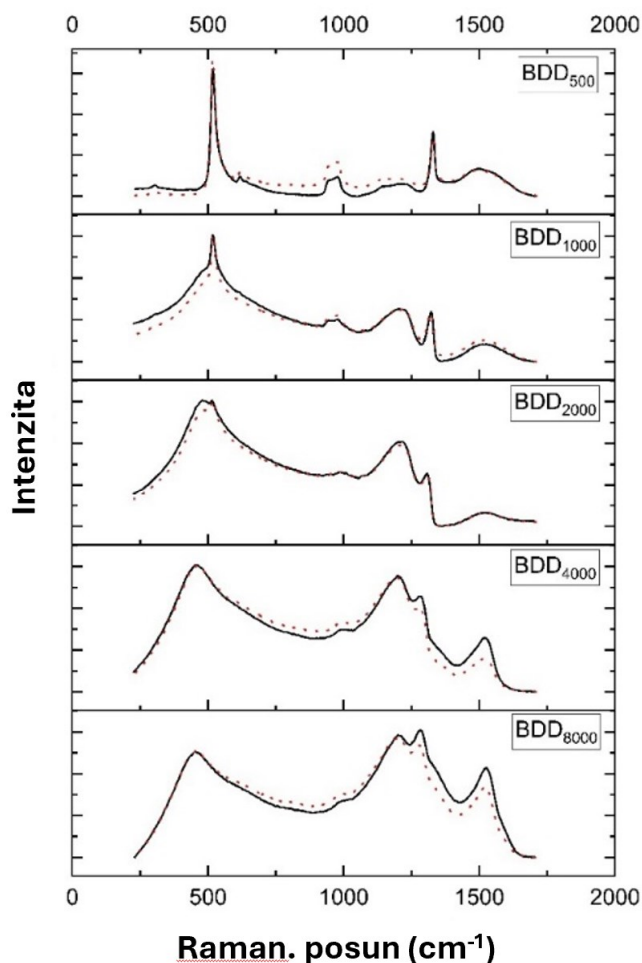
BDD elektrodu můžeme chápat jako kompozitní materiál, který je složen z diamantové fáze ( $\text{sp}^3$  uhlíku) a nediamantové uhlíkové fáze ( $\text{sp}^2$  uhlíku). Vyhodnocení přítomnosti  $\text{sp}^2$  uhlíku v BDD elektrodách je poněkud kontroverzní. Na jednu stranu se na  $\text{sp}^2$  uhlík nahlíží jako na nečistotu v čisté diamantové  $\text{sp}^3$  uhlíkové elektrodě a kvůli tomu se nastavují podmínky depozice BDD elektrod tak, aby docházelo k co nejmenší inkorporaci  $\text{sp}^2$  uhlíku do elektrody. Inkorporací  $\text{sp}^2$  uhlíku do BDD elektrody může docházet k zvýšené náchylnosti elektrod k pasivaci a tím snížené reprodukovatelnosti elektroanalytických měření. Reakce  $\text{sp}^2$  uhlíku s kyslíkem či vodou má za následek vznik kyslíkatých funkčních skupin (např. karboxyly, laktony, karbonyly), které fungují jako povrchové oxidy, což může mít za následek zvýšení nabíjecích proudů (což vede ke snížení parametru  $LOD$ ) a zmenšení rozsahu potenciálového okna [51–53]. Na druhou stranu vyšší obsah  $\text{sp}^2$  uhlíku může vést ke zlepšení HET kinetiky (na studovaných sondách vnitřní sféry) a tím zlepšit elektrochemické vlastnosti BDD elektrod.

Pochopit vliv  $\text{sp}^3$  a  $\text{sp}^2$  uhlíku na fyzikální a elektrochemické vlastnosti BDD elektrod a na adsorpční procesy na jejich površích je předmětem neustálého zájmu [54,55]. Kontrolovat distribuci a množství  $\text{sp}^2$  uhlíku na/v BDD filmu je během CVD procesu velmi náročné. Tento problém lze

vyřešit použitím laserových pulzů, které jsou schopny přeměnit  $sp^3$  uhlík na  $sp^2$  uhlík v přesně definovaných místech na BDD elektrodě. Naprogramováním pohybu laseru lze tímto způsobem vytvořit na povrchu požadovaný vzor tvořený  $sp^2$  uhlíkem. Tento způsob přeměny má své limity, mezi které patří typ použitého laseru a optiky, čímž je limitována také minimální velikost bodu ostřelovaného laserem a použitá maximální fluence laseru [56]. Je zřejmé, že hybridní  $sp^2/sp^3$  uhlíkové elektrody mohou těžit ze synergického efektu obou hybridizací uhlíku za účelem zvýšené HET kinetiky a adsorpce anorganických/organických molekul na  $sp^2$  uhlíkové fázi při zachování fyzikálních a elektrochemických vlastností klasických BDD elektrod [53,57,58].

K určení poměru  $sp^2/sp^3$  uhlíku v BDD elektrodě se nejčastěji používá Ramanova spektrometrie při viditelných vlnových délkách, která také umožňuje hrubou kvantifikaci boru přítomného v elektrodě. BDD elektroda která obsahuje pouze čistý  $sp^3$  uhlík ( $\sigma$ -vazba) poskytne pík  $sp^3$  fononu okolo  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Kvalita vzniklého BDD filmu je poté dána šířkou tohoto píku, protože různé defekty zkracují dobu života fononu a tím dochází k rozšíření píku, jak je vidět na obr. 1. Se zvyšujícím se množstvím boru dochází k posunu maxima diamantového píku k nižším vlnovým délkám a dochází k dalšímu prohlubování asymetrie píku kvůli Fanově resonanci, z které lze kvantifikovat množství boru inkorporovaného v BDD filmu (ilustrováno na obr. 1) [59]. Nediamentový uhlík ( $sp^2$  uhlík s  $\pi$ -vazbami) poskytuje dva píky (G- $1575\text{ cm}^{-1}$  a D- $1355\text{ cm}^{-1}$ ). V případě Ramanovy spektrometrie (např. při excitační vlnové délce  $514,5\text{ nm}$ ) je důležité, že  $\pi$ -vazby  $sp^2$  uhlíku jsou více polarizovatelné než  $\sigma$ -vazba  $sp^3$  uhlíku a tím dochází k tomu, že Ramanův rozptyl je přibližně  $50\times$  citlivější k  $\pi$ -vazbám než diamantovým  $\sigma$ -vazbám. Ke kvantifikaci poměru  $sp^3/sp^2$  se používá relativní intenzity G-píku  $sp^2$  uhlíku a píku  $sp^3$  uhlíku [60].





Obr. 1: Ramanova spektra (vlnová délka zdroje 488 nm) pro as-grown (plné čáry) a CM leštěné (přerušované červené čáry) BDD elektrody se zvyšujícím se poměrem B/C od 500 – 8000 ppm (BDD<sub>500</sub> – BDD<sub>8000</sub>). Signály u 480 cm<sup>-1</sup> a cca 1200 cm<sup>-1</sup> související s borem, píky Si substrátu při 520 cm<sup>-1</sup> a 950 cm<sup>-1</sup>, pík sp<sup>3</sup> fononu cca. 1330 (BDD<sub>500</sub>) až 1282 cm<sup>-1</sup> (BDD<sub>8000</sub>) a píky sp<sup>2</sup> uhlíku při 1355 a 1520 cm<sup>-1</sup> [61].

Další metoda na určení přítomnosti nejen sp<sup>2</sup> uhlíku (ale i celkového množství kyslíku, uhlíku a boru) na povrchu BDD elektrod je rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Touto metodou lze získat elementární složení BDD elektrody a následnou dekonvolucí naměřeného C 1s spektra také procentuální zastoupení jednotlivých funkčních skupin a tím i sp<sup>2</sup> uhlíku [62,63].

Možnou nepřímou metodou určení přítomnosti sp<sup>2</sup> uhlíku, který se nachází na povrchu BDD elektrody, je výpočet povrchového pokrytí ( $\Gamma$ ) elektrody naadsorbovanými molekulami z Ansonových křivek ( $Q_{\text{total}}$  vs.  $t^{1/2}$ ). Metoda založená na měření celkového náboje při elektrolýze

( $Q_{\text{total}}$ ), který je dán dle rovnice (1) faradayickým nábojem ( $Q_{\text{faraday}}$ ), nábojem dvojvrstvy ( $Q_{\text{dv}}$ ) a nábojem naadsorbované molekuly ( $Q_{\text{ads}}$ ). Provedením měření slepého vzorku a vzorku s analytem, a následným odečtením úseků Ansonových křivek těchto dvou měření od sebe lze zjistit náboj potřebný pro oxidaci/redukci  $Q_{\text{ads}}$ .

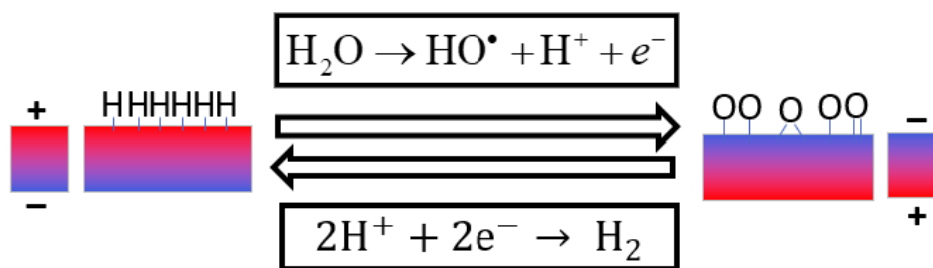
$$(1) \quad Q_{\text{total}} = Q_{\text{faraday}} + Q_{\text{dv}} + Q_{\text{ads}}$$

$$(2) \quad Q_{\text{ads}} = nFA\Gamma$$

Následným dosazením do rovnice (2), kde  $n$  je počet vyměňovaných elektronů,  $F$  Faradayova konstanta ( $\text{C mol}^{-1}$ ) a  $A$  povrch elektrody ( $\text{cm}^2$ ), lze vypočítat  $\Gamma$  v  $\text{mol cm}^{-2}$ . Studie, které se zaměřují na stanovení  $\Gamma$  na různých typech elektrod (elektrody ze skelného uhlíku, pyrolytickém grafítu, BDD elektrodách a jiné) naznačují možnost nepřímého stanovení  $\text{sp}^2$  uhlíku na povrchu těchto elektrod, kdy na převážně  $\text{sp}^2$  uhlíkových elektrodách (např. elektroda ze skelného uhlíku) hodnoty  $\Gamma$  převyšují až desetinásobně hodnoty získané pro BDD elektrody [64–66].

#### 2.1.4. Terminace povrchu BDD elektrod

Důležitým faktorem, který ovlivňuje fyzikální a elektrochemické parametry BDD elektrod je jejich terminace neboli zakončení. Terminace povrchu BDD elektrody může být velmi snadno změněna pomocí elektrochemické předúpravy přímo *in-situ* tak, aby nejlépe vyhovovala podmínkám měření a měřenému analytu. Předúprava BDD elektrod se rozlišuje na katodickou, anodickou a mechanickou. Katodickou předúpravou zavádíme na povrch elektrody atomy vodíku a takto získaný povrch se označuje jako H-terminovaný (H-BDD). Oproti tomu anodická předúprava zavádí na povrch BDD elektrody kyslíkaté funkční skupiny (karboxylovou, etherovou, karbonylovou, hydroxylovou atd.) a vzniká tak O-terminovaný povrch (O-BDD). Poslední často využívanou metodou je mechanické leštění BDD elektrody pomocí suspenze aluminy, kde je dokázáno, že dochází k odstranění kyslíkatých funkčních skupin (především karboxylových [24]), a tím vzniká povrch označovaný často jako p-BDD [2,24,25,27].



Obr. 2: H-BDD a O-BDD terminovaný povrch a elektrochemické reakce tvorby OH• a vodíku.

BDD elektrody jsou po své syntéze v CVD generátoru vždy H-terminovány v důsledku přítomnosti vodíku ve směsi plynů. Celkově se H-BDD elektrody vyznačují hydrofobicitou, negativní elektronovou afinitou a pozitivním nábojem na povrchu, jak je naznačeno na obr. 2. Pokud je H-BDD elektroda vystavena vzduchu, pomalu oxiduje a stává se z ní O-BDD. Tento proces trvá i několik měsíců. Pro okamžité dosažení O-BDD elektrody je neúčinnější vystavit elektrodu potenciálům, při kterých dochází k elektrochemickému rozkladu vody a ke generování OH• (dle rovnice (3), který oxiduje všechny organické nečistoty přítomné na povrchu BDD elektrody, tak i samotný povrch. O-BDD elektroda je hydrofilní, má kladnou elektronovou afinitu a záporný náboj na povrchu BDD elektrody (obr. 2). Přítomností kyslíkatých funkčních skupin s  $\pi$ -elektrony také dochází ke zhoršení elektrochemických parametrů (zpomalení HET kinetiky) sond vnitřní sféry [26,67,68].



Pro dosažení H-terminace se nejčastěji používá potenciostatická či galvanostatická katodická předúprava, tj. vkládání vysokých negativních potenciálů ( $E \leq -2 \text{ V}$ ) či proudových hustot až ( $i = -2 \text{ A cm}^{-2}$ ). Takto vysokými proudovými hustotami lze docílit opětovné úplné rehydrogenace povrchu, který byl v předchozím kroku zoxidován (viz. obr. 2). K dosažení úplného H-BDD povrchu lze docílit i použitím například vodíkové plazmy, avšak možnost snadného použití katodické aktivace přímo *in-situ* převyšují náročnost při použití vodíkové plazmy [62,68–70]. Dosažení O-BDD povrchu je mnohem snadnější a rychlejší proces než opětovné dosažení H-BDD povrchu. Zásadní roli hraje HO•, který vzniká na povrchu BDD elektrody při vložení kladných potenciálů ( $E \geq +2 \text{ V}$ ). Hydroxylové radikály vznikající na povrchu BDD elektrody následně vzájemně reagují či reagují s meziprodukty, jako jsou např.  $\text{H}_2\text{O}_2$  či  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  radikál, čímž dávají následně vzniknout molekule  $\text{O}_2$  [71–74]. Stejně jako k dosažení H-BDD povrchu i zde se dají použít jiné techniky než pouze anodická

předúprava, jako je var BDD elektrod v kyselinách [75] či použití kyslíkové plazmy [76,77], ale i zde převládá snadné použití anodické předúpravy přímo *in-situ*.

V důsledku velkých rozdílů v elektrochemických a fyzikálních vlastnostech mezi H- a O-terminovaným povrchem je velmi důležité před analytickým použitím těchto elektrod zkontrolovat jejich terminaci. Nejjednodušší metodou zjištění terminace je měření kontaktních úhlů vody na povrchu BDD elektrody, kde hydrofobní H-BDD elektrody dosahují až 90°, zatímco O-BDD elektrody mají tento úhel od 0,6 do 65° [78,79]. Tato metoda neposkytuje přesné informace o chemickém složení povrchu BDD. K tomu je vhodná výše zmíněná metoda XPS. Důležité je zmínit, že různé předúpravy dávají vzniknout různým funkčním skupinám na povrchu BDD elektrody i v závislosti na typu přítomných krystalografických rovin. Zatímco pro orientaci {111} je typická přítomnost C-OH skupiny, na rovině {111} jsou to skupiny C-O-C a C=O [80].

### 2.1.5. Morfologie BDD elektrod

Morfologie povrchu BDD elektrod se ukázala jako jeden z důležitých faktorů, které ovlivňují elektrochemické vlastnosti důležité pro elektroanalýzu. Navýšením elektroaktivní plochy elektrody se zvyšuje počet aktivních míst na elektrodě, čímž se může zlepšit citlivost či odolnost vůči pasivaci. Obecné přístupy, jak zvětšit elektroaktivní povrch BDD elektrod, je depozice BDD vrstev na strukturovaný povrch (např. uhlíkové nanotrubičky [81] nebo uhlíková vlákna [82]) či strukturalizace BDD filmů po jejich nasyntetizování. K tomuto účelu se velmi často používá naleptávání povrchu BDD elektrod k vytvoření nanoskopických kanálů a otvorů ve svrchních vrstvách BDD elektrody [83,84]. Nanostrukturalizace BDD filmu podporuje přenos elektronů, čímž může zlepšovat katalytickou účinnost a tím zvýšit tvorbou hydroxylového radikálu [85–87].

Opačným trendem oproti strukturaci povrchu je příprava hladkých BDD povrchů. Leštění polykrystalického BDD povrchu je umožněno metodou CM leštění, která byla zavedena v roce 2014 [88] a jeho důsledky na elektrochemické parametry BDD elektrod se staly předmětem našeho výzkumu [61]. Při CM leštění ve srovnání s leštěním pomocí suspenze aluminu dochází k morfologickým změnám povrchu BDD. CM leštění představuje možnost vyhlazení diamantových krystalů, které může vést ke střední kvadratické hodnotě (RMS) hrubosti pod 2 nm díky použití leštící kapaliny na bázi alkalického koloidního oxidu křemičitého na polyuretanové/polyeterové leštící látce.

Kvantově chemické simulace na {110} krystalograficky orientovaném povrchu prokázaly, že mohou vznikat silné vazby mezi uhlíkem a oxidem křemičitým, které aktivují vazbu C-C na konci diamantového řetězce a následně se vazba C-C přeruší a pohybem leštící podložky je uhlík extrahován z diamantové mřížky [88,89]. Vizualizačními technikami, jako je skenovací elektronová mikroskopie (SEM) či mikroskopie atomových sil (AFM), lze toto vyhlazení účinně pozorovat a kvantifikovat velikost zrn a hrubost povrchu, což je důležitý parametr v určování kapacity dvojvrstvy [90].

CM leštění bylo použito na polykrystalické [61] i na monokrystalické BDD [91] filmy. Bylo prokázáno, že po CM leštění dochází ke zlepšení elektrochemických parametrů (rychlejší HET kinetika) u sond vnitřní sféry a také k uniformnějšímu rozložení vodivosti napříč BDD elektrodou, které bylo dokázáno SECM měřeními. Analytické parametry pro detekci dopaminu prokazují, že i když dochází ke snížení elektrodové plochy, tak parametry jako *LOD* vychází i o řád nižší na CM leštěných elektrodách než pro neleštěné BDD elektrody [61].

## 2.2 Elektrochemická charakterizace BDD elektrod

Pro elektrochemickou charakterizaci BDD elektrod se používají zavedené redoxní systémy jako jsou  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{2-/3-}$  nebo dopamin/dopamin-*o*-chinon. Podle typu interakce s elektrodou se rozdělují na sondy vnitřní a vnější sféry. Přenos elektronu mezi sondami vnější sféry ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{2-/3-}$ ) a povrchem elektrody je zpravidla rychlý. Molekula sondy se dostává do blízkosti elektrody a elektrony přecházejí přes monovrstvu solventu. Nedochází tedy k přímé interakci sondy s povrchem elektrody, a proto se tyto sondy často nazývají povrchově necitlivé. Naproti tomu u sond vnitřní sféry ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) dochází k jejich přímé interakci s povrchem elektrody dalším markerem, který je citlivý na povrchové změny je systém a dopamin/dopamin-*o*-chinon. Pro BDD elektrody platí, že HET kinetika charakterizovaná  $\Delta E_p$  pro redoxní systém  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  bývá na O-BDD elektrodách i o dva řády pomalejší než na H-BDD [22,92,93], proto lze na základě měření cyklických voltamogramů odlišit O-BDD od H-BDD. Výše zmíněné shrnuje tab. 1, kde jsou shrnuty hodnoty  $\Delta E_p$  pro sondy vnější ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a vnitřní ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) sféry na různých druzích O-BDD a H-BDD elektrod.

Tab. 1: Srovnání elektrochemických parametrů ( $c_{\text{dl}}$  a  $\Delta E_p$ ) různých polykrystalických BDD elektrod lišících se terminací povrchu a úrovní dopování borem [61].

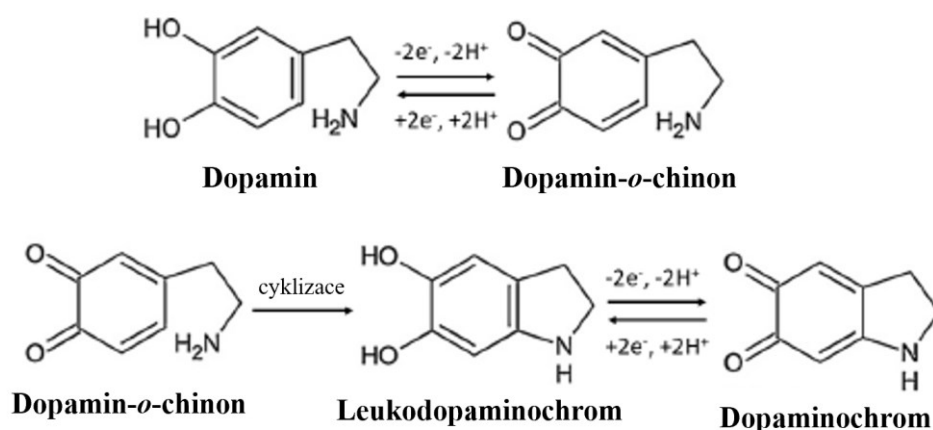
BDD materiál	Míra dopování	Předúprava	$\Delta E_p$ (mV)		Ref.
			$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	
H-BDD (Si substrát)	B/C 500 ppm	As-grown	64	80	[23]
	B/C 1000 ppm		54	75	
	B/C 2000 ppm		68	73	
	B/C 4000 ppm		63	67	
	B/C 8000 ppm		56	76	
O-BDD (Si substrát)	$[\text{B}] 4.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	anodická oxidace: +2,4 V (vs. Ag/AgCl) po 20 min v 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	128	391	[4]
	$[\text{B}] 8.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$		82	168	
	$[\text{B}] 1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$		65	64	
	$[\text{B}] 3.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$		63	61	
	$[\text{B}] 5.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$		63	59	
O-BDD (Si substrát)	B/C 1000 ppm	anodická oxidace: +2,0 V (vs. Ag/AgCl)	238	1406	[5]
	B/C 2000 ppm		158	1075	
	B/C 4000 ppm		117	822	
	B/C 8000 ppm		75	574	
	B/C 10 000 ppm		61	473	

O-BDD (Si substrát)	B/C 20 000 ppm	po 60 s v 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> následována cyklizací mezi -1,0 V a +2,0 V	85	491	
leštěná BDD (volná)	[B] 3×10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	Leštěno aluminou- anodická oxidace: +3 V (vs. SCE) po 60 s v 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65 -	65 500	[24]
Tenká vrstva BDD (Si substrát)	[B] 10 <sup>19</sup> - 10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	As-grown (H-) anodická oxidace (O-): +3 V (vs. SCE) v 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> rehydrogenace (H-): H <sub>2</sub> plazma po 1 h	70 70 72	70 198 84	[94]
Tenká vrstva BDD (Si substrát)	[B] >10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	As-grown (H-) 1 min O <sub>2</sub> plazma (O-)	117 135	120 1072	[78]
H-BDD (Si substrát)	[B] ~ 5×10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup>	30 min H <sub>2</sub> plazma (H-)	99	97	[95]
H-BDD (volná)	-	30 min H <sub>2</sub> plazma (H-)	74	71	[95]

### 2.2.1. Elektrochemická detekce dopaminu

Neurotransmitery, jako dopamin a norepinefrin, jsou často vybírány jako analyty pro charakterizaci BDD elektrod díky jejich významným fyziologickým účinkům. Dopamin se oxiduje na dopamino-*o*-chinon, při které dochází k výměně dvou elektronů a protonů dle obr. 3 [96–98]. Tato reakce je quasireverzibilní proces, jehož kinetika je citlivá na stav povrchu BDD.

Velmi zásadním prvkem při detekci dopaminu jsou následné reakce dopamino-*o*-chinonu (obr. 3), které začínají jeho cyklizací na leukodopaminochrom. Následně probíhá oxidace na dopaminochrom, který poté radikálovou polymerizací reaguje s dopaminem za vzniku polymeru melaninu. Ten pasivuje a blokuje elektroaktivní místa na povrchu elektrody, a tím snižuje elektrochemický signál dopaminu [99–101].



Obr. 3: Redoxní mechanismus systému dopamin/dopamino-*o*-chinon s následnými reakcemi dopamino-*o*-chinonu.



### 3. Výsledky a diskuse

*Převážná většina zde prezentovaných výsledků byla publikována v recenzovaných mezinárodních časopisech, na které je v této kapitole odkazováno jako na [61,102] (a jsou zvýrazněny tučně). Obě publikace jsou přiloženy jako Příloha I a II.*

#### 3.1. Chemicko-mechanické leštění BDD elektrod

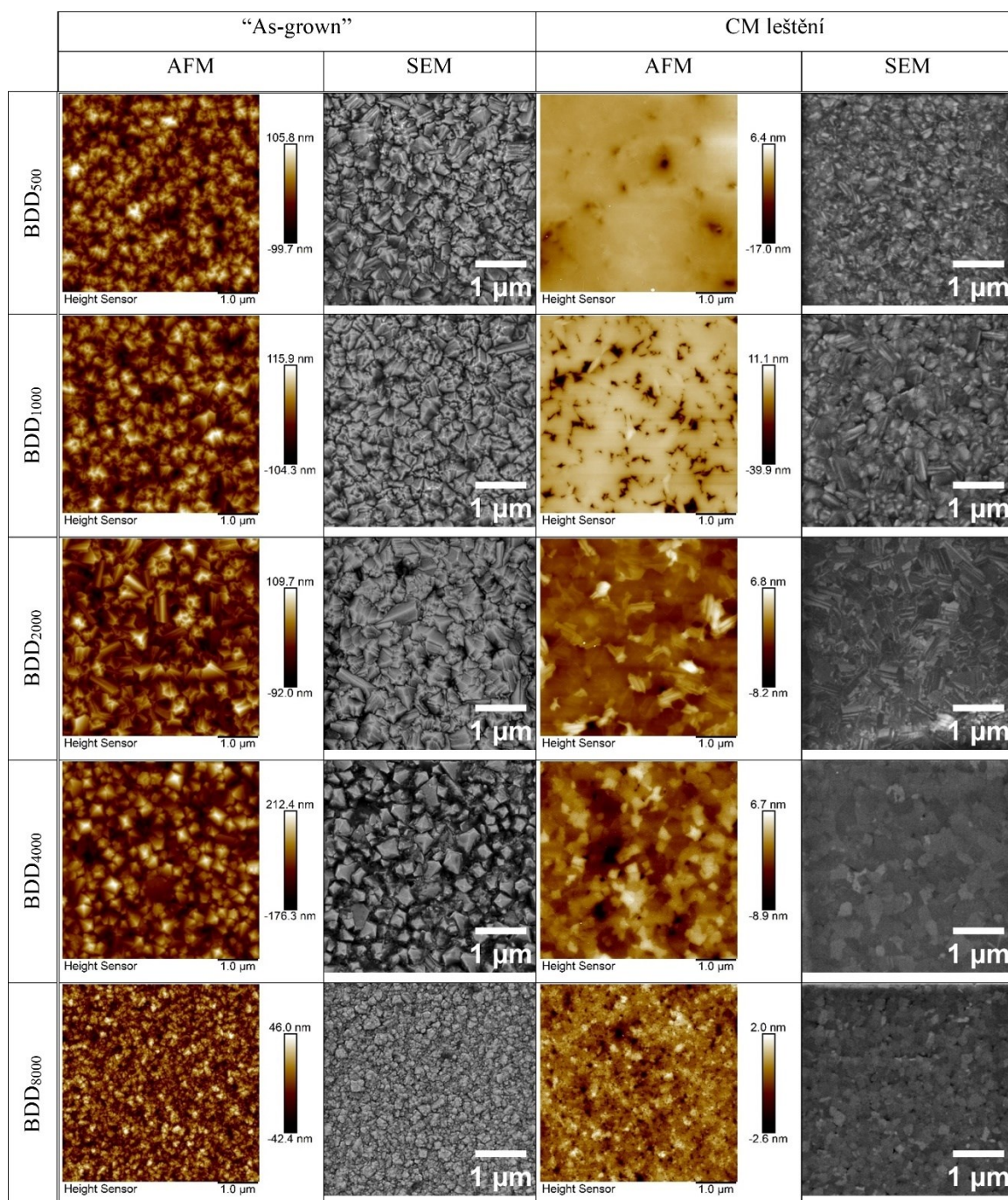
Tato disertační práce studuje vliv CM leštění na morfologické, spektrální a elektrochemické vlastnosti BDD elektrod v porovnání s neleštěnými as-grown polykrystalickými BDD elektrodami s různou mírou dopování boru určenou poměrem B/C v plynné fázi během CVD: 500, 1000, 2000, 4000 a 8000 ppm (dále označovány jako BDD<sub>500</sub>, BDD<sub>1000</sub>, BDD<sub>2000</sub>, BDD<sub>4000</sub> a BDD<sub>8000</sub>). K vyhodnocení HET kinetiky sond vnitřní a vnější sféry a k přispění pochopení vzájemných vztahů mezi obsahem boru, sp<sup>2</sup> uhlíku, a skupin obsahujících kyslík na povrchu elektrody, morfologických, fyzikálních a elektrochemických vlastností BDD elektrod před a po CM leštění byla použita široká škála technik včetně Ramanovy spektrometrie, SEM, AFM, XPS, SECM, difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD), elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS), square-wave voltametrie (SWV) a cyklické voltametrie (CV).

##### 3.1.1. Morfologické porovnání BDD elektrod

Polykrystalické BDD vrstvy byly deponovány na pěti centimetrové vodivé křemíkové destičky pomocí systému CVD za použití optimalizovaných podmínek růstu [61]. Dopování borem bylo dosaženo přidávkem trimethylboru v plynné fázi. Pro každý poměr B/C byly připraveny dvě BDD elektrody, jedna byla ponechána "as-grown" (neleštěna) a druhá byla CM leštěna. CM leštění bylo provedeno na základě [88]. Elektrody byly leštěny, dokud se hrubost nesnížila na < 2 nm. Leštění BDD<sub>500</sub> až BDD<sub>4000</sub> elektrod trvalo 5 až 7 h, pro BDD<sub>8000</sub> elektrodu pouze 2,5 h. Po CM leštění následoval nezbytný čistící krok: BDD vzorky byly ponořeny do kyseliny fluorovodíkové. Na takto ošetřených BDD elektrodách následně proběhlo měření.

Obr. 4 představuje měření AMF a SEM na všech deseti BDD elektrodách. Snímky as-grown elektrod do BDD<sub>4000</sub> ukazují typicky dobře definovanou krystalickou strukturu s dobře definovanými

plochami. BDD<sub>8000</sub> elektrody se kvalita a velikost krystalů snižuje, což je doprovázeno zvýšeným množstvím krystalových hran. Zmenšování velikosti zrn se zvyšující se koncentraci boru je velmi dobře známý jev [103]. Tento obrázek jasně dokazuje změnu morfologie po CM leštění BDD elektrod. Po vyleštění je povrch elektrod nejen velmi hladký, ale také jsou stále dobře definované hranice zrn.



Obr. 4: AFM a SEM snímky as-grown a CM leštěných BDD elektrod [61].

Měření RMS z AFM snímků dokazují velmi výrazné snížení hrubosti BDD elektrod po CM leštění (viz tab. 2). Ve všech případech, kromě BDD<sub>1000</sub>, je hrubost na úrovni 2 nm nebo nižší. Hrubost je ovlivněna jámami ve vrstvě, což vede ke zvýšení naměřené veličiny. Při vyhodnocování RMS z menší plochy (1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) bylo zjištěno, že hrubost pro BDD<sub>1000</sub> je rovněž  $< 2 \text{ nm}$ . Po zpracování dat z EBSD na CM leštěné BDD<sub>2000</sub> elektrodě se ukázalo, že je patrná rovnoměrná mikrostruktura s Gaussovským rozložením velikosti zrn. Naměřena velikost zrn byla  $0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Krystalografická orientace zrn není rozložena náhodně, ale místo toho je přítomna textura s nejsilnější orientací  $\{011\}$  spolu s příspěvkem  $\{111\}$  [61].

Tab. 2: Hodnoty hrubosti charakterizované RMS a skutečné plochy povrchu ( $A_{\text{real}}$ ) z měření AFM (5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) as-grown (AG) a CM leštění (CMP) BDD elektrod [61].

vzorek	AFM – RMS		Rozdíl ploch		$A_{\text{real}} \text{ (cm}^2\text{)}$	
	hrubosti (nm)		(% )		AG	CMP
	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP
BDD <sub>500</sub>	25	1.3	17.1	0.0291	0.0235	0.0201
BDD <sub>1000</sub>	32	6.2	19.2	1.18	0.0240	0.0203
BDD <sub>2000</sub>	32	1.5	18.1	0.0507	0.0237	0.0201
BDD <sub>4000</sub>	54	2.2	37.7	0.199	0.0277	0.0201
BDD <sub>8000</sub>	15	0.6	17.5	0.0561	0.0236	0.0201

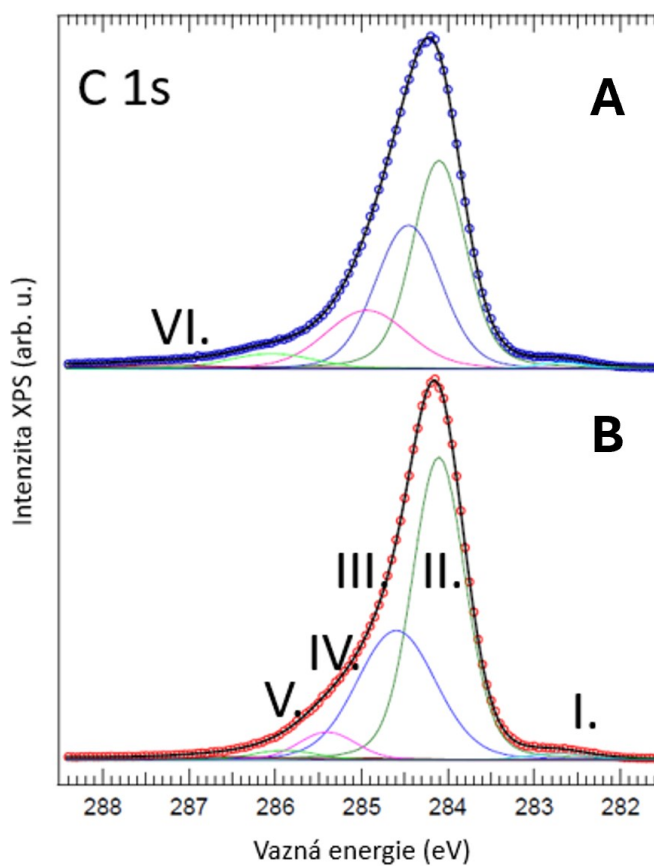
### 3.1.2. Spektrometrické porovnání BDD elektrod

Ramanova spektrometrie je užitečným nástrojem pro odhad chemického složení BDD elektrod. Umožňuje vyhodnotit úroveň dopování borem, který je ve vrstvách obsažen, a také přítomnost nediamantového  $sp^2$  uhlíku. Obr. 1 (viz str. 17) ukazuje typické Ramanovo spektrum pro BDD elektrody s nízkým až vysokým obsahem boru. Kvalitativní hodnotu  $sp^3/sp^2$  v celém objemu BDD udává faktor kvality vrstev  $fq$  (tab. 3). Příspěvek nediamantového  $sp^2$  uhlíku při  $1520\text{ cm}^{-1}$  je patrný jako poměrně konstantní u as-grown a u CM leštěných BDD elektrod do  $B/C = 2000\text{ ppm}$  ( $fq \geq 96$ ), při 4000 a 8000 ppm se tento příspěvek zvyšuje ( $fq \leq 93$ ).

Tab. 3: Hodnoty poměru  $sp^3/sp^2$  uhlíku a [B] vypočtené z upravených Ramanových a XPS spekter pro všechny as-grown (AG) a chemicky-mechanicky leštěné (CMP) BDD elektrody [61].

vzorek	$fq$ Raman		$sp^3/sp^2$ XPS-C 1s: (III+IV)/II		$sp^3/sp^2$ XPS-C1 s: (III+IV)/I		[B] ( $\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ ) XPS		[B] ( $\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ ) Raman	
	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP
BDD <sub>500</sub>	96	96	0,99	1,33	181	239	0,43	0,33	0,66	0,58
BDD <sub>1000</sub>	95	95	0,89	0,8	67	67	0,71	0,57	1,31	1,36
BDD <sub>2000</sub>	97	95	0,72	1,24	31	45	1,16	1,14	1,89	1,95
BDD <sub>4000</sub>	91	93	0,97	1,48	11	11	4,17	4,64	2,53	2,98
BDD <sub>8000</sub>	87	87	1,12	1,29	10	8	4,69	6,38	4,40	4,40

U XPS byl pro získání kvalitativní hodnoty pro povrchové zastoupení  $sp^3/sp^2$  proveden pokus o proložení křivkou na C 1s spektrech. Nicméně dekonvolované píky, II. ( $sp^2$ ) + III. a IV. ( $sp^3$ ) (označení píků viz obr. 5), nejsou plně rozlišeny, což vede k velmi spekulativním hodnotám poměrů  $sp^3/sp^2$  uhlíku, z nichž nevyplývá žádný jasný trend, viz tab. 3. Pokud se předpokládá, že pík I. při  $\sim 283\text{ eV}$  souvisí s  $sp^2$  uhlíkem, jak je uvedeno v [104], nebo s ním souvisí alespoň částečně, pak lze trend nalézt, tj. že obsah  $sp^2$  uhlíku roste s rostoucím B/C. To je v souladu s daty získaných Ramanovou spektrometrií a také se snímky získanými pomocí SEM, tj. zmenšení velikosti zrn, a tedy větším obsahem hranic zrn, hlavně u BDD<sub>8000</sub> elektrod. Jak je dále popsáno (kapitola 3.1.3), z elektrochemického hlediska se přítomnost  $sp^2$  uhlíku ve studovaných BDD vrstvách výrazně neprojevuje, proto není jasné, nakolik jsou tato zjištění relevantní nebo spolehlivá.



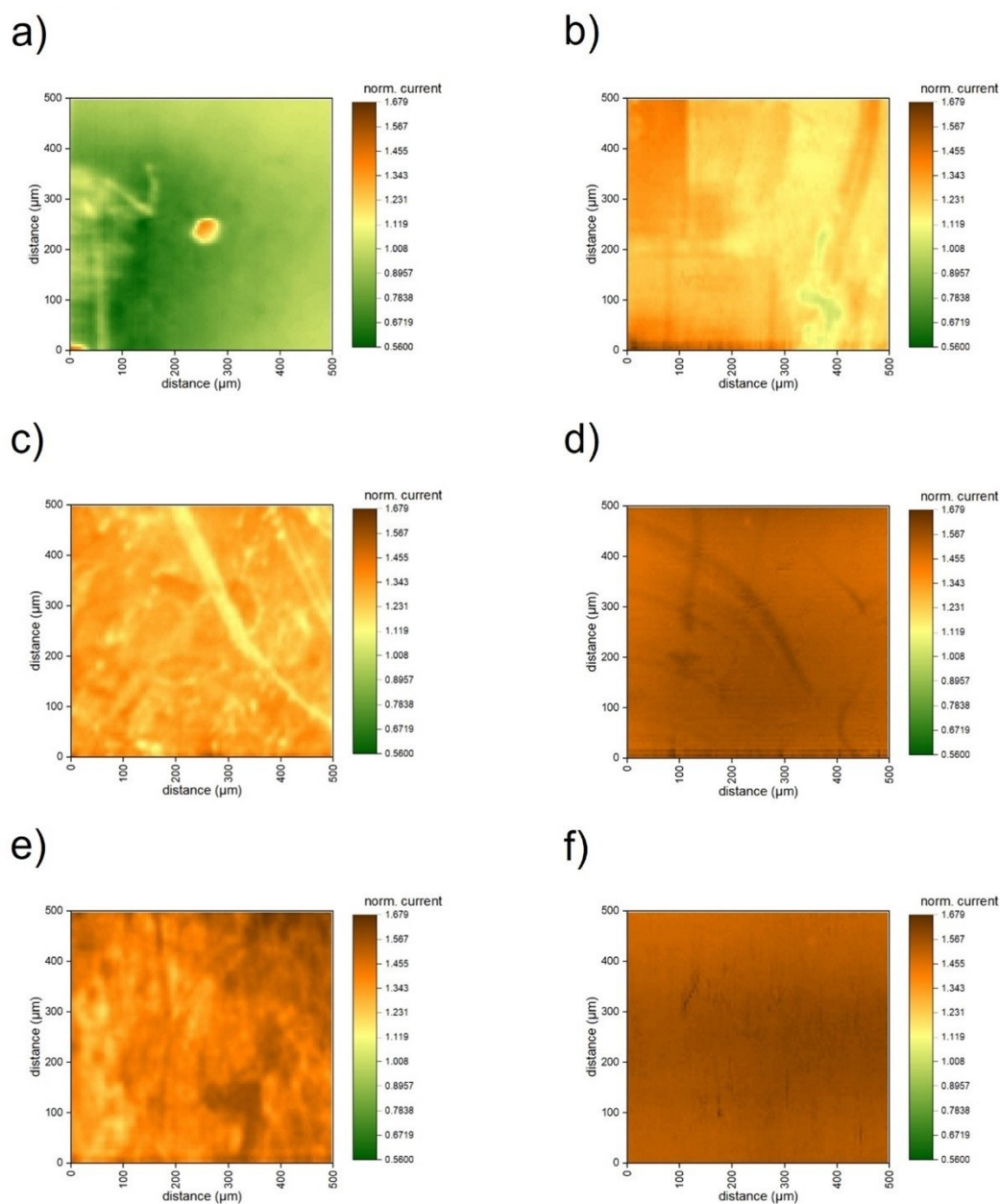
Obr. 5: C 1s XPS spektra proložená křivkou pro **A**) CM leštěné (modré tečky) a **B**) as-grown (červené tečky) BDD<sub>2000</sub> elektrody [61].

Stanovená koncentrace [B] z Ramanovy spektrometrie byla stanovena dle [105,106] a pohybovala se od  $0,58 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pro BDD<sub>500</sub> elektrody do  $4,4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  pro BDD<sub>8000</sub> elektrody, přesné hodnoty pro všechny BDD elektrody viz tab. 3. Hodnoty [B] v objemu BDD elektrody (Raman) a na povrchu BDD elektrody (XPS) se poměrně dobře shodují a vykazují stejný trend. Množství [B] v celém obsahu BDD elektrody se před a po CM leštění nemění. Totéž lze říct o povrchových hodnotách [B] při nízkém B/C, zatímco při vyšším B/C (4000 a 8000 ppm) je zřejmý nárůst [B] po CM leštění, což může být způsobeno změnou poměru C/H při ukončování CVD procesu. Ten zpětně ovlivňuje i poměr B/C a může tak způsobit vyšší depozici boru [61]. Zvýšení obsahu [B] v elektrodách s nejvyšším obsahem dopování po CM leštění mohlo přispět ke zrychlení HET kinetiky, jak je uvedeno dále.

### 3.1.3. Elektrochemické porovnání BDD elektrod

Pomocí SECM zobrazovací techniky je možné získat snímek BDD elektrod a její lokální vodivosti. Na obr. 6 jsou zobrazeny snímky SECM povrchu BDD<sub>500</sub>, BDD<sub>2000</sub> a BDD<sub>8000</sub> elektrod v normalizovaném proudovém měřítku. Ukázalo se, že povrchová aktivita as-grown BDD elektrod je heterogenně rozložená a vykazuje oblasti s vysokou elektrochemickou aktivitou, která se mísí s oblastmi s izolačními vlastnostmi. Podle očekávání se s rostoucím dopováním borem zvyšoval počet vodivých míst. Bylo zjištěno, že CM leštění vede k mnohem rovnoměrnějšímu rozložení povrchové vodivosti, zejména při vysokém dopování borem. Je známo, že atomy boru jsou ve vnitřních vrstvách BDD elektrod rovnoměrně rozloženy bez ohledu na koncentraci boru, což bylo potvrzeno hmotnostní spektrometrií sekundárních iontů [29,63,107]. Odleštěním svrchní BDD vrstvy dochází k odhalení uniformního rozložení boru ve vnitřních vrstvách BDD elektrody, a tím i ke získání rovnoměrné distribuce vodivosti napříč BDD elektrodou, která je nejviditelnější na elektrodách s vyšší mírou dopování borem.

Dalším důležitým faktorem je určení hodnot zdánlivé rychlostní konstanty heterogenního přenosu elektronů ( $k_{\text{app}}^0$ ) z SECM dat, které bylo provedeno podle metody uvedené Wei *a kol.* [108]. Rozsah hodnot  $k_{\text{app}}^0$ , které dále charakterizují elektrochemickou aktivitu povrchu, byl vypočítán na BDD<sub>4000</sub> elektrodách. Hodnoty  $k_{\text{app}}^0$  pro as-grown BDD<sub>4000</sub> elektrodu byly v rozmezí od 0,113 do 0,313 cm s<sup>-1</sup>, zatímco pro CM leštěnou BDD<sub>4000</sub> elektrodu hodnoty nabývaly rozmezí od 0,280 do 0,382 cm s<sup>-1</sup>. Celkově se zdá, že CM leštěný vzorek má vyšší elektrochemickou aktivitu a také homogennější rozložení vodivosti napříč povrchem, které se projevuje užším rozsahem hodnot  $k_{\text{app}}^0$ .



Obr. 6: SECM snímky BDD elektrod: a) as-grown BDD<sub>500</sub>, b) CM leštěná BDD<sub>500</sub>, c) as-grown BDD<sub>2000</sub>, d) CM leštěná BDD<sub>2000</sub>, e) as-grown BDD<sub>500</sub>, f) CM leštěná BDD<sub>2000</sub>. Měření byla prováděna v prostředí 1,5 mmol l<sup>-1</sup> ferrocen methanolu v 1 mol l<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub>, průměr elektrody = 25 μm. Potenciál sondy +0,3 V, klidová doba byla 15 s. Zobrazování probíhalo při konstantní výšce odpovídající zpětnovazebnímu proudu 150 % vzhledem k proudu v roztoku. Stupnice proudu byla normalizována na signál proudu roztoku [61].

Další porovnání elektrochemických vlastností as-grown a CM leštěných BDD elektrod bylo provedeno pomocí technik CV a EIS, pomocí kterých bylo možné vyhodnotit HET kinetiku, odpor proti přenosu náboje či kapacitu BDD elektrod. Za tímto účelem byla provedena CV měření v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl v přítomnosti redoxních sond vnější ([IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-/3-</sup> a [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/2+</sup>) a vnitřní sféry ([Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, dopamin/dopamin-*o*-chinon). Při experimentech nebyly na elektrody vkládány vysoké kladné či záporné potenciály, které by vedly k elektrolýze vody a tím k oxidaci/redukci povrchu BDD elektrod [109].

Reverzibilita redoxních systémů vnitřních/vnějších sfér byla zkoumána na základě hodnot rozdílu potenciálů vrcholů anodického a katodického píku ( $\Delta E_p$ ) a poměru proudů anodického/katodického píku  $I_{pA}/I_{pC}$  z měření cyklické voltametrie. Hodnoty  $\Delta E_p$  jsou shrnuty v tab. 4, hodnoty  $I_{pA}/I_{pC}$  jsou uvedeny pouze pro dopamin/dopamin-*o*-chinon (viz tab. 5, str. 37), protože u ostatních redoxních systémů se blížily hodnotě 1,0. Dále byly odhadnuty hodnoty zdánlivé rychlostní konstanty heterogenního přenosu elektronů  $k_{app}^0$  vypočtené Nicholsonovou metodou z hodnot  $\Delta E_p$  [110] a také pomocí Taflových křivek. Tyto údaje jsou shrnuty v tab. 4 na str. 35.

U redoxních sond vnější sféry bylo na všech elektrodách pozorováno reverzibilní nebo quasireverzibilní chování nezávislé na úrovni dopování borem a morfologii povrchu, charakterizované hodnotami  $\Delta E_p$  v rozmezí od 60 mV do 71 mV pro [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/2+</sup> (obr. 7 a) b)) a od 55 mV do 66 mV pro [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-/3-</sup>. U obou sond vedlo CM leštění ke sjednocení hodnot  $\Delta E_p$  (rozdíl v  $\Delta E_p$  pouze 5 mV mezi jednotlivými elektrodami lišícími se úrovní dopování borem). Hodnoty  $k_{app}^0$  odrážejí minimální rozdíly v  $\Delta E_p$  a leží v rozmezí jednoho řádu od 0,201 cm s<sup>-1</sup> do 0,019 cm s<sup>-1</sup>, jak pro as-grown, tak i pro CM leštěné BDD elektrody.

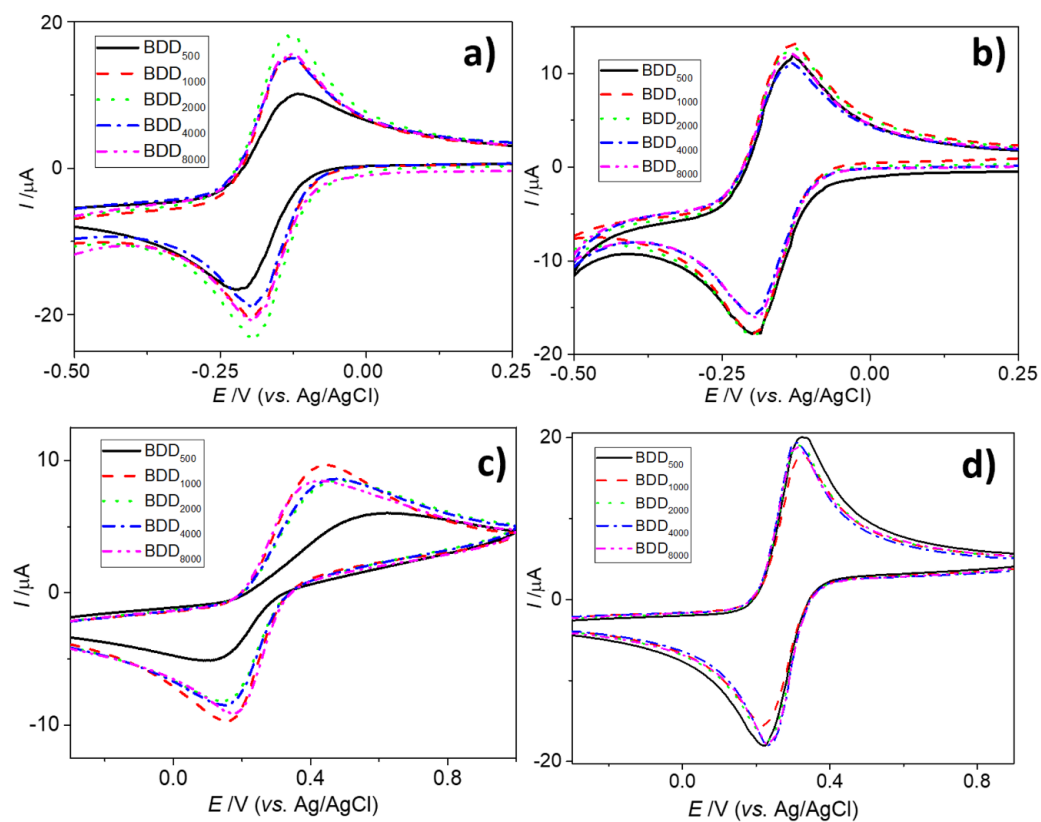
Změny v HET kinetice v důsledku CM leštění jsou však jasně patrné pomocí povrchově citlivé redoxní sondy vnitřní sféry [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>. Zatímco hodnoty  $\Delta E_p$  pro as-grown BDD elektrody se pohybují v rozmezí od 429 mV do 228 mV, CM leštěné BDD elektrody vykazují podstatně nižší hodnoty v rozsahu od 100 mV do 75 mV (obr. 7 c) d)). Nárůst HET kinetiky charakterizují hodnoty  $k_{app}^0$ , které dosahují hodnot od 0,005 cm s<sup>-1</sup> (BDD<sub>500</sub>) do 0,019 cm s<sup>-1</sup> (BDD<sub>8000</sub>) na CM leštěných površích.

Vyhodnocením Taflových křivek a jejich směrnic pro redoxní systém vnitřní sféry [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> bylo možné vypočítat hodnoty  $k_{app}^0$  pro všechny as-grown BDD elektrody, a to i pro elektrody s nižšími hladinami dopování borem (BDD<sub>500</sub>-BDD<sub>2000</sub>), které nebylo možné vyhodnotit



Nicholsonovou metodou. Pro as-grown BDD elektrody se hodnoty  $k_{\text{app}}^0$  pohybují od 0,00044 do 0,00163  $\text{cm s}^{-1}$  pro BDD<sub>500</sub> až BDD<sub>8000</sub> elektrody. Tento nárůst v HET kinetice odpovídá rostoucí úrovni dopování borem a hodnoty  $k_{\text{app}}^0$  jsou srovnatelné s hodnotami  $k_{\text{app}}^0$  vypočtenými Nicholsonovou metodou pro BDD<sub>4000</sub> a BDD<sub>8000</sub> elektrody. Hodnoty vypočtené pro CM leštěné BDD elektrody jsou obecně vyšší, přibližně 0,006  $\text{cm s}^{-1}$  pro BDD<sub>500</sub> a BDD<sub>1000</sub> elektrody, tj. srovnatelné s hodnotami vypočtenými Nicholsonovou metodou. Pro CM leštěné BDD elektrody s vyšší úrovní dopování se zvyšují na 0,0075  $\text{cm s}^{-1}$ , což dokumentuje rychlejší HET kinetiku, nicméně tyto hodnoty jsou nižší než hodnoty odhadnuté Nicholsonovou metodou, což může být způsobeno komplikovaným vyhodnocením Tafelových křivek, a tím i odečtem směrnice.

Obě metody hodnocení HET kinetiky svědčí o jejím zrychlení pro povrchově citlivý  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  v důsledku CM leštění. Je zřejmé, že obsah nediamantové fáze, jak ukazuje tab. 3 (str. 28), ve které je uvedena kvalita BDD vrstev ( $f_a$ ) z Ramanovy spektrometrie a také odhad poměru  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  uhlíku v BDD elektrodě z XPS měření není hlavním faktorem ovlivňujícím HET kinetiku. CM leštěné BDD elektrody těží ze snížení hrubosti povrchu, což vede k uniformnější povrchové vodivosti, a ostatní faktory (přítomnost kyslíkových skupin na povrchu, obsah  $\text{sp}^2$  uhlíku, úroveň dopování borem) mají při posuzování elektrochemického chování těchto redoxních sond zanedbatelný vliv.



Obr. 7: Cyklické voltamogramy a)  $1 \text{ mmol l}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a c)  $1 \text{ mmol l}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  měřené na as-grown BDD elektrodách, b)  $1 \text{ mmol l}^{-1} [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ , d)  $1 \text{ mmol l}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  měřené na CM leštěných BDD elektrodách. Základní elektrolyt  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ , rychlost skenu  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  [61].

Tab. 4: Vypočtené hodnoty  $\Delta E_p$  a  $k_{app}^0$  pro redoxní systémy ( $[\text{Ir}(\text{Cl}_6)]^{2-/3-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ), hodnoty  $Y^0$  a  $N$  (charakterizuje míru hrubosti povrchu) z CPE odhadnuté pomocí EIS v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl při 0 V a  $R_{ct}$  odhadnuté pomocí EIS v 1 mmol l<sup>-1</sup>  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  při +0,25 V na as-grown (AG) a CM leštěných (CMP) BDD<sub>500</sub>–BDD<sub>8000</sub> elektrodách [61].

Cyklická voltametrie							Elektrochemická impedanční spektroskopie					
Sonda	$[\text{Ir}(\text{Cl}_6)]^{2-/3-}$		$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$		1 mol l <sup>-1</sup> KCl			1 mmol l <sup>-1</sup> $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$		
Vzorek	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP	AG	CMP
	$\Delta E_p$ (mV)						$^b Y^0$	N	$^b Y^0$	N	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )	$R_{ct}$ (k $\Omega$ )
BDD <sub>500</sub>	66	55	71	65	429	100	4,50	0,977	12,0	0,973	278	3,17
BDD <sub>1000</sub>	57	55	63	60	270	100	5,01	0,955	27,1	0,894	52,7	2,70
BDD <sub>2000</sub>	60	60	63	60	297	85	8,05	0,937	17,1	0,963	38,7	1,56
BDD <sub>4000</sub>	63	60	63	60	225	75	14,7	0,936	37,2	0,923	14,7	0,58
BDD <sub>8000</sub>	66	55	69	60	228	75	13,2	0,907	40,8	0,923	14,9	0,45
$k_{app}^0$ (cm s <sup>-1</sup> )	Nicholsonova metoda						Tafel křivky pro			$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$		
BDD <sub>500</sub>	0,040	0,201	0,019	0,041	<sup>a</sup> –	0,005	0,00046	0,00634				
BDD <sub>1000</sub>	0,201	0,201	0,057	0,164	<sup>a</sup> –	0,005	0,00137	0,00534				
BDD <sub>2000</sub>	0,201	0,201	0,057	0,164	<sup>a</sup> –	0,010	0,00107	0,00679				
BDD <sub>4000</sub>	0,071	0,201	0,057	0,164	0,001	0,019	0,00098	0,00710				
BDD <sub>8000</sub>	0,040	0,201	0,022	0,164	0,001	0,019	0,00163	0,00728				

<sup>a</sup> Pro hodnoty  $\Delta E_p$  nad 212 mV není bezrozměrný parametr  $\psi$  definován, a proto nebylo možné vypočítat  $k_{app}^0$ .

<sup>b</sup> Jednotky hodnot  $Y^0$  jsou  $\mu\text{Mho s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ . Impedance CPE je dána rovnicí  $Z_Q = \frac{1}{Y_O(j\omega)^n}$

EIS měření byla provedena v 0,1 mol l<sup>-1</sup> KCl při napětí 0 V, aby se vyhodnotil vliv obsahu boru a CM leštění na hodnoty kapacity dvojvrstvy ( $Y^0$ ). Data byla prokládána křivkami získanými z ekvivalentních obvodů obsahujícími konstantní fázový prvek (CPE) [102]. Z Nyquistových křivek ve frekvenčním rozsahu od 100 000 Hz do 0,1 Hz v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl byly získány hodnoty parametru  $Y^0$  (charakterizuje kapacitu dvojvrstvy) a parametru N (charakterizuje míru hrubosti povrchu; oba parametry jsou uvedeny v tab. 4. Hodnoty  $Y^0$  se zvyšují s rostoucím obsahem boru a dosahují hodnot od 4,5  $\mu\text{Mho s}^{-1}\text{cm}^{-2}$  do 13  $\mu\text{Mho s}^{-1}\text{cm}^{-2}$  pro as-grown BDD<sub>500</sub> až BDD<sub>8000</sub> elektrody. Po CM leštění hodnoty  $Y^0$  na BDD elektrodách nabývají hodnot od 12  $\mu\text{Mho s}^{-1}\text{cm}^{-2}$  do 40  $\mu\text{Mho s}^{-1}\text{cm}^{-2}$  pro BDD<sub>500</sub> až BDD<sub>8000</sub> elektrody, což respektuje rostoucí počet nosičů náboje s rostoucí úrovní dopování borem. Celkově mnohem vyšší hodnoty  $Y^0$  jsou pozorovány na CM leštěných BDD elektrodách ve srovnání s as-grown elektrodami, což je jasný důsledek vyššího obsahu B a hladšího povrchu BDD elektrod po CM leštění.

Hodnoty  $R_{ct}$  získané z Nyquistových křivek z měření EIS 1 mmol l<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl při potenciálu  $E = +0,25$  V jsou uvedeny v tab. 4. Je zřejmé, že se shodují s údaji získanými z cyklické voltametrie. S vyšším obsahem boru probíhá redoxní proces na BDD elektrodách snadněji a je zřejmé, že hodnoty  $R_{ct}$  jsou na CM leštěných BDD elektrodách mnohem nižší ve srovnání s as-grown BDD elektrodami. Výsledky EIS opět prokazují lepší vlastnosti povrchů upravených CM leštěním ve srovnání s povrchy bez něj.

Důkladné elektrochemické porovnání as-grown a CM leštěných BDD elektrod, které byly studovány v této práci, s jinými BDD elektrodami lze provést na základě přehledu elektrochemických parametrů v tab. 1 (str. 22).

### 3.1.4. Porovnání detekce dopaminu

Za účelem dalšího porovnání elektrochemických vlastností as-grown a CM leštěných BDD elektrod byly provedeny voltametrické experimenty s dopaminem, u kterého je komplexnější oxidační proces na dopamin-*o*-chinon zahrnující při pH  $\sim 7$  přenos  $2e^-$  a  $2H^+$  (obr. 3, str. 24) [96]. Měření byla prováděna v 1 mmol l<sup>-1</sup> dopaminu ve fosfátovém pufru o pH 7,4 a koncentraci 0,1 mol l<sup>-1</sup>. Dopamin je při tomto pH kladně nabitý ( $pK_a = 8,93$ )[98].

Z  $\Delta E_p$  parametrů měření (tab. 5) dopaminu pro as-grown BDD elektrody vyplývá, že redoxní reakce na elektrodách s nízkým stupněm dopování ( $\leq 2000$  ppm) je celkově ireverzibilní, protože

nedochází k vývoji redukčního píku. Redukční pík se objevuje až na as-grown BDD<sub>4000</sub> a BDD<sub>8000</sub> elektrodách. V porovnání s CM leštěnými BDD elektrodami, kde dochází k vývoji redukčního píku na všech BDD elektrodách. BDD elektrody na kterých bylo možné vyhodnotit hodnoty  $|I_{pA}/I_{pC}|$  dosahují hodnot od 20,2 (as-grown BDD<sub>8000</sub>) až 13,7 (CM leštěné BDD<sub>8000</sub>), což naznačuje, že maximum anodického píku značně převyšuje maximum píku katodického. Lepší elektrochemické vlastnosti CM leštěných BDD elektrod potvrzuje nižší poměr  $I_{pA}/I_{pC}$  se zvyšující se mírou dopování borem.

Tab. 5: Parametry extrahované z CV zaznamenaných na as-grown (AG) a CM leštěných (CMP) BDD elektrodách, které charakterizují redoxní reakci dopamin/dopamin-*o*-chinon:  $\Delta E_p$  a  $|I_{pA}/I_{pC}|$  [61].

Vzorek	AG	CMP	AG	CMP
	$\Delta E_p$ (mV)		$ I_{pA}/I_{pC} $	
BDD <sub>500</sub>	<sup>a</sup> –	501	<sup>a</sup> –	18.5
BDD <sub>1000</sub>	<sup>a</sup> –	423	<sup>a</sup> –	16.8
BDD <sub>2000</sub>	<sup>a</sup> –	353	<sup>a</sup> –	15.4
BDD <sub>4000</sub>	447	351	19.4	14.9
BDD <sub>8000</sub>	384	351	20.2	13.7

<sup>a</sup> Hodnoty nejsou uvedeny, protože v CV měřeních chybí katodický pík.

Parametry pro vývoj voltametrické metody pro detekci dopaminu byly vyhodnoceny pro as-grown a CM leštěné BDD<sub>500</sub> a BDD<sub>4000</sub> elektrody. Tyto čtyři elektrody byly vybrány jako zástupci elektrod s nižším (BDD<sub>500</sub>) a vyšším (BDD<sub>4000</sub>) obsahem boru a sp<sup>2</sup> uhlíku. Konkrétně byla použita dobře zavedená a citlivá technika SWV s dříve optimalizovanými parametry [61]. Získané analytické parametry, tj. lineární dynamický rozsah (*LDR*) a vypočtené hodnoty *LOD* (trojnásobek směrodatné odchylky výšky píků ( $n = 7$ ) nejnižší měřitelné koncentrace dělený směrnici příslušné koncentrační závislosti) pro všechny čtyři BDD elektrody jsou uvedeny v tab. 6.

Nejširší *LDR* pro celý rozsah koncentrací dopaminu (od 1,0 do 100,0  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ) bylo získáno pouze na CM leštěné BDD<sub>4000</sub> elektrodě, zatímco pro ostatní tři studované elektrody byly nalezeny dva lineární úseky. Podobně byly dva *LDR* ve zkoumaném koncentračním rozsahu rozpoznány v předchozích studiích katecholaminových neurotransmiterů [99,100,111] a jejich metabolitu kyseliny vanilmandlové [112]. BDD elektrody s vyšší mírou dopování poskytly nižší hodnoty *LOD* ve srovnání s BDD<sub>500</sub> elektrodami. Při porovnání as-grown a CM leštěných BDD elektrod vykazují

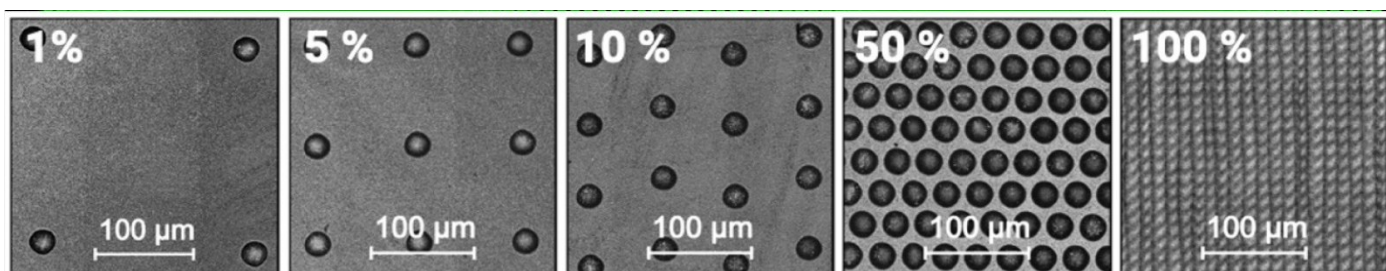
leštěné elektrody nižší *LOD* než obě as-grown BDD elektrody, tj. i CM leštěná BDD<sub>500</sub> elektroda vykazuje lepší elektroanalytické vlastnosti než as-grown BDD<sub>4000</sub>. Celkově nejnižší *LOD* 0,23  $\mu\text{mol l}^{-1}$  a nejvyšší citlivosti bylo dosaženo na CM leštěné BDD<sub>4000</sub> elektrodě.

Tab. 6: Analytické parametry koncentračních závislostí dopaminu v 0,1 mol  $\text{l}^{-1}$  fosfátovém pufru o pH 7,4 získané pomocí SWV s vypočtenými hodnotami *LOD* [61].

BDD elektrody	LDR ( $\mu\text{mol l}^{-1}$ )	Směrnice (nA l $\mu\text{mol}^{-1}$ )	Úsek (nmol $\text{l}^{-1}$ )	<i>R</i>	<i>LOD</i> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
<b>as-grown</b>					
BDD <sub>500</sub>	6,0 – 20,0	4,9 ± 0,4	-0,020 ± 0,003	0,9899	1,82
	20,0 – 100,0	11,8 ± 0,7	-0,133 ± 0,032	0,9931	
BDD <sub>4000</sub>	2,0 – 10,0	3,7 ± 0,2	-0,004 ± 0,001	0,9940	1,06
	10,0 – 80,0	6,8 ± 0,2	-0,044 ± 0,006	0,9984	
<b>CM leštěné</b>					
BDD <sub>500</sub>	4,0 – 10,0	3,6 ± 0,2	-0,008 ± 0,001	0,9964	0,84
	10,0 – 80,0	11,2 ± 0,4	-0,086 ± 0,006	0,9976	
BDD <sub>4000</sub>	1,0 – 100,0	52,6 ± 1,1	-0,020 ± 0,004	0,9987	0,23

## 3.2. BDD elektrody ozářené laserem

V této disertační práci byla vyvinuta technika přesného zavádění  $sp^2$  uhlíku na povrch  $sp^3$  uhlíkových as-grown a CM leštěných BDD elektrod pomocí IČ femtosekundových laserů (800 a 1030 nm) pro vzorky s různým obsahem boru B/C = 0, 500, 1000 a 2000 ppm s tloušťkou BDD filmu, která nepřesahovala 500 nm. Dále jsou tyto BDD elektrody uvedeny jako: AG<sub>0</sub>, AG<sub>500</sub>, CMP<sub>500</sub>, CMP<sub>1000</sub> a CMP<sub>2000</sub>. Laserem indukovaná konverze  $sp^3$  na  $sp^2$  uhlík byla provedena v izolovaných bodech o průměru *cca.* 15  $\mu\text{m}$ , aby celková plocha konvertovaného povrchu byla 0%, 0,1%, 1,0%, 5,0%, 10%, 25%, 50% a 100% (viz obr. 8).



Obr. 8: Konfokální snímky CMP<sub>500</sub> modifikované laserem. Body byly vytvořeny ozářením jedním pulzem laseru na bod (1030 nm, Gaussovy pulzy) při laserové fluenci 4 J  $\text{cm}^{-2}$ , zobrazují rostoucí plošné podíly  $sp^2$  uhlíku 1 %, 5 %, 10 %, 50 % a 100 % [102].

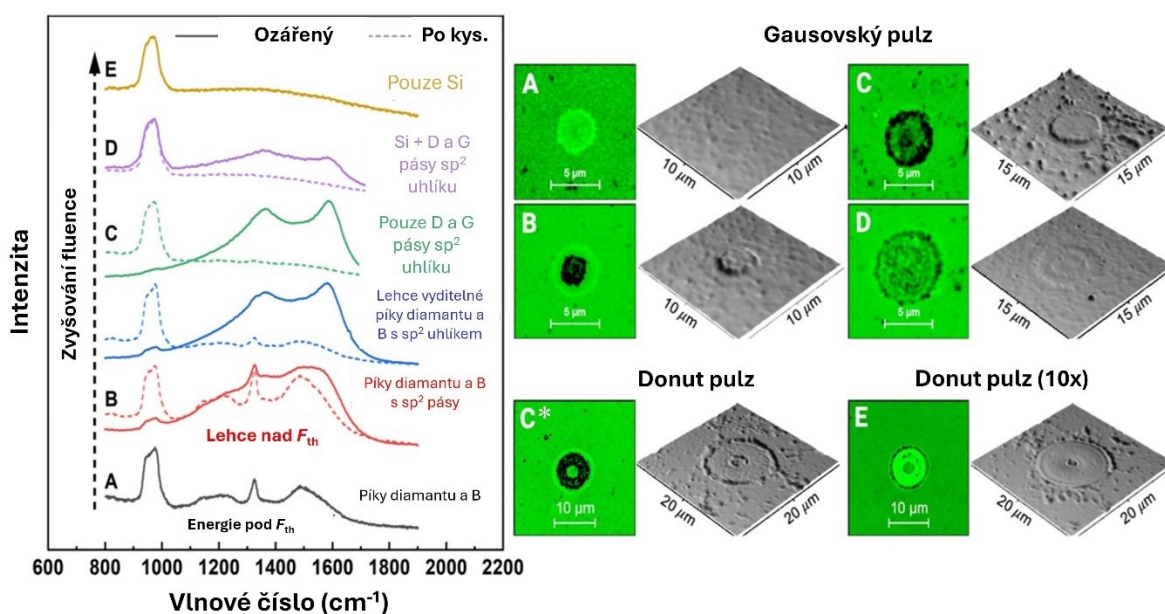
Morfologie vytvořených povrchových struktur (bodů) je dána profilem laserového paprsku. Ten má, buď profil ve tvaru Gaussovy křivky, či ve tvaru donutu tento tvar se pak odráží ve výsledném tvaru povrchových struktur (obr. 9). Ty byly nadále studovány pomocí Ramanovy spektrometrie a spektroskopické elipsometrie. Elektrochemické vlastnosti byly studovány pomocí metod CV redoxních sond vnější a vnitřní sféry a EIS s cílem získat komplexní přehled o vlivu  $sp^2$  uhlíku na elektrochemické vlastnosti vyrobených hybridních  $sp^2/sp^3$  uhlíkových elektrod.

### 3.2.1. Modifikační prahové hodnoty a morfologie povrchu BDD elektrod

Konverze  $sp^3$  uhlíku na  $sp^2$  uhlík vyžaduje optimalizaci fluence laseru, což je jeho energetická hladina. Při vhodně zvolené fluenci nedochází k úplnému odstranění BDD vrstev ani nedostatečné konverzi. Snímky BDD elektrody z konfokálního mikroskopu a Ramanova spektra pro rostoucí fluenci jsou ukázány na obr. 9. Ze snímků ozářených bodů a odpovídajících Ramanových spekter vyplývá, že laserové pulzy pronikají a ablují BDD vrstvy při dostatečně velkých fluencích, kdy dochází k vytváření téměř bezokrajových mělkých kráterů (obr. 9 D-E). S ohledem na použité

laserové fluence mohou výsledné krátery obsahovat zbytkové množství  $sp^2$  uhlíku vzniklého laserem indukovanou konverzí, což se v Ramanově spektrometrii projevuje dvěma charakteristickými pásy D ( $1352\text{ cm}^{-1}$ ) a G ( $1588\text{ cm}^{-1}$ ) spolu s pásem pro Si na pozadí (obr. 9 spektrum D) nebo výhradně širokým pásem Si při maximálních použitých laserových fluencích (obr. 9 spektrum E). S klesající fluencí laseru není energie pulzu dostatečně vysoká na to, aby odstranila/redeponovala materiál BDD vrstvy. Místo toho způsobuje vystupování modifikovaného materiálu nad původní povrch, který se skládá převážně z  $sp^2$  uhlíku (obr. 9 C, C\*).

Dále byla zkoumána možnost selektivního odstranění laserem vytvořeného  $sp^2$  uhlíkového bodu na BDD elektrodě při vystavení povrchu horké směsi  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$  po dobu 15 min, což vedlo k odstranění nediamantového uhlíku z povrchu elektrody. Samotný povrch zůstává morfologicky změněný, ale nevykazuje žádný signál pro  $sp^2$  uhlík, jak je vidět na obr. 9 (čárkované čáry). Tento proces vede tedy ke strukturaci povrchu. Povrchové charakteristiky laserem ozářených míst po vystavení kyselině však vyžadují další zkoumání, aby se potvrdila přítomnost či nepřítomnost stabilní "monovrstvy"  $sp^2$  uhlíku v prohlubních, která Ramanovou spektrometrií nelze určit.



Obr. 9: Příklady získaných Ramanových spekter pro pět charakteristických režimů s ohledem na rostoucí fluenci laseru (vlevo) ( $F_{th}$  = prahová fluence laseru). Odpovídající optické a konfokální snímky vytvořených  $sp^2$  uhlíkových bodů na vzorku CMP<sub>500</sub> (vpravo). Ramanova spektra jsou uvedena pro vzorky bezprostředně po ozáření (plné čáry) a po čištění kyselinou (čárkované čáry) [102].



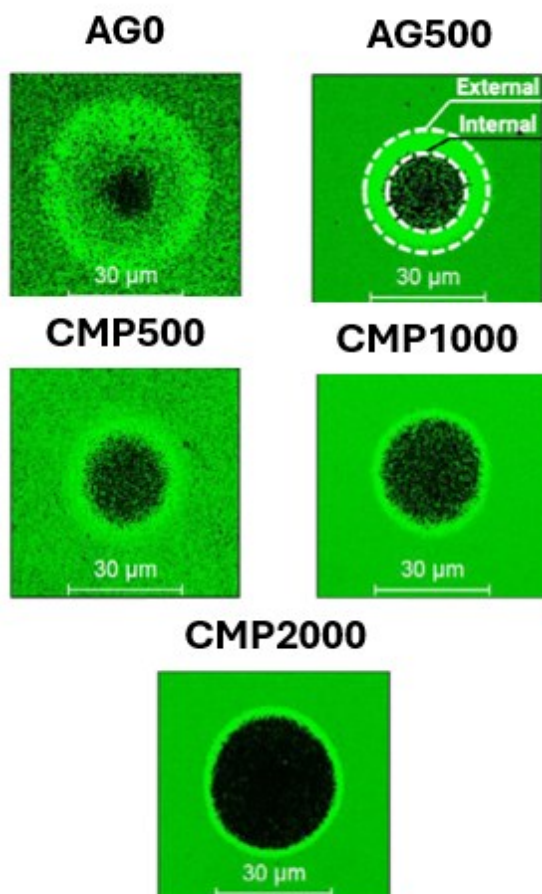
Vypočítané prahové fluence laseru, tedy nejnižší potřebné energie laseru při dané vlnové délce, při kterých dochází k modifikaci povrchu BDD, jsou shrnuty v tab. 7. Z níž lze vyčíst, že koncentrace boru v jednotlivých BDD elektrodách odhadnuté z Ramanovy spektrometrie, které ukazují, že všechny elektrody před ozáření až na AG<sub>0</sub>, která není dopována borem, vykazují míru dopování za teoretickou hranicí koncentrace boru ( $0,2 \times 10^{21}$  atomů boru na  $\text{cm}^{-3}$ )[47], která udává kovovou vodivost. Jednotlivé prahové fluence se s mírou dopování snižovali, protože je dokázáno, že dopování borem vede ke zvýšení absorpce v infračervené části elektromagnetického spektra v důsledku vzniku volných nosičů (děr) v materiálu [37,113], což vede ke zvýšení poloměru sp<sup>2</sup> bodu ( $r_{\text{bod}}$ ) na povrchu elektrody, při použití stejné fluence laseru (obr. 10). Důležitou poznámkou je, že při použití 800 nm laseru je diamant transparentní materiál a tím pádem BDD vzorky s nízkým obsahem boru vykazují nízké hodnoty extinkčního koeficientu [102,113]. Srovnáním AG<sub>500</sub> s CMP<sub>500</sub> BDD elektrodou vyplývá, že po CM leštění dochází k navýšení potřebné prahové fluence ( $F_{\text{th}}$ ), což bylo přičítáno vyšší hrubosti povrchu a/nebo vyšší koncentraci povrchových defektů v důsledku polykrystalického charakteru as-grown BDD elektrod.

Tab. 7: Hodnoty koncentrace boru v BDD elektrodách [B], prahové fluence jednoho pulzu ( $F_{\text{th}}$ ) při vlnových 1030 a 800 nm a získané poloměry modifikovaného sp<sup>2</sup> bodu ( $r_{\text{bod}}$ ) [102].

BDD	[B]	$F_{\text{th},1030}$	$F_{\text{th},800}$	$r_{\text{bod}}$
B/C (ppm)	( $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )	( $\text{J cm}^{-2}$ )	( $\text{J cm}^{-2}$ )	( $\mu\text{m}$ )
AG <sub>0</sub>	-	1.37	-	8,7
AG <sub>500</sub>	0.66	0.77	-	12,5
CMP <sub>500</sub>	0.58	0.95	1.10	11,9
CMP <sub>1000</sub>	1.36	0.74	1.05	14,3
CMP <sub>2000</sub>	1.95	0.52	0.78	17,3

Dalším efektem, na který je třeba upozornit, je vznik druhého (vnějšího) prstence kolem původního vystouplého bodu po laserovém ozáření. Vnitřní i vnější zóna jsou graficky vyznačeny na obr. 10 pro vzorek AG<sub>500</sub>. Prezentovaný efekt byl pozorován i pro energie pulzů hluboko pod získanými prahovými fluencemi ( $F_{\text{th}}$ ). Zajímavé je, že tento efekt nezpůsobuje významné změny v

morfologii a struktuře BDD vrstvy, jak je patrné z obr. 9. U BDD elektrod s vyšším poměrem  $B/C \geq 1000$  ppm je dopadající světlo zcela absorbováno ve vrstvě BDD (hloubka průniku je menší než tloušťka vrstvy [102]). Nedochozí tedy k výrazným změnám v křemíkovém substrátu, jak bylo pozorováno u vzorků s nízkým obsahem boru. Tato zvýšená absorpce způsobuje pokles prahové fluence  $F_{th}$  v závislosti na koncentraci boru pro obě použité vlnové délky.



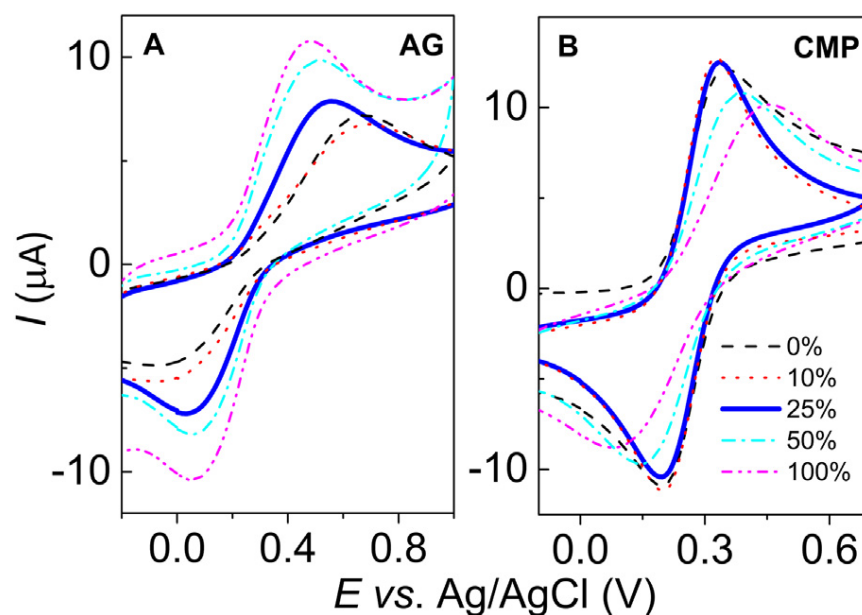
Obr. 10: Konfokální snímky představují laserem modifikované body na studovaných diamantových as-grown a CM leštěných površích pomocí Galvo skeneru při stejné laserové fluenci  $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$  [102].

Získané výsledky umožňují lépe uzpůsobit poměr  $sp^2/sp^3$  uhlíku na povrchu BDD při relativně nízkých laserových fluencích. Míra dopování borem umožňuje zvýšit absorpci laserové energie, a tím snížit potřebnou energii pro zpracování povrchu oproti předchozím studiím [53,114]. Hodnoty  $r_{bod}$  z tab. 7 toto tvrzení potvrzují, kdy dochází za použití stejné laserové fluence ke zvětšení poloměru bodu se zvyšujícím se obsahem boru. Obr. 10 dále ukazuje, že i při použití stejných podmínek ozáření

Galvo skenerem při  $F = 4 \text{ J cm}^{-2}$  (1030 nm, 250 fs), dochází u nedopovaného diamantu (AG<sub>0</sub>) k sotva dostatečnému pozorování tvorby sp<sup>2</sup> uhlíku na povrchu BDD elektrody. Avšak tato flunce je dostatečná k vytvoření relativně velkých sp<sup>2</sup> uhlíkových ploch na BDD elektrodách s měřitelnou koncentrací boru. Za těchto podmínek byla pomocí Galvo skeneru připravena sada AG<sub>0</sub>, AG<sub>500</sub>, CMP<sub>500</sub>, CMP<sub>1000</sub> a CMP<sub>2000</sub> (viz tab. 8, str. 47) s různými poměry sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> uhlíkové fáze na povrchu tak, aby celková plocha konvertovaného povrchu byla 0%, 0,1%, 1,0%, 5,0%, 10%, 25%, 50% a 100% (viz obr. 8). Tento procentuální faktor byl definován v publikaci [102].

### 3.2.2. Porovnání BDD elektrod ozářených laserem

Dále byla provedena elektrochemická charakterizace BDD elektrod ozářených laserem s různým procentem převedeného povrchu z sp<sup>3</sup> na sp<sup>2</sup> uhlík. Cílem bylo potvrdit přítomnost, stabilitu sp<sup>2</sup> uhlíkových bodů na povrchu a určit hranice změny elektrochemických vlastností z čistě sp<sup>3</sup> uhlíkových elektrod na hybridní sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> uhlíkové, a nakonec na zcela sp<sup>2</sup> uhlíkové elektrody. K tomuto účelu byly vyhodnoceny elektrochemické parametry jako  $I_{pA}/I_{pC}$  a  $\Delta E_p$ , které odrážející HET kinetiku redoxních reakcí z CV pro sondy vnitřní ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ) (příklad CV obr. 11) a vnější ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ) sféry v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl. Potenciálové okno použité při CV bylo zvoleno tak, aby se zabránilo elektrolýze vody vedoucí k tvorbě vodíkových/HO· radikálů. Tím nedocházelo k redukci/oxidaci BDD povrchu a k vystavení sp<sup>2</sup> uhlíkových bodů HO· radikálům, které by mohly způsobit jejich poškození [109,115]. Pro širší zkoumání byly pomocí EIS získány hodnoty odporu přenosu náboje ( $R_{ct}$ ) a kapacity ( $Y^0$ ) v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl v přítomnosti 1 mmol l<sup>-1</sup>  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Získané hodnoty  $\Delta E_p$  a  $I_{pA}/I_{pC}$  pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  jsou pro všechny BDD elektrody shrnuty v tab. 8 na str. 47. Přepočtení Nicholsonovou metodou [110] na hodnoty  $k_{app}^0$  jsou uvedeny v dodatku publikace [102] pro všechny testované anorganické redoxní sondy.



Obr. 11: CV  $1 \text{ mmol l}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  pro (A) AG 500 a (B) CMP 500 elektrody s poměrem  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ : 0 % (černá, - -), 10 % (červená, ··), 25 % (modrá -), 50 % (azurová, ---) a 100 (purpurová, -·-·). Základní elektrolyt  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ , rychlost skenu  $0,1 \text{ V s}^{-1}$  [102].

Obecně na všech BDD elektrodách platí, že pro konverzi  $\text{sp}^3$  na  $\text{sp}^2$  uhlík od 0 % do 25 % nevykazovaly hodnoty  $\Delta E_p$  a poměr  $I_{pA}/I_{pC}$  žádný viditelný trend. Po dosažení prahové hodnoty, která představovala 25 % konverze plochy na  $\text{sp}^2$  uhlík docházelo k významnému ovlivnění elektrochemického chování hybridních  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$  uhlíkových elektrod a přirozeně  $\text{sp}^2$  uhlík dominoval po dosažení 100 % konverze plochy. Celkově je hodnota 25 % konverze plochy na  $\text{sp}^2$  uhlík překvapivě vysoká, pokud se vezme v úvahu vliv  $\text{sp}^2$  uhlíku na elektrochemické vlastnosti diamantových elektrod. Obvykle byly zaznamenány významné změny v elektrochemických vlastnostech spojené s  $\text{sp}^2$  uhlíkem i při jeho minimálním obsahu ve srovnání s čistými BDD elektrodami [18,92]. V těchto studiích byl však  $\text{sp}^2$  uhlík rozmístěn v celém objemu BDD, jelikož jeho přítomnost byla způsobena vyšším poměrem C/H použitým při depozici (do 3%: pro depozici polykrystalického BDD bez záměrné příměsi  $\text{sp}^2$  uhlíku se zpravidla používá 0,5 % - 1 %). Kvantifikace  $\text{sp}^2$  uhlíku v celém objemu  $\text{sp}^3$  uhlíkové BDD elektrody je však problematická. Laserové ozařování umožňuje lokalizovanou úpravu diamantových povrchů, přičemž bylo zaznamenáno dramatické zvýšení kapacity dvojvrstvy či zrychlení HET kinetiky redoxních markerů [53,115]. V těchto studiích však byl laserem texturován, buď celý povrch [115], nebo jeho podstatná frakce (zvýšení efektivní plochy povrchu o 41,7 % uváděné v [53]). Naše výsledky ukázaly, že obsah  $\text{sp}^2$  uhlíku nemá významný vliv na elektrochemické vlastnosti studovaných BDD elektrod až do 25 %

konverze plochy. Důvodem může být prostorové rozložení  $sp^2$  uhlíku na BDD elektrodě či charakter vniklého  $sp^2$  uhlíku, protože je zřejmé, že elektrochemická aktivita hybridních uhlíkových  $sp^2/sp^3$  elektrod byla až do 25 % poměru konverze dána hlavně aktivitou BDD frakce. Dá se tedy předpokládat, že nezměněný BDD povrch představoval materiál s vyšší elektrochemickou aktivitou než vzniklý  $sp^2$  uhlík, který se nacházel v izolovaných bodech na elektrodě a překryv difuzní vrstvy maskoval tato méně aktivní místa s  $sp^2$  uhlíkem.

Vliv  $sp^2$  uhlíku je nejvýraznější na elektrochemických parametrech pro nedopovanou  $AG_0$  elektrodu. Pokud bylo konvertováno 0 % povrchu, vykazuje  $AG_0$  překvapivě pro  $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$  quasireverzibilní signál. To bylo s největší pravděpodobností způsobeno stopovým množstvím boru v CVD reaktoru, což je nevyhnutelný problém pro reaktory běžně používané k výrobě BDD filmů. Pro obě redoxní sondy pak bylo možné zaznamenat významné poklesy hodnot  $\Delta E_p$  při zvyšování stupně konverze až do 25 % přeměny plochy a dosažení nejnižších hodnot  $\Delta E_p$  pro 100 % konverzi s tím, že poměr  $I_{pA}/I_{pC}$  dosahoval hodnot okolo 1.

V přímém porovnání as-grown a CM leštěných BDD elektrod je jasné, že na as-grown BDD elektrodách není tak jasný trend ve změně elektrochemických parametrů se zvyšujícím se poměrem  $sp^2/sp^3$  na povrchu elektrody jako na CM leštěných BDD elektrodách, které vykazují lepší elektrochemické vlastnosti i před ozařováním laserem, jak je ukázáno v [61] a shrnuto v předchozí kapitole 3.1.3.. Celkově lze pro všechny CM leštěné BDD elektrody zaznamenat zvýšení hodnot  $\Delta E_p$  a poměr  $I_{pA}/I_{pC}$  pro hodnoty konverze povrchu větší než 25 %, které dokazují zpomalení HET kinetiky pro redoxní systém  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ . Nejvýraznější je tento trend na  $CMP_{2000}$  elektrodě, kdy dochází k nárůstu hodnot  $\Delta E_p$  od 81 (0 %) až 405 mV (100 %) a poměru  $I_{pA}/I_{pC}$  od 1,03 až 1,29. Pro povrchově necitlivou sondu  $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$  se hodnoty  $\Delta E_p$  se zvyšujícím poměrem  $sp^2/sp^3$  příliš nemění, avšak poměr  $I_{pA}/I_{pC}$  se zvyšuje po překročení hranice 25% konverze povrchu na všech CM leštěných BDD elektrodách ( $\leq 10$  %:  $I_{pA}/I_{pC} \sim 1$ ;  $\geq 25$  %:  $I_{pA}/I_{pC} \sim 1,2$ ).

Porovnání hodnot  $\Delta E_p$  dosažených pro 100% konverze, tj.  $sp^2$  uhlíkové elektrody umožňují charakterizovat její elektrochemické vlastnosti. Zatímco pro  $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$  byly získány hodnoty blízké se teoretické hodnotě 59 mV pro reverzibilní redoxní procesy, pro  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  se hodnoty  $\Delta E_p$  pohybovaly od 258 mV ( $CMP_{1000}$ ) do 423 mV ( $AG_{500}$ ). Tyto relativně vysoké hodnoty poukazují na přítomnost  $\pi$  elektronového systému přítomného v kyslíkatých funkčních skupinách na  $sp^2$  uhlíku [44] nebo na nižší vodivost samotného materiálu. Obecně uhlíkové elektrody mohou dosahovat rychlejší HET kinetiky, jak bylo ukázáno např. pro edge-plane pyrolytický grafit [116] či vyleštěnou

elektrodu ze skelného uhlíku [117]. Proti tomu ale byly získány i vyšší hodnoty  $\Delta E_p$  např. na pyrolytickém grafitu s bazální orientací hran [118]. Podobné elektrochemické vlastnosti jako zde uvedené 100% konvertované  $sp^2$  elektrody dosahují některé elektrody ze skelného uhlíku či pastové uhlíkové elektrody [119–121].

Tab. 8: Hodnoty  $\Delta E_p$  a  $I_{pA}/I_{pC}$  vyhodnocené z CV pro 1 mmol l<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> a [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/2+</sup> na as-grown (AG) a CM leštěných (CMP) BDD elektrodách s laserem indukovanou konverzí sp<sup>3</sup> na sp<sup>2</sup> uhlík (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>-C) [102].

sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup> - C	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup>					[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+/2+</sup>				
	AG <sub>0</sub>	AG <sub>500</sub>	CMP <sub>500</sub>	CMP <sub>1000</sub>	CMP <sub>2000</sub>	AG <sub>0</sub>	AG <sub>500</sub>	CMP <sub>500</sub>	CMP <sub>1000</sub>	CMP <sub>2000</sub>
	$\Delta E_p$ (mV)					$\Delta E_p$ (mV)				
0,0%		429	120	93	81	165	72	72	57	60
0,1%	--	315	114	93	75	240	84	84	60	60
1,0%	--	375	--	90	81	201	63	63	60	57
5,0%	--	261	117	93	84	186	66	66	57	57
10%	--	585	135	96	90	144	69	69	60	63
25%	723	477	129	120	120	99	66	66	60	57
50%	447	393	195	105	408	72	60	60	57	57
100%	297	423	321	258	405	59	60	60	60	57
	$I_{pA}/I_{pC}$					$I_{pA}/I_{pC}$				
0,0%	--	1,43	1,07	1,02	1,03	0,46	0,94	1,26	1,00	1,00
0,1%	--	0,96	1,05	1,04	1,01	0,53	0,93	1,22	0,98	0,96
1,0%	--	0,98	-- <sup>a</sup>	0,98	1,03	1,05	0,98	0,95	0,98	1,00
5,0%	--	0,99	1,07	1,01	1,02	0,96	1,03	1,01	1,00	0,98
10%	--	1,41	1,07	0,99	1,01	0,59	1,01	1,01	1,03	0,98
25%	1,89	1,19	1,06	0,95	0,97	0,90	1,12	1,01	1,11	1,06
50%	1,20	1,20	1,19	0,89	1,26	0,96	1,31	1,10	1,20	1,10
100%	0,95	1,22	1,24	1,14	1,29	1,18	1,27	1,16	1,18	1,22

<sup>a</sup> Elektroda se zlomila během měření.

Dále byla provedena EIS měření, která popisují vliv sp<sup>2</sup> uhlíku na odpor proti přenosu náboje  $R_{ct}$  a vliv na parametr  $Y^0$  popisující kapacitu dvojrvtvy všech studovaných as-grown a CM leštěných BDD elektrod. Parametry byly vyhodnoceny z Nyquistových křivek 1 mmol l<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> v 1 mol l<sup>-1</sup> KCl při  $E = +0,3$  V a jsou uvedeny v tab. 9. Data byla prokládána křivkami získanými z ekvivalentních obvodů obsahujícími konstantní fázový prvek (CPE) [102]. Vypočítané hodnoty  $R_{ct}$  jsou pro elektrody CMP<sub>500, 1000</sub> a 2000 výrazně nižší než pro elektrodu AG<sub>500</sub>, což je v souladu s [61]. Celkově pro  $R_{ct}$  hodnoty platí stejné trendy jako pro parametry získané z CV měření, a to že při dosažení 25% konverze povrchu dochází u as-grown BDD elektrod ke snižování  $R_{ct}$ , a tedy ke snazšímu přenosu náboje, zatímco u CM leštěných elektrod dochází k navyšování toho parametru.

Hodnoty  $Y^0$  všech elektrod (tab. 9) kopírují narůst počtu nosičů náboje, a proto narůstají se zvyšujícím se obsahem boru při porovnání elektrod CMP<sub>500</sub> a 2000 při stejném poměru sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>. Při porovnání as-grown a CM leštěných BDD elektrod dochází opět pouze k malým změnám kapacity

až do prahové hodnoty 25% konverze povrchu. Při hodnotách konverze  $\geq 25\%$  je jasně viditelný nárůst  $Y^0$ . Toto ukazuje, že vzniklý  $sp^2$  uhlík přispívá k celkové vodivosti materiálu.

Tab. 9: Vypočtené parametry  $Y^0$  a  $R_{ct}$ , z EIS pro všechny BDD elektrody s různým poměrem  $sp^2/sp^3$  uhlík ( $sp^2/sp^3$ -C). Impedance CPE byla vypočtena jako  $Z_Q = 1/Y^0(j\omega)^n$ . Jednotky  $Y^0$  jsou  $\mu\text{mho s}^{-1} \text{cm}^{-2}$  [102].

$sp^2/sp^3$ -C	AG <sub>0</sub>		AG <sub>500</sub>		CMP <sub>500</sub>		CMP <sub>1000</sub>		CMP <sub>2000</sub>	
	$Y^0$	$R_{ct}$ k $\Omega$	$Y^0$	$R_{ct}$ k $\Omega$	$Y^0$	$R_{ct}$ k $\Omega$	$Y^0$	$R_{ct}$ k $\Omega$	$Y^0$	$R_{ct}$ k $\Omega$
0,0%	13,2	959	11,5	65,5	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	18,6	1,01
0.1%	3,84	744	13,7	33,8	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	18,6	1,59	20,6	1,03
1,0%	9,44	621	22,6	24,9	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>	21,1	1,69	22,4	0,88
5,0%	9,80	710	11,8	19,4	17,3	2,74	22,1	2,28	38,6	1,01
10%	7,67	443	30,9	57,5	22,7	3,80	35,4	2,01	56,0	1,18
25%	13,0	253	53,1	23,4	37,4	5,14	57,1	4,13	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>
50%	56,2	20,1	114	19,5	79,4	20,0	121	9,35	216	28,0
100%	188	42,4	348	32,7	238	17,6	193	10,0	286	19,0

<sup>a</sup> Elektroda se zlomila během měření.



## 4. Závěr

Tato disertační práce byla věnována charakterizaci nových CM leštěných a hybridních  $sp^2/sp^3$  uhlíkových BDD elektrod a jejich porovnání s as-grown BDD elektrodami za účelem zjištění vlivů těchto změn na morfologické, fyzikálně-elektrochemické a analytické vlastnosti.

První část práce se zaměřovala na efekt CM leštění na BDD elektrodách s různým poměrem B/C od 500 do 8000 ppm a na jejich komplexní charakterizaci a porovnání s as-grown polykrystalickými BDD elektrodami. Celkově lze vliv CM leštění na BDD elektrody shrnout do čtyř částí:

- a) Měření AFM a SEM povrchu BDD elektrod po CM leštění jasně dokazují vyhlazený povrchu polykrystalických BDD elektrod s RMS hrubosti pod 2 nm. Pomocí EBSD techniky bylo potvrzeno, že na CMP<sub>2000</sub> BDD elektrodě nejsou krystalografické orientace rozloženy náhodně, ale že mají jistou texturu, u kterých převládají orientace  $\{011\}$  spolu s příspěvkem  $\{111\}$ .
- b) Spektrometrická analýza odhalila zvýšení obsahu  $sp^2$  uhlíku u elektrod s vyšším poměrem B/C (4000 a 8000 ppm) ve srovnání s méně dopovanými BDD elektrodami. Důležitým faktorem je, že po CM leštění nedochází k navýšení  $sp^2$  uhlíku, alespoň co se týče výsledků z Ramanovy spektrometrie. Měření XPS odhalilo nárůst obsahu boru po CM leštění u BDD<sub>4000</sub> a BDD<sub>8000</sub> v porovnání s as-grown elektrodami. Tento efekt může být vysvětlen tím, že CM leštění obnažuje hlubší BDD vrstvy, které jsou více dopovány borem ve srovnání s těmi povrchovými v důsledku efektu “vypnutí“ během finální části CVD procedury, která může vést k depozici diamantu s nižším obsahem boru v důsledku změny podmínek depozice.
- c) SECM měření jasně odhalilo, že vodivost as-grown BDD elektrod je heterogenně rozložena po povrchu elektrody, kde se vyskytují místa s vysokou aktivitou ale i místa neaktivní. Po CM leštění BDD elektrody vykazují uniformní vodivost napříč celým povrchem elektrody, který je nejvýraznější u BDD<sub>8000</sub>. V případě redoxních sond vnější sféry nedochází k velkým změnám v HET kinetice v důsledku úrovně dopování či CM leštění. Ačkoliv v případě porovnání HET kinetik pro sondy vnitřní sféry ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , dopamine/dopamine-o-chinon) dochází k jejímu zrychlení s vyšším obsahem boru v BDD elektrodě. Na CM leštěných elektrodách je toto zrychlení HET kinetiky mnohem výraznější než na as-grown BDD elektrodách. Následně EIS odhalilo jasný nárůst hodnot  $Y^0$  (kapacity dvojvrstvy) a pokles  $R_{ct}$  s rostoucím obsahem boru. Tyto trendy byly mnohem více viditelné na CM leštěných BDD elektrodách, kde kapacity

dosahovaly vyšších hodnot a odpor proti přenosu náboje výrazně nižších hodnot než na as-grown BDD elektrodách.

- d) Analytické parametry vypočítané pro dopamin ukázaly, že CM leštěné BDD<sub>500</sub> a BDD<sub>4000</sub> elektrody překonávají as-grown BDD<sub>500</sub> a BDD<sub>4000</sub> elektrody. S tím, že nejnižší hodnoty *LOD* (0,23 μmol l<sup>-1</sup>), nejširší *LDR* a nejvyšší citlivost byla dosažena na CM leštěné BDD<sub>4000</sub> elektrodě.

Je zřejmé, že změny elektrochemických charakteristik ukazují, že CM leštěné BDD elektrody mají rovnoměrné rozložení vodivosti v důsledku vyhlazení povrchu. Tato homogenita CM leštěných povrchů je zřejmě klíčovým parametrem pro zlepšení elektrochemických a analytických vlastností BDD elektrod. Tento efekt je doprovázen také zvýšením počtu nosičů náboje (tj. atomů boru, sp<sup>2</sup> uhlík), který je nejvýraznější na CM leštěné BDD<sub>4000</sub> a BDD<sub>8000</sub> elektrodě.

Druhá část práce se zaměřila na možnosti laserem indukované přeměny sp<sup>3</sup> uhlíku na sp<sup>2</sup> uhlík pomocí IČ fentosekundového laseru na as-grown (B/C = 0 a 500 ppm) a CM leštěných (B/C = 500, 1000 a 2000 ppm) BDD elektrodách. Tato metoda umožňuje výrobu hybridních sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> uhlíkových elektrod s přesným poměrem sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> uhlíku a jejím laterální distribucí. Výhodou je, že díky inkorporaci boru do BDD elektrody dochází ke zvýšené adsorpci IČ části spektra v BDD vrstvách, a tím se snižuje potřebná energie laseru potřebná pro konverzi sp<sup>3</sup> na sp<sup>2</sup> uhlík. Na povrchu diamantu byly sp<sup>2</sup> uhlíkové body následně analyzovány pomocí Ramanovy spektrometrie, což umožnilo určit optimální parametry pro požadovanou konverzi sp<sup>3</sup> na sp<sup>2</sup> uhlík. Tento přístup lze navíc použít i pro jiné laserové zdroje pracující mimo IČ oblast.

Elektrochemická aktivita laserem ozářených elektrod byla zkoumána na všech BDD elektrodách s podílem plochy sp<sup>2</sup> uhlíku od 0 do 100 %. Pro CM leštěné BDD elektrody, které vykazují rychlou HET kinetiku i pro [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>, byly elektrochemické vlastnosti ovlivněny až při dosažení poměru sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> uhlíku ≥ 25 % plochy elektrody. Toto pouze potvrzuje, že do této hodnoty BDD oblasti hrají dominantní roli v přenosu náboje s relativně nízkou elektrochemickou aktivitu sp<sup>2</sup> uhlíkového bodu. Při vyšších podílech začínají sp<sup>2</sup> uhlíkové body dominovat v přenosu náboje a zpomalují HET kinetiku. Tento objev je podpořen výsledky získaných pro AG<sub>0</sub> elektrodu, kde dochází ke změnám v elektroaktivitě právě až po dosažení hranice 25% konverze plochy elektrody. Tento trend ale nebyl viditelný z CV měření pro AG<sub>500</sub> elektrodu. Parametry *Y*<sup>0</sup> a *R*<sub>ct</sub> poukazují, že na CM leštěných elektrodách dochází k ničení hladkého povrchu, což je doprovázeno zvýšením hodnot *R*<sub>ct</sub> a také *Y*<sup>0</sup>, což naznačuje, že vznikající sp<sup>2</sup> uhlík je nosič náboje.

Získané poznatky otevírají cestu k perspektivním aplikacím, včetně konstrukce biosenzorů využívajících výhody CM leštění, tak i přesného zavádění  $sp^2$  uhlíku na povrch BDD elektrody, kdy by bylo možné na  $sp^2$  uhlíkovou fázi navázat bioreceptor a detegovat vzniklé analyty na CM leštěné  $sp^3$  uhlíkové fázi. Dalším krokem bude studium těchto povrchů za účelem vyhodnocení jejich odolnost proti pasivaci, stability  $sp^2$  uhlíkového bodu v přítomnosti  $OH\cdot$  či při změnách terminace BDD povrchu tak, aby se rozšířily jejich možnosti v oblasti (bio)senzorů či oxidace organických látek.

## 5. Použitá literatura

- [1] K. Muzyka, J. Sun, T.H. Fereja, Y. Lan, W. Zhang, G. Xu, Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications, *Anal. Methods* 11 (2019) 397–414. <https://doi.org/10.1039/C8AY02197J>.
- [2] S. Baluchová, A. Daňhel, H. Dejmková, V. Ostatná, M. Fojta, K. Schwarzová-Pecková, Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review, *Anal. Chim. Acta* 1077 (2019) 30–66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.05.041>.
- [3] N. Yang, S. Yu, J.V. Macpherson, Y. Einaga, H. Zhao, G. Zhao, G.M. Swain, X. Jiang, Conductive diamond: synthesis, properties, and electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 157–204. <https://doi.org/10.1039/C7CS00757D>.
- [4] K. Schwarzová-Pecková, J. Vosáhlová, J. Barek, I. Šloufová, E. Pavlova, V. Petrák, J. Závázalová, Influence of boron content on the morphological, spectral, and electroanalytical characteristics of anodically oxidized boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta* 243 (2017) 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.006>.
- [5] R. Šelešovská, B. Kránková, M. Štěpánková, P. Martinková, L. Janíková, J. Chýlková, M. Vojs, Influence of boron content on electrochemical properties of boron-doped diamond electrodes and their utilization for leucovorin determination, *J. Electroanal. Chem.* 821 (2018) 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.007>.
- [6] A.N. Ndao, F. Zenia, A. Deneuve, M. Bernard, C. Lévy-Clément, Effect of boron concentration on the electrochemical reduction of nitrates on polycrystalline diamond electrodes, *Diam. Relat. Mater.* 9 (2000) 1175–1180. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00328-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00328-3).
- [7] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Zhang, L. Guo, L. Xu, P. Sun, M. Wang, M. Gao, Y. Li, D. Li, R. Boukherroub, Construction of flexible fiber-shaped boron-doped diamond film and its supercapacitor application, *J. Colloid Interface Sci.* 629 (2023) 813–821. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.143>.
- [8] S. Yu, N. Yang, S. Liu, X. Jiang, Diamond supercapacitors: Progress and perspectives, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25 (2021) 100922. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100922>.
- [9] J. Sotelo-Gil, E. Cuevas-Yañez, B.A. Frontana-Uribe, Recent advances on boron doped diamond (BDD) electrode as cathode in organic and inorganic preparative electrotransformations, *Curr. Opin. Electrochem.* 34 (2022) 101004. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101004>.
- [10] S.R. Waldvogel, B. Elsler, Electrochemical synthesis on boron-doped diamond, *Electrochimica Acta* 82 (2012) 434–443. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.173>.
- [11] T.M.B.F. Oliveira, F.W.P. Ribeiro, S. Morais, P. de Lima-Neto, A.N. Correia, Removal and sensing of emerging pollutants released from (micro)plastic degradation: Strategies based on boron-doped diamond electrodes, *Curr. Opin. Electrochem.* 31 (2022) 100866. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100866>.
- [12] Y. He, D. Zhao, H. Lin, H. Huang, H. Li, Z. Guo, Design of diamond anodes in electrochemical degradation of organic pollutants, *Curr. Opin. Electrochem.* 32 (2022) 100878. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100878>.
- [13] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ. Sci. Process. Impacts* 16 (2014) 1182–1203. <https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>.
- [14] J.V. Macpherson, A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 2935–2949. <https://doi.org/10.1039/C4CP04022H>.

- [15] P. Yu, J. Zhang, T. Zheng, T. Wang, Influence of boron doped level on the electrochemical behavior of boron doped diamond electrodes and uric acid detection, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 494 (2016) 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.031>.
- [16] Y. Feng, J. Lv, J. Liu, N. Gao, H. Peng, Y. Chen, Influence of boron concentration on growth characteristic and electro-catalytic performance of boron-doped diamond electrodes prepared by direct current plasma chemical vapor deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3433–3439. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.041>.
- [17] J.A. Bennett, J. Wang, Y. Show, G.M. Swain, Effect of sp<sup>2</sup>-Bonded Nondiamond Carbon Impurity on the Response of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* (n.d.) 9.
- [18] S. Garcia-Segura, E. Vieira dos Santos, C.A. Martínez-Huitle, Role of sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review, *Electrochem. Commun.* 59 (2015) 52–55. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.002>.
- [19] J. Li, C.L. Bentley, S. Tan, V.S.S. Mosali, M.A. Rahman, S.J. Cobb, S.-X. Guo, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, A.M. Bond, J. Zhang, Impact of sp<sup>2</sup> Carbon Edge Effects on the Electron-Transfer Kinetics of the Ferrocene/Ferricenium Process at a Boron-Doped Diamond Electrode in an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 17397–17406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04519>.
- [20] T.A. Ivandini, T. Watanabe, T. Matsui, Y. Ootani, S. Iizuka, R. Toyoshima, H. Kodama, H. Kondoh, Y. Tateyama, Y. Einaga, Influence of Surface Orientation on Electrochemical Properties of Boron-Doped Diamond, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 5336–5344. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10406>.
- [21] Yu.V. Pleskov, Yu.E. Evstefeeva, M.D. Krotova, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya, Synthetic semiconductor diamond electrodes: Electrochemical behaviour of homoepitaxial boron-doped films orientated as (1 1 1), (1 1 0), and (1 0 0) faces, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.010>.
- [22] P. Čambal, S. Baluchová, A. Taylor, L. Míka, M. Vondráček, Z. Gedeonová, P. Hubík, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková, Boron-doped {113}, {115} and {118}-oriented single-crystal diamond electrodes: Effect of surface pre-treatment, *Electrochimica Acta* 469 (2023) 143214. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143214>.
- [23] S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, S. Sedláková, L. Klimša, J. Kopeček, O. Hák, K. Schwarzová-Pecková, Porous boron doped diamond for dopamine sensing: Effect of boron doping level on morphology and electrochemical performance, *Electrochimica Acta* 327 (2019) 135025. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135025>.
- [24] L.A. Hutton, J.G. Iacobini, E. Bitziou, R.B. Channon, M.E. Newton, J.V. Macpherson, Examination of the Factors Affecting the Electrochemical Performance of Oxygen-Terminated Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7230–7240. <https://doi.org/10.1021/ac401042t>.
- [25] S.C. B. Oliveira, A.M. Oliveira-Brett, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond electrode, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4599–4605. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.016>.
- [26] B.C. Lourencao, R.F. Brocenschi, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, R.C. Rocha-Filho, Analytical Applications of Electrochemically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes, *ChemElectroChem* 7 (2020) 1291–1311. <https://doi.org/10.1002/celec.202000050>.
- [27] V. Rehacek, I. Hotovy, M. Marton, M. Mikolasek, P. Michniak, A. Vincze, A. Kromka, M. Vojs, Voltammetric characterization of boron-doped diamond electrodes for electroanalytical applications, *J. Electroanal. Chem.* 862 (2020) 114020. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114020>.

- [28] B. Shen, S. Chen, F. Sun, Effect of deposition temperature on properties of boron-doped diamond films on tungsten carbide substrate, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 28 (2018) 729–738. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64705-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64705-3).
- [29] P. Ashcheulov, A. Taylor, Z. Vlčková Živcová, P. Hubík, J. Honolka, M. Vondráček, M. Remzová, J. Kopeček, L. Klimša, J. Lorinčík, M. Davydova, Z. Remeš, M. Kohout, A.M. Beltran, V. Mortet, Low temperature synthesis of transparent conductive boron doped diamond films for optoelectronic applications: Role of hydrogen on the electrical properties, *Appl. Mater. Today* 19 (2020) 100633. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100633>.
- [30] H. Zeng, P.U. Arumugam, S. Siddiqui, J.A. Carlisle, Low temperature boron doped diamond, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 223108. <https://doi.org/10.1063/1.4809671>.
- [31] Y. Gong, W. Jia, B. Zhou, K. Zheng, D. Ma, Z. Li, J. Gao, Y. Ma, H. Hei, S. Yu, Y. Xue, Y. Wu, Effect of boron doping levels on the microstructure and characteristics of high-quality boron-doped diamond electrodes prepared by MPCVD, *Diam. Relat. Mater.* 139 (2023) 110377. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110377>.
- [32] A. Taylor, P. Ashcheulov, P. Hubík, L. Klimša, J. Kopeček, Z. Remeš, Z. Vlčková Živcová, M. Remzová, L. Kavan, E. Scheid, J. Lorinčík, V. Mortet, Precursor gas composition optimisation for large area boron doped nano-crystalline diamond growth by MW-LA-PECVD, *Carbon* 128 (2018) 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.063>.
- [33] T. Watanabe, Y. Honda, K. Kanda, Y. Einaga, Tailored design of boron-doped diamond electrodes for various electrochemical applications with boron-doping level and  $sp^2$ -bonded carbon impurities: Tailored design of boron-doped diamond electrodes, *Phys. Status Solidi A* 211 (2014) 2709–2717. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431455>.
- [34] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Man-Made Diamonds, *Nature* 176 (1955) 51–55. <https://doi.org/10.1038/176051a0>.
- [35] H.P. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Preparation of Diamond, *Nature* 184 (1959) 1094–1098. <https://doi.org/10.1038/1841094a0>.
- [36] J.C. Angus, Diamond synthesis by chemical vapor deposition: The early years, *Diam. Relat. Mater.* 49 (2014) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.004>.
- [37] A. Taylor, L. Fekete, P. Hubík, A. Jäger, P. Janíček, V. Mortet, J. Mistrík, J. Vacík, Large area deposition of boron doped nano-crystalline diamond films at low temperatures using microwave plasma enhanced chemical vapour deposition with linear antenna delivery, *Diam. Relat. Mater.* 47 (2014) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.05.002>.
- [38] O. Babchenko, Š. Potocký, T. Ižák, K. Hruška, Z. Brykner, A. Kromka, Influence of surface wave plasma deposition conditions on diamond growth regime, *Surf. Coat. Technol.* 271 (2015) 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.012>.
- [39] S. Morooka, T. Fukui, K. Semoto, T. Tsubota, T. Saito, K. Kusakabe, H. Maeda, Y. Hayashi, T. Asano, Electrical properties of homoepitaxial boron-doped diamond thin films grown by chemical vapor deposition using trimethylboron as dopant, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 42–47. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00323-9).
- [40] O.A. Williams, Nanocrystalline diamond, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 621–640. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.015>.
- [41] F. Leroy, P. Müller, J.J. Métois, O. Pierre-Louis, Vicinal silicon surfaces: From step density wave to faceting, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 045402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045402>.
- [42] G. Janssen, W.J.P. van Enckevort, W. Vollenberg, L.J. Giling, Characterization of single-crystal diamond grown by chemical vapour deposition processes, *Diam. Relat. Mater.* 1 (1992) 789–800. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(92\)90102-T](https://doi.org/10.1016/0925-9635(92)90102-T).
- [43] A. Taylor, S. Baluchová, L. Fekete, L. Klimša, J. Kopeček, D. Šimek, M. Vondráček, L. Míka, J. Fischer, K. Schwarzová-Pecková, V. Mortet, Growth and comparison of high-quality MW

- PECVD grown B doped diamond layers on {118}, {115} and {113} single crystal diamond substrates, *Diam. Relat. Mater.* 123 (2022) 108815. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108815>.
- [44] R.L. McCreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2646–2687. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>.
- [45] D.J. Garrett, W. Tong, D.A. Simpson, H. Meffin, Diamond for neural interfacing: A review, *Carbon* 102 (2016) 437–454. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.059>.
- [46] M. Bernard, C. Baron, A. Deneuve, About the origin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 896–899. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.082>.
- [47] A.W.S. Williams, E.C. Lightowers, A.T. Collins, Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond, *J. Phys. C Solid State Phys.* 3 (1970) 1727–1735. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/3/8/011>.
- [48] J.E. Butler, Y.A. Mankelevich, A. Cheesman, J. Ma, M.N.R. Ashfold, Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress, *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.* 21 (2009) 364201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364201>.
- [49] J. Zavazalova, K. Prochazkova, K. Schwarzova-Peckova, Boron-doped Diamond Electrodes for Voltammetric Determination of Benzophenone-3, *Anal. Lett.* 49 (2016) 80–91. <https://doi.org/10.1080/00032719.2014.1003425>.
- [50] T. Watanabe, S. Yoshioka, T. Yamamoto, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, S. Matsumura, Y. Einaga, The local structure in heavily boron-doped diamond and the effect this has on its electrochemical properties, *Carbon* 137 (2018) 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.026>.
- [51] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/B517632H>.
- [52] I. Duo, A. Fujishima, C. Comninellis, Electron transfer kinetics on composite diamond (sp<sup>3</sup>)–graphite (sp<sup>2</sup>) electrodes, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 695–700. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00169-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00169-3).
- [53] Z.J. Ayres, A.J. Borrill, J.C. Newland, M.E. Newton, Julie.V. Macpherson, Controlled sp<sup>2</sup> Functionalization of Boron Doped Diamond as a Route for the Fabrication of Robust and Nernstian pH Electrodes, *Anal. Chem.* 88 (2016) 974–980. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03732>.
- [54] I. Vlasov, O.I. Lebedev, V.G. Ralchenko, E. Goovaerts, G. Bertoni, G. Van Tendeloo, V.I. Konov, Hybrid Diamond-Graphite Nanowires Produced by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4058–4062. <https://doi.org/10.1002/adma.200700442>.
- [55] Z. Zhai, N. Huang, X. Jiang, Progress in electrochemistry of hybrid diamond/sp<sup>2</sup>-C nanostructures, *Curr. Opin. Electrochem.* 32 (2022) 100884. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100884>.
- [56] S.J. Cobb, F.H.J. Laidlaw, G. West, Georgia Wood, M.E. Newton, R. Beanland, J.V. Macpherson, Assessment of acid and thermal oxidation treatments for removing sp<sup>2</sup> bonded carbon from the surface of boron doped diamond, *Carbon* 167 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.095>.
- [57] J. Davis, J.C. Baygents, J. Farrell, Understanding Persulfate Production at Boron Doped Diamond Film Anodes, *Electrochimica Acta* 150 (2014) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.104>.
- [58] F. Picollo, A. Battiato, E. Bernardi, A. Marcantoni, A. Pasquarelli, E. Carbone, P. Olivero, V. Carabelli, Microelectrode Arrays of Diamond-Insulated Graphitic Channels for Real-Time

- Detection of Exocytotic Events from Cultured Chromaffin Cells and Slices of Adrenal Glands, *Anal. Chem.* 88 (2016) 7493–7499. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04449>.
- [59] K. Ushizawa, K. Watanabe, T. Ando, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, Y. Sato, H. Kanda, Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 1719–1722. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00296-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00296-9).
- [60] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [61] M. Zelenský, J. Fischer, S. Baluchová, L. Klimša, J. Kopeček, M. Vondráček, L. Fekete, J. Eidenschink, F.-M. Matysik, S. Mandal, O.A. Williams, M. Hromadová, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková, A. Taylor, Chem-mechanical polishing influenced morphology, spectral and electrochemical characteristics of boron doped diamond, *Carbon* 203 (2023) 363–376. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.069>.
- [62] R.F. Brocenschi, P. Hammer, C. Deslouis, R.C. Rocha-Filho, Assessments of the Effect of Increasingly Severe Cathodic Pretreatments on the Electrochemical Activity of Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.* 88 (2016) 5363–5368. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00676>.
- [63] A.F. Azevedo, F.A. Souza, P. Hammer, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, The influence of hydrogen plasma pre-treatment on the structure of BDND electrode surface applied for phenol detection, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 6133–6139. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0501-1>.
- [64] Y. Tanaka, H. Naragino, K. Yoshinaga, A. Nakahara, T. Kondo, A. Fujishima, K. Honda, Controllable Electrochemical Activities by Oxidative Treatment toward Inner-Sphere Redox Systems at N-Doped Hydrogenated Amorphous Carbon Films, *Int. J. Electrochem.* 2012 (2012) 369130. <https://doi.org/10.1155/2012/369130>.
- [65] J. Xu, Q. Chen, G.M. Swain, Anthraquinonedisulfonate Electrochemistry: A Comparison of Glassy Carbon, Hydrogenated Glassy Carbon, Highly Oriented Pyrolytic Graphite, and Diamond Electrodes, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3146–3154. <https://doi.org/10.1021/ac9800661>.
- [66] R.F. Brocenschi, R.C. Rocha-Filho, L. Li, G.M. Swain, Comparative electrochemical response of estrone at glassy-carbon, nitrogen-containing tetrahedral amorphous carbon and boron-doped diamond thin-film electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 712 (2014) 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.014>.
- [67] Z.V. Živcová, V. Petrák, O. Frank, L. Kavan, Electrochemical impedance spectroscopy of polycrystalline boron doped diamond layers with hydrogen and oxygen terminated surface, *Diam. Relat. Mater.* 55 (2015) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.03.002>.
- [68] H.B. Suffredini, V.A. Pedrosa, L. Codognoto, S.A.S. Machado, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4021–4026. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.082>.
- [69] L.S. Andrade, G.R. Salazar-Banda, R.C. Rocha-Filho, O. Fatibello-Filho, Cathodic Pretreatment of Boron-Doped Diamond Electrodes and their Use in Electroanalysis, in: E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle (Eds.), *Synth. Diam. Films*, 1st ed., Wiley, 2011: pp. 181–212. <https://doi.org/10.1002/9781118062364.ch8>.
- [70] R. Hoffmann, A. Kriele, H. Obloh, J. Hees, M. Wolfer, W. Smirnov, N. Yang, C.E. Nebel, Electrochemical hydrogen termination of boron-doped diamond, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 052103. <https://doi.org/10.1063/1.3476346>.
- [71] Y. Qi, H. Long, L. Ma, Q. Wei, S. Li, Z. Yu, J. Hu, P. Liu, Y. Wang, L. Meng, Enhanced selectivity of boron doped diamond electrodes for the detection of dopamine and ascorbic acid by



- increasing the film thickness, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.158>.
- [72] G.R. Salazar-Banda, L.S. Andrade, P.A.P. Nascente, P.S. Pizani, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4612–4619. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.12.039>.
- [73] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, The importance of electrode material in environmental electrochemistry: Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2018–2023. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.045>.
- [74] I. Kisacik, A. Stefanova, S. Ernst, H. Baltruschat, Oxidation of carbon monoxide, hydrogen peroxide and water at a boron doped diamond electrode: the competition for hydroxyl radicals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4616–4624. <https://doi.org/10.1039/C3CP44643C>.
- [75] F.B. Liu, J.D. Wang, B. Liu, X.M. Li, D.R. Chen, Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 454–460. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.08.016>.
- [76] H. Notsu, I. Yagi, T. Tatsuma, D.A. Tryk, A. Fujishima, Surface carbonyl groups on oxidized diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 492 (2000) 31–37. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00254-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00254-0).
- [77] S. Wang, V.M. Swope, J.E. Butler, T. Feygelson, G.M. Swain, The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H<sub>2</sub>-rich source gases, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 669–677. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.033>.
- [78] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D.A. Tryk, A. Fujishima, Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 473 (1999) 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00027-3).
- [79] R. Boukherroub, X. Wallart, S. Szunerits, B. Marcus, P. Bouvier, M. Mermoux, Photochemical oxidation of hydrogenated boron-doped diamond surfaces, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 937–940. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.05.010>.
- [80] R.E. Thomas, R.A. Rudder, R.J. Markunas, Thermal desorption from hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2451–2457. <https://doi.org/10.1116/1.577983>.
- [81] W.D.M.C. de Toledo, R.A. Pinheiro, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, Development of boron-doped diamond (BDD) deposited on carbon nanotubes (CNT) to form BDD/CNT structures relevant for electrochemical degradation, *Diam. Relat. Mater.* 127 (2022) 109159. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109159>.
- [82] L.I. Medeiros, A.B. Couto, J.T. Matsushima, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Nanocrystalline diamond coating on carbon fibers produced at different temperatures: Morphological, structural and electrochemical study, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5277–5283. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.017>.
- [83] H. Mehedi, J.-C. Arnault, D. Eon, C. Hébert, D. Carole, F. Omnes, E. Gheeraert, Etching mechanism of diamond by Ni nanoparticles for fabrication of nanopores, *Carbon* 59 (2013) 448–456. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.038>.
- [84] Y. Takasu, S. Konishi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Catalytic Formation of Nanochannels in the Surface Layers of Diamonds by Metal Nanoparticles, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) C114. <https://doi.org/10.1149/1.2201995>.
- [85] P.W. May, M. Clegg, T.A. Silva, H. Zanin, O. Fatibello-Filho, V. Celorrio, D.J. Fermin, C.C. Welch, G. Hazell, L. Fisher, A. Nobbs, B. Su, Diamond-coated ‘black silicon’ as a promising

- material for high-surface-area electrochemical electrodes and antibacterial surfaces, *J. Mater. Chem. B* 4 (2016) 5737–5746. <https://doi.org/10.1039/C6TB01774F>.
- [86] X. Li, H. Li, M. Li, C. Li, D. Sun, Y. Lei, B. Yang, Preparation of a porous boron-doped diamond/Ta electrode for the electrocatalytic degradation of organic pollutants, *Carbon* 129 (2018) 543–551. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.052>.
- [87] T. Ohashi, W. Sugimoto, Y. Takasu, Catalytic roughening of surface layers of BDD for various applications, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5223–5229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.021>.
- [88] E.L.H. Thomas, G.W. Nelson, S. Mandal, J.S. Foord, O.A. Williams, Chemical mechanical polishing of thin film diamond, *Carbon* 68 (2014) 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.023>.
- [89] A. Peguiron, G. Moras, M. Walter, H. Uetsuka, L. Pastewka, M. Moseler, Activation and mechanochemical breaking of C–C bonds initiate wear of diamond (110) surfaces in contact with silica, *Carbon* 98 (2016) 474–483. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.098>.
- [90] H.V. Patten, S.C.S. Lai, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, Active Sites for Outer-Sphere, Inner-Sphere, and Complex Multistage Electrochemical Reactions at Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes (pBDD) Revealed with Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM), *Anal. Chem.* 84 (2012) 5427–5432. <https://doi.org/10.1021/ac3010555>.
- [91] E.L.H. Thomas, S. Mandal, E.B. Brousseau, O.A. Williams, Silica based polishing of 100 and 111 single crystal diamond, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014) 035013. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/3/035013>.
- [92] Y. Einaga, ed., *Diamond Electrodes: Fundamentals and Applications*, Springer Singapore, Singapore, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-7834-9>.
- [93] A.J. Bard, Inner-Sphere Heterogeneous Electrode Reactions. Electrocatalysis and Photocatalysis: The Challenge, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7559–7567. <https://doi.org/10.1021/ja101578m>.
- [94] M.C. Granger, G.M. Swain, The Influence of Surface Interactions on the Reversibility of Ferri/Ferrocyanide at Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4551. <https://doi.org/10.1149/1.1392673>.
- [95] M.C. Granger, M. Witek, J. Xu, J. Wang, M. Hupert, A. Hanks, M.D. Koppang, J.E. Butler, G. Lucazeau, M. Mermoux, J.W. Strojek, G.M. Swain, Standard Electrochemical Behavior of High-Quality, Boron-Doped Polycrystalline Diamond Thin-Film Electrodes, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3793–3804. <https://doi.org/10.1021/ac0000675>.
- [96] A.N. Patel, S. Tan, T.S. Miller, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, Comparison and Reappraisal of Carbon Electrodes for the Voltammetric Detection of Dopamine, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11755–11764. <https://doi.org/10.1021/ac401969q>.
- [97] R. Trouillon, Y. Einaga, M.A.M. Gijs, Cathodic pretreatment improves the resistance of boron-doped diamond electrodes to dopamine fouling, *Electrochem. Commun.* 47 (2014) 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.07.028>.
- [98] PubChem, Dopamine, (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/681> (accessed July 14, 2024).
- [99] D.B. Gorle, M.A. Kulandainathan, Electrochemical sensing of dopamine at the surface of a dopamine grafted graphene oxide/poly(methylene blue) composite modified electrode, *RSC Adv.* 6 (2016) 19982–19991. <https://doi.org/10.1039/C5RA25541D>.
- [100] X. Liu, D. Ye, L. Luo, Y. Ding, Y. Wang, Y. Chu, Highly sensitive determination of epinephrine by a MnO<sub>2</sub>/Nafion modified glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.* 665 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.06.030>.

- [101] W. Harreither, R. Trouillon, P. Poulin, W. Neri, A.G. Ewing, G. Safina, Carbon Nanotube Fiber Microelectrodes Show a Higher Resistance to Dopamine Fouling, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7447–7453. <https://doi.org/10.1021/ac401399s>.
- [102] J. Hrabovsky, M. Zelensky, J. Sladek, M. Zukerstein, J. Fischer, K. Schwarzova-Peckova, A. Taylor, M. Veis, S. Mandal, O.A. Williams, N.M. Bulgakova, Laser-patterned boron-doped diamond electrodes with precise control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon lateral distribution, *Appl. Surf. Sci.* 639 (2023) 158268. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158268>.
- [103] J.A.N. Gonçalves, G.M. Sandonato, K. Iha, Characterization of boron doped CVD diamond films by Raman spectroscopy and X-ray diffractometry, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1578–1583. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00103-6).
- [104] J.I.B. Wilson, J.S. Walton, G. Beamson, Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 121 (2001) 183–201. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00334-6](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00334-6).
- [105] V. Mortet, Z.V. Živcová, A. Taylor, M. Davydová, O. Frank, P. Hubík, J. Lorincik, M. Aleshin, Determination of atomic boron concentration in heavily boron-doped diamond by Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 93 (2019) 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.01.028>.
- [106] V. Mortet, Z. Vlčková Živcová, A. Taylor, O. Frank, P. Hubík, D. Trémouilles, F. Jomard, J. Barjon, L. Kavan, Insight into boron-doped diamond Raman spectra characteristic features, *Carbon* 115 (2017) 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.022>.
- [107] C. Liao, Y. Wang, S. Yang, Depth profiles of boron and hydrogen in boron-doped diamond films and related performance characteristics, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 1229–1233. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00127-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00127-2).
- [108] C. Wei, A.J. Bard, M.V. Mirkin, Scanning Electrochemical Microscopy. 31. Application of SECM to the Study of Charge Transfer Processes at the Liquid/Liquid Interface, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16033–16042. <https://doi.org/10.1021/j100043a050>.
- [109] J. Foord, J.P. Hu, Electrochemical oxidation and reduction processes at diamond electrodes of varying phase purity, *Phys. Status Solidi A* 203 (2006) 3121–3127. <https://doi.org/10.1002/pssa.200671117>.
- [110] R.S. Nicholson, Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics., *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351–1355. <https://doi.org/10.1021/ac60230a016>.
- [111] M. Brycht, S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, S. Sedláková, L. Klimša, J. Kopeček, K. Schwarzová-Pecková, Comparison of electrochemical performance of various boron-doped diamond electrodes: Dopamine sensing in biomimicking media used for cell cultivation, *Bioelectrochemistry* 137 (2021) 107646. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107646>.
- [112] Q. Li, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, Electrooxidative Decarboxylation of Vanillylmandelic Acid: Voltammetric Differentiation between the Structurally Related Compounds Homovanillic Acid and Vanillylmandelic Acid, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 9713–9719. <https://doi.org/10.1021/jp104137p>.
- [113] A. Taylor, P. Ashcheulov, P. Hubík, Z. Weiss, L. Klimša, J. Kopeček, J. Hrabovsky, M. Veis, J. Lorinčík, I. Elantyevev, V. Mortet, Comparative determination of atomic boron and carrier concentration in highly boron doped nano-crystalline diamond, *Diam. Relat. Mater.* 135 (2023) 109837. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109837>.
- [114] T.L. Read, S.J. Cobb, J.V. Macpherson, An sp<sup>2</sup> Patterned Boron Doped Diamond Electrode for the Simultaneous Detection of Dissolved Oxygen and pH, *ACS Sens.* 4 (2019) 756–763. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00137>.
- [115] A.F. Sartori, S. Orlando, A. Bellucci, D.M. Trucchi, S. Abrahami, T. Boehme, T. Hantschel, W. Vandervorst, J.G. Buijnsters, Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Heavily

- Boron-Doped Diamond for Electrode Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 43236–43251. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15951>.
- [116] D.S. Shishmarev, N.V. Rees, R.G. Compton, Enhanced Performance of Edge-Plane Pyrolytic Graphite (EPPG) Electrodes over Glassy Carbon (GC) Electrodes in the Presence of Surfactants: Application to the Stripping Voltammetry of Copper, *Electroanalysis* 22 (2010) 31–34. <https://doi.org/10.1002/elan.200900415>.
- [117] S. Dong, T. Kuwana, Activation of Glassy Carbon Electrodes by Dispersed Metal Oxide Particles: I . Ascorbic Acid Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 813. <https://doi.org/10.1149/1.2115705>.
- [118] K.R. Kneten, R.L. McCreery, Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2518–2524. <https://doi.org/10.1021/ac00045a011>.
- [119] R.J. Rice, N.M. Pontikos, R.L. McCreery, Quantitative correlations of heterogeneous electron-transfer kinetics with surface properties of glassy carbon electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4617–4622. <https://doi.org/10.1021/ja00168a001>.
- [120] I. Svancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytras, *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, CRC Press, 2012.
- [121] M.R. Deakin, K.J. Stutts, R.M. Wightman, The effect of pH on some outer-sphere electrode reactions at carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 182 (1985) 113–122. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85444-7](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85444-7).

# PŘÍLOHY

## Potvrzení účasti na spoluautorství

1. **M. Zelenský**, J. Fischer, S. Baluchova, L. Fekete, J. Eidenschink, F.-M. Matysik, S. Mandal, O.A. Williams, M. Hromadova, V. Mortet, K. Schwarzova-Peckova, A. Taylor, Chem-mechanical polishing influenced morphology, spectral and electrochemical characteristics of boron doped diamond, Carbon **2023**, 203, 363-376.

Podíl autora disertace: 40%

2. J. Hrabovsky, **M. Zelensky**, J. Sladek, M. Zukerstein, J. Fischer, K. Schwarzova-Peckova, A. Taylor, M. Veis, S. Mandal, O.A. Williams, N.M. Bulgakova, Laser-patterned boron-doped diamond electrodes with precise control of  $sp^2/sp^3$  carbon lateral distribution, Applied Surface Science **2023**, 639, 158268. **J. Hrabovský a M. Zelenský se na této práci podíleli rovným dílem jako první autoři.**

Podíl autora disertace: 25%

Potvrzují, že výše uvedené informace jsou pravdivé, úplné a přesné

V Praze dne 23.08.2024

---

Doc. RNDr. Karolina Schwarzová Ph.D.

## Seznam publikací

1. M. Zelenský, J. Fischer, S. Baluchova, L. Fekete, J. Eidenschink, F.-M. Matysik, S. Mandal, O.A. Williams, M. Hromadova, V. Mortet, K. Schwarzova-Peckova, A. Taylor, Chem-mechanical polishing influenced morphology, spectral and electrochemical characteristics of boron doped diamond, *Carbon* **2023**, 203, 363-376.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.069>

IF 10.9 (2022).

2. J. Hrabovsky, M. Zelensky, J. Sladek, M. Zukerstein, J. Fischer, K. Schwarzova-Peckova, A. Taylor, M. Veis, S. Mandal, O.A. Williams, N.M. Bulgakova, Laser-patterned boron-doped diamond electrodes with precise control of  $sp^2/sp^3$  carbon lateral distribution, *Applied Surface Science* **2023**, 639, 158268.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158268>.

IF 6.7 (2022)

## Příspěvky na konferencích

### Příspěvky formou přednášky

1. **M. Zelenský**, J. Fischer, A. Taylor, V. Mortet, S. Mandal, O. A. Williams, K. Schwarzová-Pecková, Characterisation and effect of boron doping level on electrochemical performance of chem-mechanically polished and as-grown polycrystalline boron doped diamond electrodes, in: 3rd Cross-Border Seminar on Electroanalytical Chemistry, virtual seminar, 8 – 9 Duben 2021, Book of abstracts, p. 25
2. **M. Zelenský**, J. Fischer, S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, L. Fekete, L. Klimša, J. Kopeček, S. Mandal, O. A. Williams, K. Schwarzová-Pecková, As-grown and chemically-mechanically polished polycrystalline boron doped diamond electrodes: characterisation and effect of boron doping level on electrochemical performance, in: The 2021 De Beers Diamond Research Conference, online, 6 – 8 Červenec 2021
3. **M. Zelenský**, J. Fischer, S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, L. Fekete, L. Klimša, J. Kopeček, S. Mandal, O. A. Williams, K. Schwarzová-Pecková, Charakterizace a vliv úrovně dopování borem na elektrochemické vlastnosti chemicko-mechanicky leštěných a neleštěných polykrystalických borem dopovaných elektrod, in: 73rd Congress of Czech and Slovak Chemical Societies, High Tatras, Slovakia, 6 - 10 Zář 2021. Book of Abstracts, p. 75.
4. **M. Zelenský**, J. Fischer, A. Taylor, V. Mortet, S. Mandal, O. A. Williams, K. Schwarzová-Pecková, Comparison of dopamine sensing on H-terminated as-grown and chem-mechanically polished boron doped diamond electrodes, in: 17th International Students Conference ‘Modern Analytical Chemistry’, Prague, Czech Republic, 16 – 17 Zář 2021.
5. **M. Zelenský**, K. Jelšíková, K. Schwarzová-Pecková: Development of voltammetric methods for detection of phytosterols on carbon-based electrodes (Vývoj voltamtrických metod pro detekci fytoosterolů na uhlíkových elektrodách), in: M. Fojta, T. Navratil, K. Schwarzová (Eds.): XLI. Modern Electrochemical Methods, Jetřichovice, Czech Republic, 22-26/05/2022. Best Servis, Ústí nad Labem, pp. 223-226
6. **M. Zelenský**, J. Hrabovský, M. Zuckenstein, J. Sládek, N.M. Bulgakova, A. Taylor, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková: Characterization of chem-mechanically polished boron doped diamonds electrodes with various laser-controlled sp<sup>2</sup> content: 4th Cross-Border Seminar on Electroanalytical Chemistry (CBSEC), Prague, Czech Republic, 11 – 13 Duben 2022. Book of Abstracts, p.35-36.



7. **M. Zelenský**, J. Hrabovský, M. Zukerstein, J. Sládek, N.M. Bulgakova, A. Taylor, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková: Laser-controlled introduction of sp<sup>2</sup> carbon to chem-mechanically polished boron doped diamond electrodes: complex characterization, in: 1st Regional Meeting of the International Society of Electrochemistry. Prague, Czech Republic, 15 - 19 Srpen 2022. Program of the Regional Meeting of the International Society of Electrochemistry, online abstract [https://abstracts-regional.ise-online.org/infiles/doc\\_production/reg220522.pdf](https://abstracts-regional.ise-online.org/infiles/doc_production/reg220522.pdf)
8. **M. Zelenský**, J. Hrabovský, M. Zukerstein, J. Sládek, N.M. Bulgakova, A. Taylor, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková: Komplexní charakterizace chemicky-mechanicky leštěných borem dopovaných diamantových elektrod s kontrolovaným obsahem sp<sup>2</sup> uhlíku pomocí laseru, in: 74th Congress of Czech and Slovak Chemical Societies, Olomouc, Czech Republic, 04/09/2022 – 07/09/2022. Book of Abstracts, Czech Chemical Society Symposium Series 2022, 20(4), 206.
9. **M. Zelenský**, J. Hrabovský, M. Zukerstein, J. Sládek, N.M. Bulgakova, A. Taylor, V. Mortet, K. Schwarzová-Pecková: Electrochemical characterization of laser-treated boron doped diamond with various sp<sup>2</sup> carbon, in: 18th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, Prague, Czech Republic, 15 – 16 Zář 2022.
10. **M. Zelenský**, J. Fischer, S. Baluchová, A. Taylor and K. Schwarzová-Pecková: Electroanalysis of Dopamine on Bare and Chem-mechanically Polished BDD Electrodes (Elektroanalýza dopaminu na BDD elektrodách s neleštěným a chemicky-mechanicky leštěným povrchem) in: M. Fojta, T. Navratil, K. Schwarzová (Eds.): XLII. Modern Electrochemical Methods, Jetřichovice, Czech Republic, 22-26/05/2023. Best Servis, Ústí nad Labem, pp. 223-226.
11. **M. Zelenský**, J. Hrabovský, M. Zukestein, K. Schwarzová-Pecková, NM. Bulgakova: Controlled laser introduction of sp<sup>2</sup> carbon sites to thin boron doped diamond electrodes: electrochemical characterization: 5th Cross-Border Seminar on Electroanalytical Chemistry (CBSEC), Waldmünchen, Germany, 4 – 6 Duben 2023. Book of Abstracts, p.35-36.
12. **M. Zelenský**, J. Hrabovsky, J. Fischer, A. Taylor, K. Schwarzová-Pecková, polykrystalické borem dopované diamantové elektrody s kontrolovaným obsahem sp<sup>2</sup> uhlíku: spektrální a elektrochemická charakterizace, in 75th Congress of Czech and Slovak Chemical Societies, High Tatras, Slovakia, 4.-8. Zář 2023, Book of Abstracts, p.121. oral presentation
13. **M. Zelenský**, J. Hrabovsky, J. Fischer, A. Taylor, K. Schwarzová-Pecková: Electrochemical characterization of laser-treated boron doped diamond with various sp<sup>2</sup> carbon, in: 19<sup>th</sup>

- International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, Prague, Czech Republic, 14 – 15 Zář 2023.
14. **M. Zelenský**, L. Dendisová, A Taylor, K. Schwarzová-Pecková: Adsorption study on boron doped diamond electrodes to extend their electrochemical characterization, 6<sup>th</sup> Cross-Border Seminar on Electroanalytical Chemistry, Prague, 26. – 27. Duben 2024, Book of Abstracts p. 24 – 25.
  15. **M. Zelenský**, L. Dendisová, J. Fischer, K. Baudisová, A. Taylor, K. Schwarzová-Pecková: Comparison of surface coverage on glassy carbon and polycrystalline boron doped diamond electrodes, M. Fojta, T. Navratil, K. Schwarzová (Eds.): XLIII. Modern Electrochemical Methods, Jetřichovice, Czech Republic, 20-24/05/2024. Best Servis, Ústí nad Labem, pp. 192-195.
  16. **M. Zelenský**, L. Dendisová, J. Fischer, K. Baudisová, A. Taylor, K. Schwarzová-Pecková: Electrochemical study of adsorption properties of boron doped diamond electrodes, 20<sup>th</sup> International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, Prague, Czech Republic, 19 – 20 Zář 2024.

#### **Přispěvky formou posterového sdělení**

1. **M. Zelenský**, J. Fischer, S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, L. Fekete, L. Klimša, J. Kopeček, S. Mandal, J. Eidenschink, O.A. Williams, F.-M. Matysik, K. Schwarzová-Pecková: Electrochemical comparison of as-grown and chem-mechanically polished H-terminated polycrystalline boron doped diamond electrodes with different boron doping levels: 18th International Conference on Electroanalysis (ESEAC), Vilnius, Lithuania, 05/06/2022 – 09/06/2022, Book of Abstracts, p. 137.
2. **M. Zelenský**, J. Hrabovský, A. Taylor, K. Schwarzová-Pecková: Charakterizace borem dopovaných diamantových elektrod s různým obsahem sp<sup>2</sup> uhlíku a předúpravou: Konference: Rosteme s chemií, Pardubice, Czech Republic, 15. – 16. Červen 2023, Book of Abstracts, p. 57.
3. **M. Zelenský**, L. Dendisová, A. Taylor, K. Schwarzová-Pecková: Adsorpční studie na borem dopovaných diamantových elektrodách pro rozšíření jejich elektrochemické charakterizace: Konference: Rosteme s chemií, Praha, Czech Republic, 27. – 28. Červen 2024, Book of Abstracts, p. 43.