

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

**Elektrochemická příprava polymerních materiálů**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Barbora Picková**

*Chemie se zaměřením na vzdělávání*

Vedoucí práce: Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.

**Plzeň, 2017**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni, 30. června 2017

.....

vlastnoruční podpis

Ráda bych zde poděkovala Ing. Janu Hrdličkovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, trpělivost a připomínky při zpracovávání bakalářské práce.

ZDE SE NACHÁZÍ ORIGINÁL ZADÁNÍ KVALIFIKAČNÍ PRÁCE.

# Obsah

1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1 Elektroanalytické metody .....	8
2.1.1 Elektrody .....	9
2.1.2 Měření .....	13
2.1.3 Konduktometrie.....	14
2.1.4 Dielektrimetrie .....	15
2.1.5 Potenciometrie.....	16
2.1.6 Coulometrie.....	16
2.1.7 Elektrogravimetrie.....	17
2.1.8 Amperometrie.....	17
2.1.9 Voltametrické metody.....	18
2.1.10 Polarografie .....	19
2.1.11 Elektroimpedanční spektroskopie .....	20
2.2 Vodivé polymery .....	21
2.2.1 Polyacetylen .....	23
2.2.2 Polypyrrol.....	23
2.2.3 Polyanilin .....	24
3 PRAKTICKÁ ČÁST .....	25
3.1 Přístroje a chemikálie.....	25
3.1.1 Přístroj k měření .....	25
3.1.2 Používané chemikálie.....	27
3.1.3 Nastavení potenciostatu.....	28

3.2 Cyklická voltametrie .....	29
3.2.1 Platinová elektroda .....	30
3.2.2 Zlatá folie .....	32
3.2.3 Zlaté elektrody .....	33
3.2.4 Platinový plíšek .....	34
3.2.5 Vznik polypyrrolu na platinové elektrodě .....	35
3.3 Impedanční spektroskopie .....	36
4 VYHODNOCENÍ DAT .....	40
5 ZÁVĚR .....	41
6 RESUMÉ .....	42
7 SEZNAM LITERATURY .....	43

# 1 Úvod

Ačkoliv jsou polymerní materiály všeobecně známy jako izolanty, není tomu tak vždy. V posledních letech se zaměřuje pozornost na speciální, tzv. vodivé polymery (např. polyanilin, polypyrrol), jejichž vodivost je dána jejich strukturou (konjugovaný systém) a přítomností nosičů náboje. Vodivé polymery se dají připravit chemickou nebo elektrochemickou cestou. Tato práce je zaměřena na přípravu elektrochemickým procesem – s využitím cyklické voltametrie.

Cílem této práce je prostudovat problematiku elektrochemické přípravy polyanilinu a polypyrrolu a osvojit si technologii přípravy filmů těchto látek na různých typech pracovních elektrod. Dále prostudovat elektrické vlastnosti polyanilinového filmu na platinové elektrodě pomocí impedanční spektroskopie. Dalším cílem této bakalářské práce je pokusit se připravit polyanilinovou vrstvu o větší ploše a pokusit se ji sejmut bez poškození z podkladové elektrody.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Elektroanalytické metody

Elektroanalytické metody jsou podskupinou metod analytické chemie, které studují závislost elektrických a elektrochemických vlastností vzorku na jeho složení. Principem těchto metod je měření elektrických veličin v systému dvou a více elektrod, které tvoří s analytem a měřicím přístrojem elektrochemický článek. Existují dva typy elektrochemických článků. Těmi jsou elektrochemický článek galvanický nebo elektrolytický.

Galvanický článek je systémem, který koná elektrickou práci na úkor změny energie systému při chemických nebo koncentračních změnách, které v něm probíhají. Při chemické reakci má molekula vzniklé sloučeniny menší energii než je celkový součet energií, ze kterých vznikla. Galvanických článků existuje velké množství druhů. Některé se dají opakovaně nabíjet, protože elektrochemické děje, které v nich probíhají, jsou vratné a elektroaktivní látka se vytváří při jejich nabíjení. Systém galvanického článku rozdělujeme na vnitřní a vnější okruh. Vnitřní okruh obsahuje dva kovy, které se nesmějí dotýkat, a dva roztoky elektrolytu, které mohou být buďto stejné, nebo rozdílné. Roztoky elektrolytu musí být vodivě spojené tak, aby se nepromíchaly. K tomu nám poslouží diafragma, membrána, či solný můstek. Do vnějšího okruhu spadají přívody k oběma kovům a měřicí zařízení. Pokud elektrody nejsou spojeny vnějším vodičem, tak mluvíme o otevřeném článku. Uzavřený článek vzniká spojením elektrod vnějším vodičem a začne procházet elektrický proud. V důsledku výměny elektronů mezi látkami, které se účastní daného děje, dochází k redoxním reakcím. V analytické chemii můžeme u některých metod používat článek i za bezproudého stavu, především se jedná o potenciometrii. Obě elektrody jsou spojeny pouze voltmetrem, který má vysoký vstupní odpor, a proto v celém článku neprotéká prakticky žádný elektrický proud. Při této variantě lze potenciál jedné nebo druhé elektrody popsat Nernstovou rovnicí a hodnota naměřeného napětí odpovídá rovnovážnému napětí.

Elektrolytickým článkem probíhají reakce opačným směrem, než je to u galvanického článku. Jev, ke kterému dochází, se nazývá elektrolyza. Aby k této změně došlo, je potřeba aby elektrolytickým článkem protékal proud opačným směrem, než je to u galvanického článku. Reakce na elektrodách probíhají stejně jak u galvanického, tak

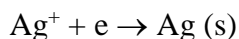


u elektrolytického článku. Na anodě dochází k oxidaci iontů a redukce iontů dochází na katodě.<sup>1,2</sup>

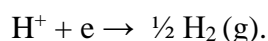
### 2.1.1 Elektrody

Součástí obsahu elektrochemického článku jsou elektrody. Ty můžeme rozdělit na elektrody prvního druhu, druhého druhu, třetího druhu, oxidačně-redukční a iontově selektivní.

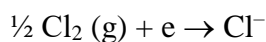
Elektrody prvního druhu jsou poločlánky, jejichž potenciál je řízen ionty odvozenými přímo z elektrodového materiálu. Elektrodový děj je popsán jedinou elementární reakcí. Elektrody prvního druhu dělíme na elektrody kationtové, kam spadají elektrody kovové, amalgamové a plynové, a na elektrody aniontové, kde najdeme elektrody plynové a nekovy. U kovových elektrod je elektrodovým materiálem kov. Kation vybraného kovu nám určuje potenciál. Příkladem kovové elektrody může být elektroda stříbrná, kdy je stříbrný plíšek ponořen do roztoku s  $\text{Ag}^+$  ionty. Na elektrodě probíhá děj, který je popsán rovnicí:



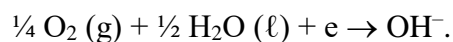
Kovy tvoří z hlediska standardních potenciálů Beketovovu řadu kovů. Čím negativnější je standardní potenciál, tím má kov větší tendenci přejít do roztoku jako ion. Méně ušlechtilý (negativnější) kov tudíž vytěsňuje z roztoku ionty ušlechtilejších kovů. Amalgamové elektrody jsou tvořeny kovem rozpuštěným ve rtuti (tzv. amalgam), který je ponořený do roztoku iontů tohoto kovu. Využívají se zvláště u alkalických kovů, u kterých je čistý kov příliš reaktivní. Další výhodou je, že na amalgamových elektrodách se potenciál ustavuje rychleji a lépe, než na čistých kovových elektrodách. Mezi plynové elektrody řadíme vodíkovou elektrodu. Ta je složená z platinového drátku nebo plíšku, který je potažen platinovou černí. Ta má velký specifický povrch a velkou katalytickou aktivitu. Naadsorbuje značné množství vodíku a ustálí se rovnováha



Tento typ elektrody je vysoce citlivý na přítomnost některých látek v roztoku (silná oxidační činidla, sirné sloučeniny, povrchově aktivní látky). Je využívána k přesnému měření pH v čistých roztocích. Jedná se především o elektrodu s definičně nulovým potenciálem. U standardní vodíkové elektrody je vodík ve stavu ideálního plynu za tlaku 101,325kPa a roztok obsahuje vodíkové ionty, u kterých je pH = 0. Slouží jako ‚nula‘ při stanovení elektrodových potenciál. Potenciál kovu se rovná hodnotě potenciálního rozdílu mezi elektrodami článku, který je sestaven z kovové elektrody a z vodíkové elektrody. Mezi plynové aniontové elektrody můžeme zařadit například chlorovou elektrodu

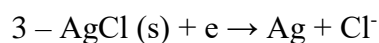
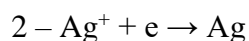
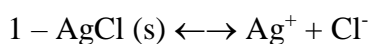


nebo kyslíkovou elektrodu

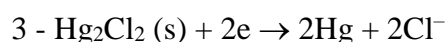
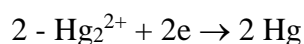
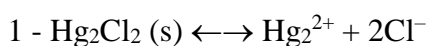


U nekovů je elektrodou inertní kov (neúčastní se vlastní elektrodové reakce) ve styku s kapalnou nebo pevnou fází.

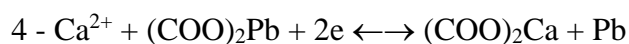
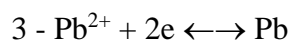
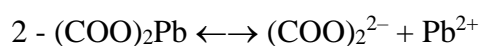
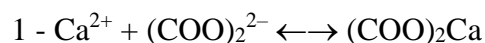
Elektrody druhého druhu jsou elektrody, které jsou tvořeny kovem pokrytým některou z jeho málo rozpustných solí, ponořeným do roztoku, který obsahuje anionty stejné, jako má nerozpustná sůl. Souhrnný děj v poločlánku lze rozložit na dvě elementární reakce. Názorně si uvedeme dva příklady elektrod druhého druhu. U elektrod chloridostříbrných probíhají dvě elementární reakce (1,2) a číslem 3 je označena reakce výsledná.



Ze standardního potenciálu je možno stanovit součin rozpustnosti. Pro potenciál chloridostříbrné elektrody platí Nernstova rovnice, kde aktivity tuhých látek jsou rovny hodnotě 1. Druhým příkladem je kalomelová elektroda. Ta je snadná na přípravu a ve spojení s jinou elektrodou přes nasycený KCl, který slouží jako solný můstek, umožňuje co největší potlačení difúzního potenciálu. U kalomelové elektrody probíhají tyto reakce:

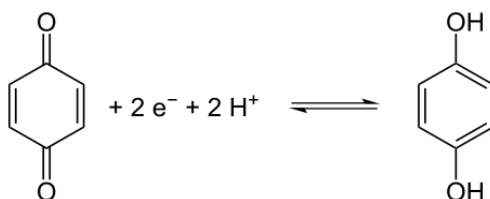


Elektrody třetího druhu jsou tvořeny kovem (např. Pb (s)) pokrytým málo rozpustnou solí (např.  $(\text{COO})_2\text{Pb (s)}$ ), pak jinou nerozpustnou solí se stejným aniontem, ale rozdílným kationtem (např.  $(\text{COO})_2\text{Ca (s)}$ ), ponořený do roztoku kationtů stejných, jako má druhá nerozpustná sůl (např.  $\text{Ca}^{2+}$ ). V soustavě probíhají 3 elementární reakce:



Elektrod třetího druhu se v dnešní době používá pouze výjimečně.

Další skupinou jsou elektrody oxidačně-redukční (redoxní). Jsou složeny z ušlechtilého kovu (Pt, Au, Hg), který je ponořený do roztoku dvou rozpustných forem téže látky v rozdílném oxidačním stupni. Jako příklad oxidačně-redukční elektrody si můžeme uvést elektrodu chinhydronovou (chinhydron = ekvimolární sloučenina, v roztoku se rozpadá na své dvě složky – chinon a hydrochinon), která se využívá při stanovování hodnoty pH, ale dnes se užívá jen výjimečně. Reakci přeměny chinonu a hydrochinonu znázorňuje obrázek č. 1.



Obrázek č. 1: Reakce mezi chinonem a hydrochinonem

Posledním typem elektrod jsou iontově selektivní elektrody. Ty jsou založeny na existenci membránových potenciálů. Tento typ elektrody je tvořen membránou. Ta zcela odděluje 2 roztoky obsahující ionty, které se mohou účastnit rovnovážné výměnné reakce s ionty v membráně. Po ustavení rovnováhy mezi ionty v roztoku a v membráně nabude každá strana membrány vůči roztoku určitého potenciálu, který je závislý na aktivitě iontů v tom roztoku, se kterým je příslušná strana membrány v kontaktu. Rozdíl těchto potenciálů se nazývá membránový potenciál. Iontově selektivní elektrody můžeme rozdělit podle aktivního iontoměničového místa membrány na pohyblivé a nepohyblivé. Elektrody s pohyblivými iontoměničovými místy jsou tvořeny kapalnými membránami. Ty jsou složeny z porézní destičky napojené roztokem ionexu v rozpouštědle (s malou tenzí páry a velkou viskozitou), které je nemísitelné s vodou. Tento typ elektrody slouží k analytickým účelům. Elektroda s nepohyblivými iontoměničovými místy je tvořena ze skla nebo krystalických materiálů. Jako příklad lze uvést skleněnou pH elektrodu. Skleněnou elektrodou je baňka vyfouknutá na konci skleněné trubičky tak, aby byla stěna co nejtenčí. Skleněná elektroda obsahuje uvnitř roztok o konstantním určitém pH a vhodnou referentní elektrodu, nejčastěji chloridostříbrnou. Při měření se celý systém ponoří společně s další referentní elektrodou do měřeného roztoku. Tato elektroda se

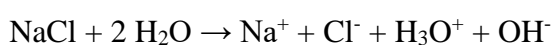
využívá k měření pH v biochemii, kvasném průmyslu a i v miniaturním provedení k měření pH uvnitř jednotlivých buněk. Mezi další elektrody s pevnými membránami patří fluoridová membránová elektroda (použití ke stanovení fluoridových iontů, např. při analýze pitné vody nebo ve stomatologii), elektrody s membránou ze sulfidů dvojmocných kovů (stanovení  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), elektrody s membránou z  $\text{Ag}_2\text{S}$  (stanovení  $\text{Ag}^+$  a  $\text{S}^{2-}$ ) a elektrody založené na nerozpustných solích stříbra (stanovení  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ).<sup>2</sup>

### 2.1.2 Měření

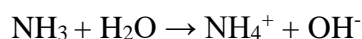
V elektrochemické cele se nachází elektroda zvaná pracovní (měrná, indikační), která reaguje přímo s analytem. Druhou elektrodu označujeme referentní, která má stabilní neměnný potenciál. Při využití tříelektrodového zapojení využíváme navíc pomocnou elektrodu, za pomoci které lze nastavit potenciál. Jako pracovní elektrody se volí elektrody prvního druhu, elektrody redoxní nebo elektrody membránové. Jako referentní elektrody se používají nejčastěji elektrody druhého druhu. Při formálním zapisování elektrochemického článku se na pravou stranu uvádí pracovní elektroda a na levou stranu se uvádí referentní elektroda.

Používaný materiál může být izolantem nebo vodičem. U elektroanalytických metod nás zajímají především vodiče, které jsou schopné vést elektrický proud. Prvním druhem vodičů jsou kovy a uhlík, kteří zprostředkovávají přenos náboje pohybujícími se elektrony. Vodiče se průchodem elektrického proudu chemicky nemění. Druhým případem jsou vodiče 2. třídy. Řadíme sem elektrolyty, které se průchodem elektrického proudu chemicky mění. Přenos náboje zprostředkovávají pohybující se volné elektrické nabitě ionty.

Elektrolyty lze rozdělit na slabé a silné. Silnými elektrolyty rozumíme roztoky solí, které se ve vodném roztoku úplně disociují na ionty. Příkladem může být například  $\text{NaCl}$  ve vodě, kde nám ve výsledné rovnici ionty zprostředkují přenos náboje.



Slabými elektrolyty jsou takové látky, které jsou ve vodě jen částečně disociované. Obsahují jak volné ionty, tak celé neutrální molekuly. Volné ionty zprostředkovávají přenos elektrického náboje. Neutrální molekuly elektrický náboj přenášet nemohou. Jako příklad si uvedeme reakci amoniaku:



Jen určitá část molekul disociuje na ionty, které umožňují přenos elektrického náboje. Neutrální molekuly amoniaku, které nebyly disociovány na ionty, nepřenášejí žádný náboj. Mezi disociovanými a nedisociovaným ionty se vytváří rovnováha, která je určena disociační konstantou.

Ionty se v roztoku elektrolytu mohou pohybovat třemi způsoby. Těmi jsou migrace, difúze, či konvekce. Migrací jsou kationty daného elektrolytu přitahovány k záporně nabitě elektrodě a anionty jsou přitahovány ke kladně nabitě elektrodě. U difúze se ionty pohybují z místa o vyšší koncentraci do míst s nižší koncentrací. Konvekcí rozumíme míchání roztoku.

Elektroanalytické metody dělíme na metody založené na oxidačně-redukčních reakcích probíhající v elektrochemickém článku a na metody, které jsou založené na principu měření vlastností roztoku jako celku. Metody, při nichž elektrodová reakce neprobíhá, se nazývají konduktometrie a dielektrimetrie. U metod založených na elektrodové reakci buďto neprochází elektrický proud (potenciometrie), anebo prochází elektrický proud a dochází k elektrolýze. Tato elektrolýza může být částečná (polarografie, amperometrie), nebo úplná (elektrogravimetrie, coulometrie).

Nejčastěji sledovanými veličinami při elektroanalytických metodách jsou elektrický proud  $I$  [A], náboj  $Q$  [C], napětí  $U$  a potenciál  $E$  [V], odpor  $R$  [ $\Omega$ ] či vodivost  $G$  [S].<sup>1,3</sup>

### 2.1.3 Konduktometrie

Konduktometrie patří mezi jednu z nejstarších elektroanalytických metod. Rozdíl oproti ostatním elektroanalytickým metodám je, že není selektivní a není založena na

redoxní reakci. Zabývá se měřením vodivosti roztoků. Tato vodivost je způsobena migrací iontů v roztoku. Velikost přeneseného náboje závisí na teplotě roztoku, na koncentraci iontů a na typu iontu. Některé ionty jsou v roztoku pohyblivější, některé přenášejí více nábojů. Zařízení pro měření vodivosti je složeno ze dvou částí. První částí je vlastní konduktometr obsahující jak zdroj střídavého napětí, tak část pro vlastní měření a zobrazení naměřených hodnot. Druhou částí je konduktometrická cela, která je propojena s konduktometrem. Cela slouží k ponoření do měřeného roztoku. Elektrická vodivost  $G$  se měří tak, že se na elektrody vloží napětí a měří se elektrický proud. Aby nedošlo k polarizaci elektrod a následné elektrolyze, vkládá se na elektrody střídavé napětí o velikosti 5-10V a o frekvenci desítek až tisíců Hz. Jednotkou měrné vodivosti je  $S.m^{-1}$ . Zde jsou příklady hodnot měrné vodivosti v jednotkách  $mS.cm^{-1}$ : Destilovaná voda ( $10^{-6}$ ), pitná voda ( $10^{-2}$  až 1), mořská voda (50).

Rozlišujeme konduktometrii přímou a nepřímou. Přímá konduktometrie slouží k indikaci čistoty destilované vody, ke kontrole kvality technologických vod, pitné vody a mořské vody, ke stanovení celkového obsahu iontu v roztocích, ke stanovení obsahu solí, kyselin nebo zásad v jednosložkových technologických roztocích, dále slouží k detekci v separačních metodách (např. kapalinová chromatografie), k určování obsahu anorganických látek v roztocích neelektrolytů nebo například ke stanovování vybraných fyzikálně-chemických konstant (např. disociační konstanta). Nepřímou konduktometrií rozumíme konduktometrické titrace. Metoda vyobrazuje závislost vodivosti roztoku na objemu přidaného odměrného roztoku. Titrace s konduktometrickou identifikací bodu ekvivalence se nejčastěji užívá u titrací neutralizačních, srážecích a komplexotvorných.<sup>4,5</sup>

#### 2.1.4 Dielektrimetrie

Dielektrimetrie je stejně jako konduktometrie neselektivní metoda a není založená na redoxní reakci. Často lze dielektrimetrii najít pod termínem dk-metrie. Je to metoda založená na měření permitivity roztoku. Vodivost elektrického proudu vzniká důsledkem polarizace molekul a tvorbou dipólů. Tato metoda se využívá při kontrole čistoty látek, například stanovení vody v oleji, nebo při studiu struktury polymerů (bílkovin).

Dielektrimetrie je metoda, při níž nejsou elektrody v přímém kontaktu s roztokem. Často se jedná o kapacitní vodivostní nádobky. To jsou tenkostěnné skleněné válcové

nádobky, na nichž jsou zvenku napařeny nebo přilepeny vodivostní elektrody proti sobě, či jsou v postavení nad sebou. Méně využívanou variantou jsou indukční nádobky, což jsou skleněné válcové nádobky, které vytvářejí jádro cívky.<sup>6</sup>

### 2.1.5 Potenciometrie

Potenciometrie je metodou, která je používána ke stanovení koncentrace látek z napětí elektrochemického (galvanického) článku, který je tvořen pracovní elektrodou ponořenou do analyzovaného vzorku a referenční elektrodou, která je spojena s analyzovaným vzorkem solným můstkem. Pro pracovní elektrodu se využívá velká škála elektrod a referenční elektrodou bývá nejčastěji elektroda argentschloridová. Měření je prováděno bez protékajícího elektrického proudu. Rozlišujeme potenciometrii přímou a nepřímou. Přímá potenciometrie slouží k měření pH roztoků, ke stanovení některých kovů a aniontů. Nepřímou potenciometrií se nazývá potenciometrická titrace. Tou můžeme objektivně zjistit bod ekvivalence u acidobazických a redoxních titrací. Určuje nám závislost potenciálu měrné elektrody na objemu odměrného roztoku přidaného ke vzorku.<sup>6</sup>

### 2.1.6 Coulometrie

Coulometrie je metoda, při níž dochází k elektrochemické reakci veškerého množství analytu na elektrodě. Elektrodové reakce probíhají se stoprocentním proudovým výtěžkem vztahující se na stanovovanou látku. V průběhu analýzy měříme prošlý náboj  $Q$ , který projde elektrodou. Ze stanoveného náboje můžeme vypočítat látkové množství  $n$  za pomoci Faradayova zákona. Coulometrie může být prováděna ve dvou režimech – za konstantního potenciálu (potenciostatická) či za konstantního proudu (coulometrická titrace). Při coulometrii za konstantního potenciálu se stanovovaná látka oxiduje nebo redukuje na měrné elektrodě, jejíž potenciál je udržován vhodným zařízením na konstantní hodnotě vzhledem k referenční elektrodě. Náboj potřebný k úplné reakci se měří coulometrem, který je zařazený do série s článkem. Při stanovování látky coulometrickou titrací se elektrolyza (generace) provádí za konstantního proudu. V praxi se využívají dva druhy coulometrických titrací - primární a sekundární. Při primární coulometrické titraci reaguje látka elektrochemicky přímo na jedné z elektrod. Tímto způsobem lze stanovit



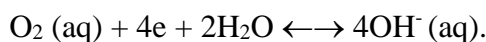
např. kyseliny. Tento typ titrace ovšem není častý. Při sekundární coulometrické titraci reaguje stanovovaná látka s činidlem vzniklým generací na jedné z elektrod z vhodného základního elektrolytu. Coulometrické titrace mají oproti klasickým velké výhody, kterými jsou: objem roztoku se během titrace nemění, činidla není potřeba standardizovat, lze změřit čas přesněji než objem, titrace mohou být snadno zautomatizovány a lze dosáhnout nižších mezí detekce. Nevýhodou coulometrických titrací je nákladné a složité zařízení.<sup>7,8</sup>

### 2.1.7 Elektrogravimetrie

Elektrogravimetrie je stejně jako coulometrie metoda, při níž dochází v důsledku úplné elektrolyzy na pracovní elektrodě ke kvantitativní přeměně analytu. Tyto metody lze považovat za absolutní a nevyžadují kalibraci. U elektrogravimetrie je analyt stanovován z hmotnosti látky vyloučené na inertní (platinové) pracovní elektrodě. Pracovní elektrody se používají velkoplošné. Elektrolytické vyloučení je možno provést galvanostaticky, či potenciostaticky. Elektrogravimetrie se používá ke stanovení kovů tvořících pevně držící povlaky na katodě (např. mědi, stříbra, niklu) a na anodě i olova ve formě oxidu olovičitého. Při vysoké hodnotě potenciálu dochází k vyloučení všech kovů. Snižováním vylučovacího potenciálu docílíme toho, že můžeme oddělit i jeden kov ze směsi iontů. Pro vyloučení 99,99% stanovované látky je nutno elektrolyzovat tak dlouho, dokud procházející proud neklesne o 4 řády oproti počáteční hodnotě. Elektrolyzu za konstantního potenciálu lze využít k separaci kovů, ale jejich standardní potenciály se musí lišit alespoň o 0,4V.<sup>6,9</sup>

### 2.1.8 Amperometrie

Amperometrie je metoda, při níž je stanoven analyt z velikosti proudu, který prochází měrnou elektrodou při konstantním potenciálu. Ten je vložen mezi dvě elektrody, musí být vyšší než půlvlnný potenciál a poté měříme odpovídající limitní difúzní proud stanovovaného analytu. Amperometrie slouží např. k měření obsahu rozpuštěného kyslíku, při kterém se používá Clarkův senzor. V Clarkově senzoru jsou 2 elektrody (měrná a referentní), které jsou od vnějšího prostředí odděleny polopropustnou membránou. Tu může difundovat pouze kyslík. Když je přítomen kyslík, probíhá na katodě reakce:



Velikost protékajícího proudu mezi elektrodami závisí na koncentraci kyslíku v měřeném roztoku a na rychlosti difúze kyslíku ke katodě.<sup>1</sup>

### 2.1.9 Voltametrické metody

Voltametrické metody jsou skupinou metod, při níž je měřena závislost protékajícího elektrického proudu na vloženém potenciálu. Tuto závislost lze měřit buďto v ustáleném stavu, nebo za nestacionárních podmínek. Závislost nám charakterizuje voltametrická, polarografická nebo také polarizační křivka.

Pro voltametrické měření se používá elektrochemický článek – tzv. voltametrická cela. Ta obsahuje pracovní elektrodu (tvořena z tuhých materiálů) a referentní elektrodu (nejčastěji argentschloridová, kalomelová či merkurosulfátová). Toto zapojení se nazývá dvuelektrodové. Existuje i zapojení tříelektrodové, kde mimo výše zmíněných elektrod se nachází ještě pomocná elektroda, která bývá vyrobena z inertního materiálu (Pt, C). Dnes se měří prakticky výhradně v tříelektrodovém systému.

Transport elektroaktivní látky je k povrchu elektrody zprostředkován třemi ději. Těmi jsou migrace, konvekce a difúze. Migraci způsobuje elektrické pole mezi elektrodami, které působí na nabitě částice. Konvekcí rozumíme tok částic vyvolaných mícháním či teplotními rozdíly a difúze je řízena koncentračním spádem v těsné blízkosti elektrody. Celkový elektrický proud odpovídá součtu migračního, konvektivního a difúzního proudu.<sup>1</sup>

Voltametrické techniky jsou vhodné nejen k analýze kovových iontů, ale lze jimi prozkoumávat široké spektrum organických látek a biologických makromolekul a to ve velmi nízkých koncentracích ( $10^{-8}$  až  $10^{-9}$  mol/l). Vyjma elektroaktivních látek je možné voltametricky studovat i povrchově aktivní látky (tenzidy), které se neoxidují ani neredukují na pracovní elektrodě. Tyto látky se za daného potenciálu adsorbují do mezifází elektroda – roztok, což se projevuje výraznou změnou kapacity elektrické dvojvrstvy. Adsorpce a desorpce tenzidu se tak projeví na voltamogramu ostrým proudovým maximem. Povrchově aktivní látky jsou velmi obtížně stanovitelnou skupinu analytů.

V životním prostředí jsou tenzidy považovány za velice nebezpečné látky. Jedním z hlavních parametrů, které popisují povrchově aktivní látky je tzv. kritická micelární koncentrace. Jedná se o koncentraci, při níž dochází k samovolnému formování micel povrchově aktivní látky. Kritická micelární koncentrace neodpovídá přesné hodnotě koncentrace, ale jde o poměrně úzké koncentrační rozmezí závislé na prostředí (rozpuštědle, přítomnosti dalších látek, zejména iontů) a teplotě.<sup>10</sup>

### 2.1.10 Polarografie

Roku 1922 objevil polarografii český akademik Jaroslav Heyrovský. V roce 1924 sestrojil se svým japonským žákem M. Shikatou polarograf – přístroj, který automaticky zaznamenává křivky závislosti proudu na napětí při elektrolýze roztoku vzorku. V roce 1959, tedy 37 let po vynálezu, obdržel Jaroslav Heyrovský, jakožto první Čech, Nobelovu cenu za chemii.<sup>11</sup>

Polarografie podobně jako voltametrie shrnuje skupinu metod, při níž se sleduje závislost procházejícího elektrického proudu na potenciálu. Rozdíl mezi těmito dvěma metodami je v pracovní elektrodě, kdy u polarografie je využívána rtuťová kapková elektroda. Rychlost, jakou rtuť vytéká z kapiláry je dána vnitřním průměrem kapiláry a její délkou. Tato elektroda má oproti ostatním několik výhod. Těmi jsou např. pravidelné odkapávání čisté rtuti, která vytváří v roztoku nový povrch, který není téměř ovlivněn předchozí polarizací, elektroda nepodléhá jevům pasivace a otrav, jako tuhé elektrody u voltametrie a lze ji pro své nepatrné rozměry používat i ve velmi malých objemech, což má obrovský význam v mikroanalýze. Rtuť však představuje velký ekologický problém. Je to toxický kovový prvek a tudíž vypuštění rtuti do životního prostředí představuje vážné riziko. Dokáže kontaminovat půdu a vodu i na tisíce kilometrů daleko od místa znečištění.<sup>6</sup>

Podle průběhu nárůstu napětí vkládaného na elektrody a na způsobu odečítání elektrického proudu protékajícího mezi nimi existuje řada druhů provedení polarografické analýzy. Variantami jsou stejnosměrná (normální) polarografie, vzorkované polarografie, normální a diferenční pulzní polarografie. Při normální polarografii narůstá vložené napětí na pracovní elektrodě lineárně v čase. Zaznamená-li změnu povrch rtuťové kapky v průběhu analýzy, projevuje se na celkové velikosti registrovaného elektrického proudu i kapacitní proud, který je spojený s tvorbou elektrické dvojvrstvy u stále se zvětšujícího

povrchu rtuťové kapky. Jeho absolutní hodnota je nejvyšší na počátku růstu kapky. Jednoduchou úpravou zvyšující mez detekce je zaznamenání velikosti protékajícího proudu těsně před ukápnutím kapky. V tomto případě se jedná o vzorkovou polarografii, tzv. tast polarography. Dalším snížením detekčního limitu dosáhneme použitím pulzních technik. Jedná se o normální pulzní polarografii a diferenční pulzní polarografii. Při normální pulzní polarografii je na elektrodu pokaždé těsně před odkápnutím kapky rtuti vložen napěťový puls a hodnota proudu je odečítána před koncem pulsu. Na každou kapku je vložen jeden puls. Velikosti pulsů se během měření navyšuje. Při diferenční pulzní polarografii se vkládá na elektrodu lineárně vzrůstající napětí s vloženými pravoúhlými pulsy. Pulsy jsou opět vkládány těsně před odkápnutím rtuťové kapky. Proud je vkládán těsně před koncem pulsu a těsně před vložením pulsu a následně je odečten. Důsledkem diferenčního uspořádání je změněný tvar polarizační křivky, kde se místo jednotlivých vln objevují píky, jejichž maximum odpovídá přibližně hodnotě půlvlnného potenciálu. Mez detekce je u pulsních technik snížena zhruba o 2 až 3 řády na hodnotu  $10^{-7}$  až  $10^{-8}$  mol/l, zatímco při stejnosměrné polarografii se mez detekce pohybuje v řádech  $10^{-5}$  mol/l.

Analýzu lze v jednom roztoku opakovat několikrát díky malé velikosti protékajícího proudu a tím i zanedbatelným úbytkem depolarizátoru jeho elektrolýzou na elektrodě. Tato analýza je výhodná při kvantitativním stanovování, kdy se poměrně často používá kalibrační metoda standardního přídatku takovým způsobem, že se po proměření polarizační křivky vzorku přidá do roztoku v nádobce menší množství standardu o známé koncentraci. Po promíchání se analýza může opakovat.<sup>1</sup>

### 2.1.11 Elektroimpedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je metoda, při níž se na měrnou elektrodu vloží neměnný potenciál se střídavým napětím o určité amplitudě, která bývá v rozsahu 5 – 10mV. Měříme zde střídavou složku proudové odezvy. Potenciál si buďto zvolíme, nebo měříme při potenciálu nezátíženého obvodu, což znamená vlastní potenciál proudově nezapojené elektrody. Frekvence střídavého napětí se při měření mění s časem. Nejčastěji ji měříme od vyšších frekvencí k nižším, protože u některých systémů je omezena stabilita. Obvykle používáme potenciostat v tříelektrodevém zapojení. Frekvenci můžeme vkládat buďto postupně – single-sine technika, nebo lze vložit více frekvencí

najednou (typicky 5 nebo 15) – multi-sine technika. U single-sine techniky dosáhneme vyšší kvality naměřených dat, můžeme s ní měřit při vyšších frekvencích, ale nevýhodou u single-sine techniky je nízká rychlost při měřeních nízkých frekvencí. Oproti tomu je multi-sine technika rychlá. Díky její vyšší rychlosti lze měřit i méně stabilní systémy. Frekvenční rozsah multi-sine techniky je v závislosti na počtu najednou vkládaných frekvencí shora omezen hodnotami 3 kHz až 300 Hz. Pro odseparování jednotlivých signálů používáme Fourierovu transformaci.

Elektroimpedanční spektroskopie se využívá především ke kvalitativnímu popisu elektrochemického chování systému. Často je EIS kombinována s jinými technikami. Malou excitací způsobíme pouze malá „podráždění“ studovaného systému, což zredukuje chyby způsobené měřicí technikou. Metodou lze měřit v roztocích i o nízké vodivosti, jelikož tato metoda nezahrnuje změnu potenciálu v průběhu měření.

Impedance je fyzikální veličinou, která se vyjadřuje komplexním číslem a tudíž se skládá z reálné a imaginární složky. Podle Ohmova zákona měříme odpor systému, avšak protože je použito střídavé napětí, tak je odpor systému frekvenčně závislý a označujeme jej impedance. Při interpretaci naměřeného spektra je hledán ekvivalentní obvod, který popisuje chování systému. Naměřená data následovně proložíme křivkou popsanou rovnicí. Výsledný obvod by měl obsahovat co nejméně prvků. Ekvivalentní obvod se skládá ze sériových a paralelních kombinací elementů. Některé elementy je možno ztotožnit s reálnými prvky, některé jsou však pouze specifické. U reálných prvků mluvíme o kondenzátoru, cívce a rezistoru.

Tato metoda je využívána při kontrole baterií a polovodičů, při zkoumání vlastností tenkých filmů, dále je používána při monitoringu koroze a ochrany před ní za pomoci povlaků. Taktéž je možno ji využít při návrhu a vývoji senzorových systémů.<sup>12</sup>

## **2.2 Vodivé polymery**

Polymery jsou obecně známy jako elektrické izolanty (nevedou elektrický proud). Vědci ale objevili, že lze vyrobit i vodivé polymery. Fyzik jménem Alan N. Heeger a dva chemikové Alan G. MacDiarmid s Hideki Širakawou obdrželi v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii, za jejich objev a rozvoj vodivých polymerů.<sup>13</sup>

Vodivé polymery jsou materiály elektricky vodivé, snadno zpracovatelné a mají několikanásobně menší hmotnost než kovy. Pro jejich dobré vlastnosti se využívají v elektrotechnickém i strojírenském průmyslu (např. pro elektrovodivé povlaky plastových součástí, jako jsou ozubená kola, třecí elementy apod.).<sup>14</sup>

Funkční vlastnosti polymerních materiálů lze rozšířit přípravou kompozitů, tzn. polymerů, které obsahují nejrůznější druhy plniv. U kompozitů obsahujících saze nebo práškový grafit se podařilo výrazně navýšit elektrickou vodivost. Tyto materiály se využívají např. pro výrobu plastových kanystrů na benzin – vodivý kompozit odvádí elektrostatický náboj, a proto nedochází ke vznícení těkavých par.<sup>15</sup>

Elektrochemicky aktivní polymery mohou být rozděleny do několika kategorií podle způsobu šíření. Dvě hlavní kategorie jsou elektronové vodivé polymery a protonové (iontové) vodivé polymery. My se zaměříme na elektronové vodivé polymery.

Elektronově vodivé polymery můžeme rozlišovat na dvě hlavní třídy. Závisí na způsobu transportu elektronů. Máme buď redoxní polymery nebo vnitřně vodivé polymery. Uvedeme si několik typických široce studovaných polymerů a také několik nových a zajímavých zástupců této třídy materiálů. Redoxní polymery obsahují elektrostaticky a prostorově lokalizované oxidačně-redukční oblasti, které mohou být oxidovány nebo redukovány. Elektrony jsou transportovány výměnou elektronů mezi sousedními oxidačně-redukčními místy. Mezi redoxní polymery řadíme např. polymery chinonu, polyvinyl pyridin, nebo například polystyren sulfonát, který se využívá v lékařství jako prášek proti hyperkalémii (zvýšený obsah draslíku v krvi).

Vedle redoxních polymerů existují i vnitřně vodivé (konjugované) polymery. Jedná se o takové materiály, u kterých se pravidelně střídají jednoduché a dvojné vazby (tzv. konjugované vazby  $(-CH=CH-CH=)$ ) v molekulární struktuře. Ty mohou vykazovat vysokou elektrickou vodivost. Dalším nezbytným předpokladem konjugovaných polymerů je přítomnost pohyblivých nosičů náboje, které zprostředkovávají transport po konjugovaném řetězci. Mezi nejznámější konjugované polymery patří např. polyacetylen, polyfenylen, polyanilin nebo polypyrrol.

Další druh vodivých polymerů můžeme nazvat kopolymery. Tyto polymery byly syntetizovány z monomerů. Kopolymery o kterých mluvíme byly připraveny ze dvou nebo více různých monomerů, které mohou být elektropolymerizovány odděleně. Obvyklým

postupem je smíchat monomery a provést elektropolymerizaci tohoto smíšeného systému. Je třeba uvést, že struktury kopolymerů nebyly dosud jednoznačně objasněny v mnoha případech.<sup>16</sup>

Nyní se budeme podrobněji zabývat nepoužívanějšími vodivými polymery – tzn. polyacetylenem, polyanilinem a polypyrrolem.

### 2.2.1 Polyacetylen

Strukturně nejjednodušším konjugovaným polymerem je polyacetylen. Když polyacetylenové filmy vystavíme účinku par jodu (tzv. dopování), vzroste elektrická vodivost filmu přibližně milionkrát a je srovnatelná s elektrickými parametry anorganických polovodičů. Podstatným rozdílem mezi dopováním anorganických a organických polovodičů je, že u anorganických látek dovedeme ovlivnit elektrické vlastnosti materiálu už při stopových koncentracích dopující látky. I přes to, že je elektrická vodivost vysoká, je u polyacetyleny velká nevýhoda a tou je jeho omezená stabilita. Proto získaly pozornost místo polyacetyleny jiné mnohem stabilnější vodivé polymery a těmi jsou polypyrrol a polyanilin.<sup>13</sup>

### 2.2.2 Polypyrrol

Významné období ve výrobě polypyrrolu nastalo po roce 1979, kdy Diaz a spol. publikovali elektrochemický způsob přípravy polypyrrolu. V roce 1982 byly vydávány publikační práce, které popisovaly elektrochemickou syntézu polypyrrolu ve vodných roztocích. Mechanismus této elektrochemické polymerace však není dosud zcela objasněný. Pro přípravu většího množství polypyrrolu je však výhodnější jeho chemická polymerace, nikoliv elektrochemická. Při chemické přípravě je možné využít velkou řadu oxidačních činidel – peroxodisíran amonný, peroxid vodíku či různé druhy solí, které obsahují ionty přechodných kovů, např. ionty železité, měďnaté, chromové či manganisté. V praxi se využívá převážně chlorid železitý, díky kterému je vyšší měrná vodivost připraveného polypyrrolu.<sup>13</sup>

### 2.2.3 Polyanilin

Polyanilin je druhým nejkoumanějším vodivým polymerem po polypyrrolu. Od 19. století je známý také pod názvem anilínová čern, kdy vznikl po oxidaci anilinu. Německý chemik Unverdorben v roce 1826 získal anilin jako produkt pyrolytické destilace indiga. V roce 1840 pan Fritzsche popsal zelené oxidační produkty anilinu, které bychom dnes nazvali polyanilinem. Téměř po dvaceti letech britský profesor chemie Letheby provedl při toxikologické identifikaci anilinu elektrochemickou oxidaci, která vedla ke vzniku modrého zbarvení, které je typické pro polyanilinovou bázi.<sup>13</sup>

Polyanilinové řetězce jsou tvořeny ze stovek až tisíců anilinových jednotek. Jeho výhodami jsou stabilita, nízká cena, různé formy a možnost modifikace elektrických vlastností pomocí dopování. Konduktivita polyanilinu je známa již od 60. let. Pohybuje v řádu jednotek  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a je srovnatelná s vodivostí běžných polovodičů. Nevěnovalo se jí však zvýšené pozornosti, protože byla známa již řada jiných materiálů, které vedly elektrický proud. Zájem o vodivé polymery vzrostl až ke konci sedmdesátých let 20. století, kdy byla publikována práce o polyacetyleny laureáty Nobelovy ceny za chemii.<sup>15</sup>

Polyanilin existuje ve 3 oxidačních formách. Ty se odlišují zbarvením, vodivostí a stabilitou. Nazývají se leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin. Pernigranilin je plně oxidovaná forma a má fialové zbarvení. Leukoemeraldin je plně redukováná forma a je bezbarvá. Obě tyto formy mají nízkou vodivost. Nejvíce využívanou formou je emeraldin. Jeho název pochází z anglického slova emerald, což v českém jazyce znamená smaragd. Smaragdově zelená barva vzniká protonací modrého emeraldinu. Vodivost emeraldinu se pohybuje okolo  $5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , což je o dost více než běžné polymery, které mívají vodivost menší než  $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ale je nižší než vodivost kovů, která se pohybuje okolo hodnoty  $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Polyanilin se využívá v biosenzorech, kondenzátorech, nabíjecích bateriích, LED diodách, solárních článcích nebo např. ve strojírenství využívaném v potravinovém průmyslu.<sup>17</sup>



## 3 Praktická část

Cílem praktické části této bakalářské práce je sestavit celu, která umožní vytvořit cyklickou voltametrií polymerní vrstvu polyanilinu (u platinové elektrody též polypyrrolu) na různých druzích pracovních elektrod. Dále se budu snažit vytvořit rovnoměrnou velkoplošnou polymerní vrstvu na platinovém plíšku a pokusím se ji sloupnout z podkladu bez poškození. V posledním oddílu praktické části se budu věnovat zkoumání elektrických vlastností polyanilinu pomocí impedanční spektroskopie.

### 3.1 Přístroje a chemikálie

#### 3.1.1 Přístroj k měření

K vlastnímu měření byl používán potenciostat/galvanostat Metrohm PGStat 128, který jsem využila jak k měření cyklické voltametrie, tak k měření impedanční spektroskopie. Tento přístroj je plně ovládán přes počítač skrze program NOVA, který nabízí velkou škálu možností výběru metod a jejich parametrů. Součástí přístroje je polarografický/voltametrický stojan Metrohm 663 VA Stand s míchadlem, kde lze ručně nastavit rychlost míchání. Polarografický/voltametrický stojan obsahuje celu s tříelektrodovým zapojením a rtuťovou pracovní elektrodou.

Ovšem pro přípravu elektropolymerních povlaků je tento typ elektrody nevhodný, tudíž byla potřeba vytvořit improvizovanou elektrochemickou celu taktéž s tříelektrodovým zapojením (obrázek č. 2) s platinovou pracovní elektrodou. Ta byla připojena pomocí drátů s banánky z potenciostatu/galvanostatu na naše elektrody. Musela jsem si dávat pozor na připojování banánek na elektrody, jelikož konce některých elektrod byly částečně zoxidované (zčernalé), a tudíž poté dobře nevodily a v grafech se výsledky projevovaly tak, jak by neměly.



Obrázek č. 2: Elektrochemická cela s platinovou elektrodou

Jako pracovní elektrodu jsem využívala obvykle drátkové platinové elektrody. Ty se pro každé použití musely opatrně vyčistit. Nejprve jsem skalpelem ořízla vrstvičku vosku u drátku. Poté jsem na buničinu navlhčenou destilovanou vodou nasypala prášek oxidu hlinitého, který elektrodu opatrně vybrušoval. Po úplném vybroušení jsem na navlhčenou buničinu nasypala prášek uhličitanu vápenatého, který platinovou elektrodu vyleštil, aby na ní nebyly vrypy. Poté jsem k drátku nanasla menší množství parafínu, páječkou parafín zatavila a tím byl utěsněn platinový drátek. Tímto procesem byla platinová elektroda opět připravena pro další měření.

Jako druhou elektrodu, referentní, jsem používala elektrodu argentochloridovou, což je stříbrný drátek pokrytý vrstvou chloridu stříbrného v nasyceném roztoku chloridu draselného, který byl třeba po čase doplňovat. Třetí elektrodou byla pomocná elektroda tvořená z platinového plíšku, který byl zataven ve skleněné tyčince.

Další důležitou součástí elektrochemické cely je tenká kapilárka, pomocí které probubláváme roztok dusíkem, abychom odstranili kyslík z roztoku a tím zabránili jeho redukci na elektrodě místo stanovované látky. Bublínky dusíku zároveň promíchávají roztok a nahrazují tak funkci míchadla.

### 3.1.2 Používané chemikálie

Obsahem elektrochemické cely jsem téměř pro všechna měření při cyklické voltametii využívala 1% roztok anilinu v kyselině sírové (koncentrace 2 mol/dm<sup>3</sup>). Výjimkou při experimentálních pokusech byl roztok pyrrolu v chloristanu draselném (koncentrace 1 mol/dm<sup>3</sup>). Podmínkou získání proudové odezvy při voltametii je, že analyt musí být elektroaktivní látkou, tedy musí být schopen elektrochemické přeměny – oxidace nebo redukce na pracovní elektrodě v příslušných intervalech potenciálů a musí být rozpuštěn v roztoku tzv. základního elektrolytu.

Anilin je bezbarvá olejovitá kapalina, která na vzduchu velmi snadno oxiduje. Anilin, který zoxidoval, se barví na žlutou až hnědou barvu. Tato forma je pro moje experimentální měření nepřijatelná, a proto je nutné anilin před smícháním s kyselinou sírovou nejprve predestilovat.

Pyrrol je bezbarvá kapalina, která nepříjemně páchne, je ve vodě nerozpustná a je toxická. Pyrrol snadno podléhá oxidaci, čímž vznikají reaktivní radikály pyrrolu, jejichž polymerací vzniká černá vrstva polypyrrolu.

Jako pracovní elektrodu jsem zpočátku využívala drátkové platinové elektrody, dále jsem pracovala s velkoplochou platinovou elektrodou realizovanou platinovým plíškem, který jsem pomocí roztaveného parafínu přichytila jako dno nádoby a tím spoj mezi platinovým plíškem a nádobkou utěsnila, aby nedocházelo k úniku pracovního roztoku, a poté jsem nádobku ještě připevnila svorkami. Dále jsem využívala pracovní elektrodu utvořenou zlatou fólií, kterou jsem taktéž upevnila na dno nádoby a posledním typem pracovní elektrody jsem využila plíškovou zlatou elektrodu.

Při potřebě odstranit z roztoku v cele rozpuštěný kyslík jsem využívala probublávání dusíkem, který byl přiváděn hadičkou napojenou na dusíkovou tlakovou láhev. Před počátkem měření jsem redukčním ventilem nastavila požadovaný průtok plynu. V průběhu měření jsem kohoutkem v elektrochemické cele korigovala, aby byl dusík zaváděn do roztoku, nebo nad jeho povrch. Při odchodu z laboratoře jsem pokaždé dusíkovou tlakovou láhev uzavřela.

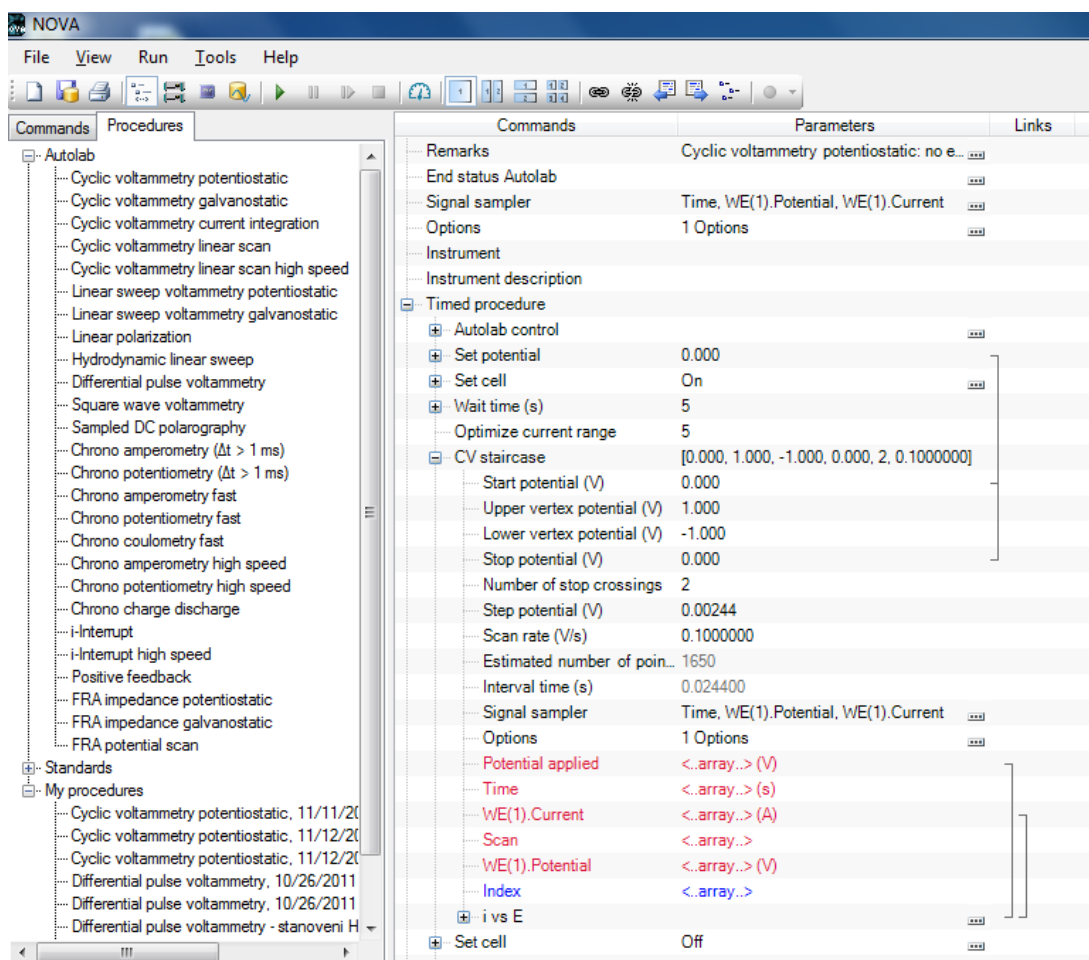
Jak už jsem zmiňovala, k čištění elektrod jsem používala oxid hlinitý pro vybroušení a uhličitan vápenatý pro vyleštění. Ne vždy to ovšem stačilo, například u platinového plíšku, který měl nerovný povrch, se šlo velmi obtížně dostat do různých

záhybů a vyčistit je od vzniklého polymerního filmu. Tudiž bylo nutné platinový plíšek přezíhnout v plameni a organické látky spálit.

### 3.1.3 Nastavení potenciostatu

Cela, ve které jsem připravovala polymerní film polyanilinu či polypyrrolu je pouze improvizovaná a tudíž se nelze pevně držet nastudovaných hodnot napětí z literatury. Mým úkolem tedy bylo zjistit experimentálně, za jakých parametrů se budou dané filmy připravovat nejlépe.

V nainstalovaném programu NOVA jsem si nastavila proces Cyclic voltammetry potentiostatic (cyklická voltametrie), kde jsem upravovala požadované hodnoty podle své potřeby. Na obrázku č. 3 lze vidět základní obrazovku s nastavením pro cyklickou voltametrii. Hodnoty na obrázku jsou pouze ilustrační.



Obrázek č. 3: Program NOVA

Mezi nejpoužívanější základní parametry, které jsem měnila téměř při každém měření, byly *Start potential (V)*, který udává napětí, ve kterém začíná proces měření. *Upper vertex potential (V)* určuje maximální horní hranici napětí a *Lower vertex potential (V)* udává nejmenší spodní hranici napětí při průběhu cyklické voltametrie. Hodnotu koncového napětí, při kterém se ukončí voltametrický cyklus určuje *Stop potential (V)*. *Number of stop crossings* udává počet cyklů, které následují za sebou. Čím více se nastaví opakujících se cyklů ve vhodném rozmezí napětí, tím vznikne silnější vrstva polymerního filmu. Hodnota, o kterou se napětí zvyšuje, vymezuje termín *Step potential (V)* a posledním parametrem, který jsem mohla měnit, byl parametr zvaný *Scan rate (V/s)*, který udává rychlost změny potenciálu a tudíž tím i rychlost celkového procesu cyklické voltametrie.

Počáteční experimenty byly zaměřeny zejména na hledání vhodných parametrů, seznámení se se vznikajícím filmem a se zakreslováním křivek v grafickém provedení. Posunem jednotlivých hranic napětí jsem viděla rozdílné rozsahy a poměry vznikajících křivek v grafu.

### 3.2 Cyklická voltametrie

Při cyklické voltametrii je mezi pracovní a referentní elektrodu vkládáno napětí rostoucí od počáteční hodnoty do koncové hodnoty a následně je napětí opět snižováno až do počáteční hodnoty. Jedná se o tzv. trojúhelníkový průběh. Měří se závislost proudu na vloženém napětí.

Záznam vzniklé křivky se nazývá cyklický voltamogram. Elektrolýza probíhá jen v úzké vrstvě u pracovní elektrody, a proto je možné prakticky získat neomezený počet voltametrických záznamů z jednoho roztoku.

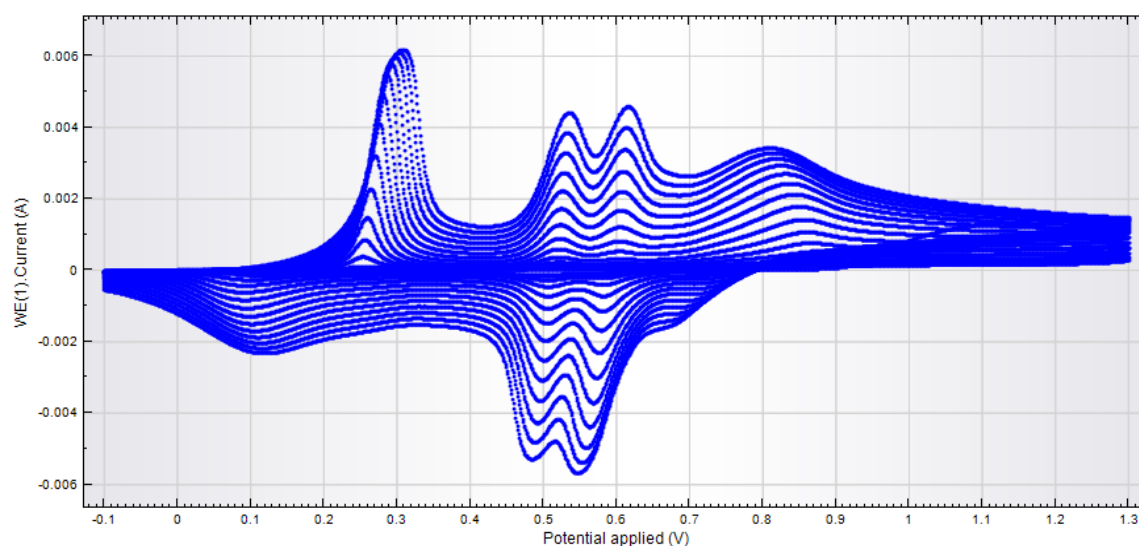
Z dostupné literatury je možno zjistit parametry, v jakém rozpětí napětí se film vytváří poměrně dobře. Tato hranice napětí je pro polyanilin přibližně od -0,1V do 1,3V, a proto jsem z tohoto daného rozpětí prvotně vycházela a poté ho jen lehce upravovala oběma směry. S přípravou polyanilinu jsem pracovala většinu času, ale pro jedno měření jsem využila směs  $\text{KClO}_4$  s pyrrolem a pokusila se vytvořit vrstvu polypyrrolu.

Hodnoty napětí se zadávají do políček ,*Lower vertex potential (V)*‘ (nižší hodnota) a ,*Upper vertex potential (V)*‘ (vyšší hodnota). Za parametr již výše zmíněný ,*Step potential (V)*‘ jsem dosadila hodnotu 0,001 V a za parametr ,*Scan rate (V/s)*‘ jsem nastavila hodnotu 0,05 V/s. Do počtu nastavených cyklů ,*Number of stop crossings*‘ je potřeba dosazovat sudá čísla, aby proces proběhl celý, v případě lichého čísla probíhá poslední cyklus pouze do půlky. Jako maximální počet cyklů jsem dosazovala 30 cyklů.

Podle počtu nastavených opakujících se cyklů byl vidět rozdíl v intenzitě vzniklého polymerního filmu. Během pár prvních cyklů na elektrodě nebylo vyloučeno nic, ale již po několika cyklech šlo pozorovat začínající vznikající vrstvičku polymerního filmu. Čím více cyklů jsem nechala proběhnout, tím silnější film vznikl.

### 3.2.1 Platinová elektroda

Na obrázku č. 4 je znázorněna křivka procesu cyklické voltametrie na platinové elektrodě. Hodnoty jsou nastaveny na minimální napětí -0,1V a maximální napětí 1,3V. Počet opakujících se cyklů je nastaven na 30.



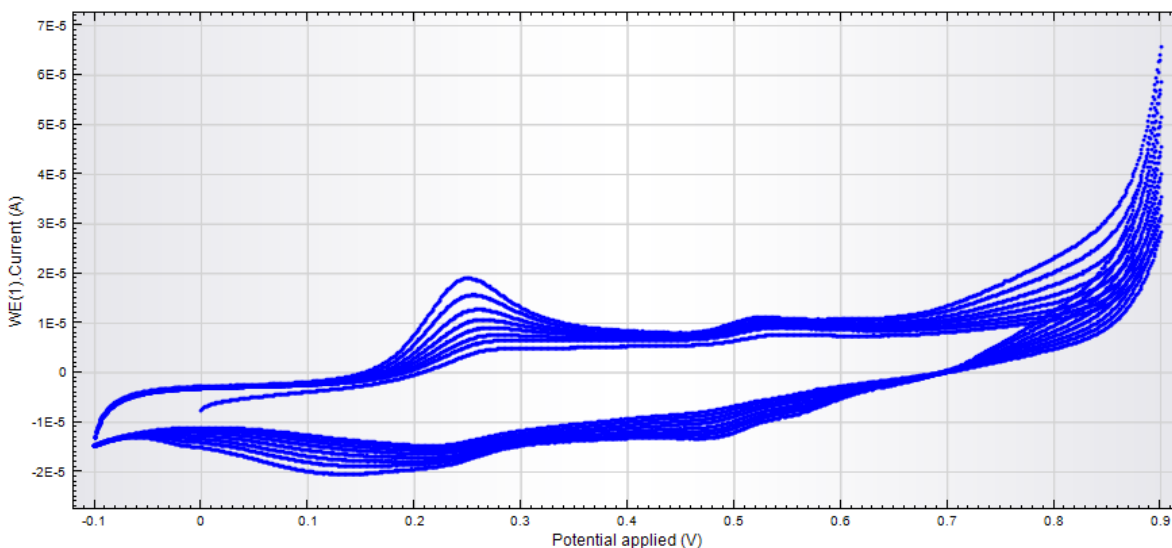
Obrázek č. 4: Voltametrický záznam přípravy polyanilinového filmu na Pt drátkové elektrodě

Vrchní píky znázorňují oxidační procesy a spodní píky znázorňují redukční reakce v procesu polymerace. Na ose x je mnou zvolené rozpětí napětí, ve kterém jsem se

pohybovala, a na ose y lze nalézt proud, při kterém vznikal polymerní film. U každého cyklu se měnila hodnota proudu. Při úplném začátku byl proud v oxidačních reakcích nejnižší, zatímco při redukčních reakcích byl nejvyšší. S dalšími přicházejícími cykly šly vrchní píky do stále vyšších hodnot a spodní píky do stále nižších. Tyto změny byly způsobeny tím, že s každým dalším cyklem rostla mocnost polyanilinového filmu, což bylo po pár cyklech patrné zrakem, když narůstala vrstva vznikajícího filmu. Větší množství polyanilinu pak vyměňovalo větší množství elektronů, což se projevilo postupným nárůstem protékajících proudů.

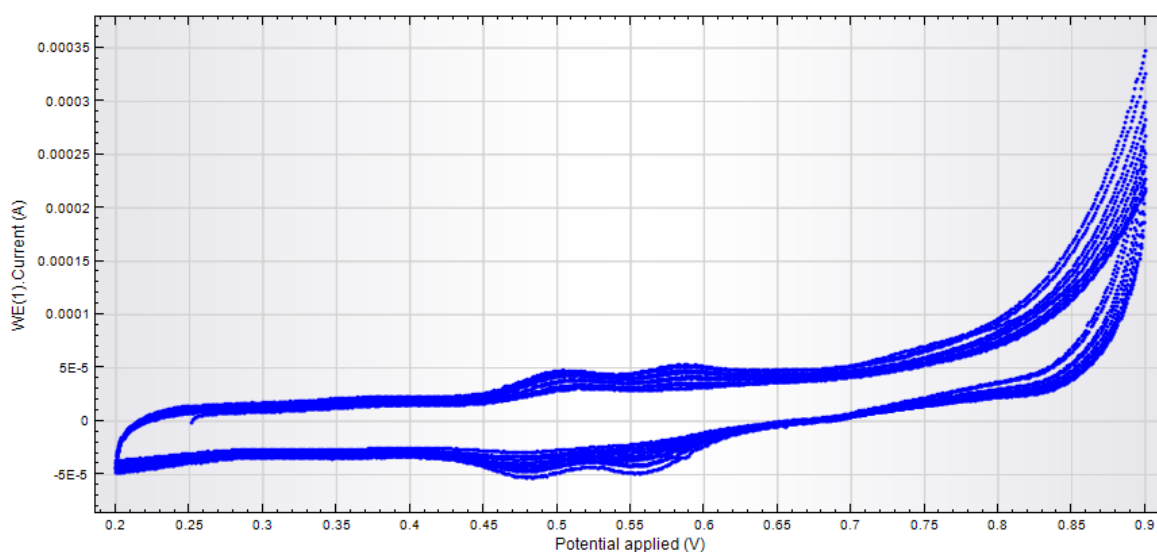
Při dalším experimentu jsem oproti předchozímu nastavení změnila vrchní hodnotu napětí. Hodnotu 1,3V jsem snížila o 0,4 V, tudíž na hodnotu 0,9V. Spodní hranice napětí zůstala stále na -0,1V.

Na obrázku č. 5 je již vidět patrná změna v průběhu grafu, oproti předchozímu obrázku č. 4. Při těchto parametrech se na platinové elektrodě nevytloučil téměř žádný film, tudíž bylo ověřeno, že vrchní hranice napětí pro vytvoření polyanilinového filmu musí být minimálně vyšší než je hodnota 0,9V. Rozdíl lze vidět i v hodnotách protékajícího proudu, kdy proud prudce poklesl do řádů  $10^{-5}$ A. Takto nízká hodnota proudu není vhodná pro přípravu polymerního filmu.



Obrázek č. 5: Voltametrický záznam přípravy polyanilinového filmu na Pt drátkové elektrodě 2

Dále jsem se snažila přijít na to, při jakém rozpětí hodnot napětí začíná docházet ke vzniku polymerní vrstvy. Minimální hranicí pro horní mez napětí jsem z předchozího měření zjistila, že se pohybuje okolo hodnoty 0,9V, avšak při snížení horní meze na hodnotu 0,85V se již žádný film nevytvořil. Proto jsem použila horní mez 0,9V a hledala správnou spodní hranici. Po několika změnách hodnot jsem přišla na to, že první vznik slabě zelené vrstvy polyanilinu přichází v dolní hodnotě 0,2V. Toto rozmezí znázorňuje obrázek č. 6.



Obrázek č. 6: Voltametrický záznam přípravy polyanilinového filmu na Pt drátkové elektrodě 3

### 3.2.2 Zlatá folie

Další pracovní elektrodu pro cyklickou voltametrii jsem využila zlatou folii, která se využívá jako izotermická folie nejčastěji při první pomoci, při úrazech, při popáleninách nebo ji lze najít například ve výbavě turistů a horolezců. Z jedné strany je folie postříbřená, z druhé pozlacená. Pomocí folie se pokusím vytvořit větší plochu filmu, která by se na folii dala přenést jinam k dalším experimentům. Pro měření folii přehnu a připnu banánek tak, aby se dotýkal z obou stran zlaté vrstvy (obrázek č. 7).





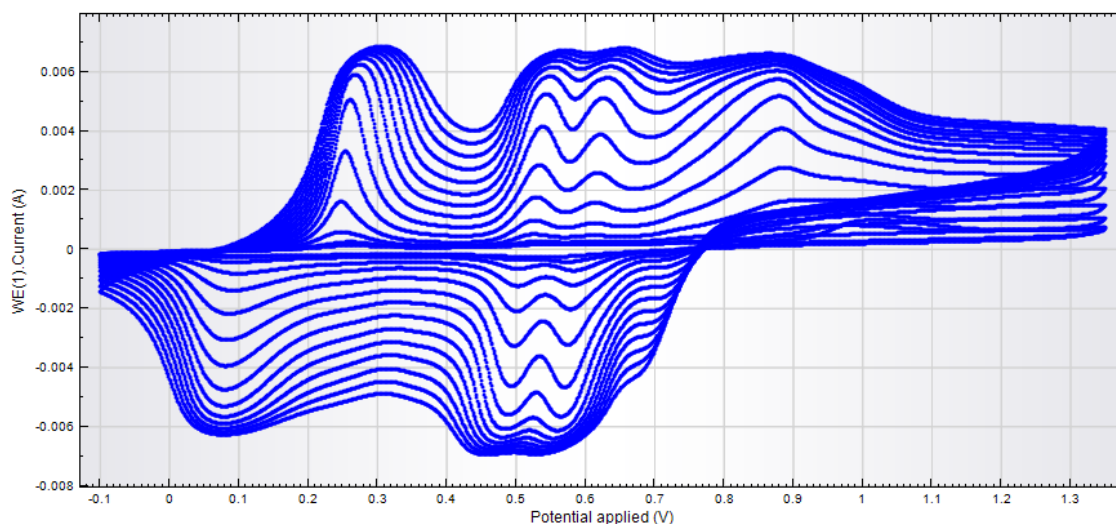
Obrázek č. 7: Elektrochemická cela se zlatou folií

Po vyzkoušení různého rozmezí hranic napětí se mi bohužel nepodařilo vytvořit žádný polymerní film, ani jeho náznak. Při měření vycházely velmi nízké proudy. Pokus jsem zkusila s i bez probublání dusíkem, ten ale na výsledek neměl žádný vliv. Příčinou může být to, že je vrstva zlata na folii velmi tenká a díky tomu má vysoký odpor a velmi špatně vede proud, nebo se vůbec nemusí jednat o zlato.

### 3.2.3 Zlaté elektrody

Po předchozím pokusu se zlatou folií jsem se pokusila vyzkoušet cyklickou voltametrii se zlatými elektrodami, zdali se mi podaří vytvořit polymerní vrstvu alespoň na nich, kde je jisté, že jsou elektrody vytvořeny ze zlata. V tomto případě jsem byla úspěšnější a dokázala jsem vytvořit vrstvu polyanilinu.

Na obrázku č. 8 lze vidět průběh cyklické voltametrie na zlaté elektrodě. Minimální napětí bylo nastaveno na hodnotu -0,1V a maximální napětí na hodnotu 1,35V.



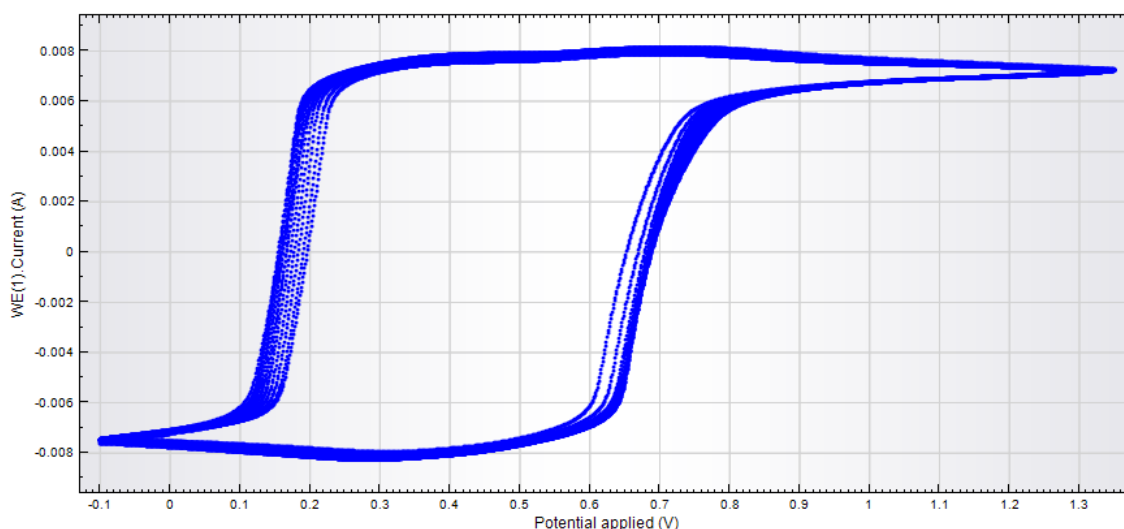
Obrázek č. 8: Voltametrický záznam přípravy polyanilinového filmu na Pt drátkové elektrodě 4

### 3.2.4 Platinový plíšek

Jako poslední druh pracovní elektrody jsem využila platinový plíšek. Připojení plíšku bylo totožné jako u zlaté folie (obrázek č. 7), ale bylo obtížnější ho utěsnit, díky svému nerovnému povrchu a drobným záhybům. Proto jsem ho ke skleněné cele za pomoci páječky přitěsnila parafinem.

Z předchozích pokusů na platinové elektrodě jsem zjistila hranici napětí, při kterém začíná vznikat polyanilinový film a ta jest od 0,2V do 0,9V. Rozhodla jsem se toto rozmezí ověřit i na platinovém plíšku. Po procesu cyklické voltametrie vzniklo v záhybech plíšku malé množství zeleného povrchu, čímž se potvrdilo správné rozpětí napětí pro začátek vzniku polyanilinové vrstvy.

Poté jsem začala vytvářet na plíšku co nejsilnější vrstvu polyanilinu, a proto jsem nechala proběhnout proces dvanáctkrát za sebou. Výslednou křivku po provedení dvanácti opakujících se procesů vyobrazuje obrázek č. 9. Jako minimální napětí je stanovena hodnota -0,1V a jako maximální napětí hodnota 1,35V.

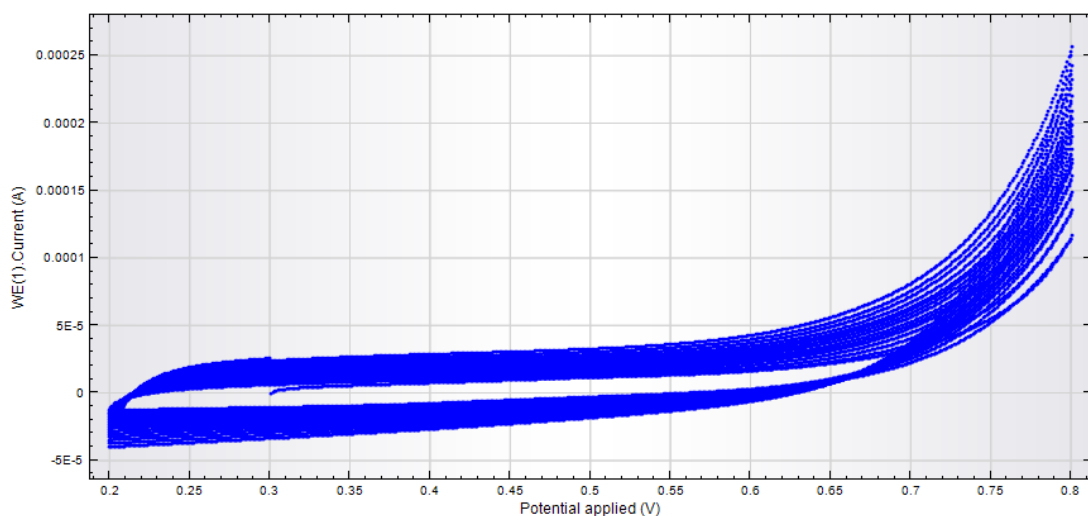


Obrázek č. 9: Voltametrický záznam přípravy polyanilinového filmu na Pt drátkové elektrodě 5

Na plíšku vznikla polyanilinová vrstva v gelovité formě. Cílem bylo nechat vrstvu uschnout a pak se pokusit ji sloupnout, aniž bych poničila její strukturu.

### 3.2.5 Vznik polypyrrolu na platinové elektrodě

Posledním pokusem cyklické voltametrie jsem se pokusila vytvořit vrstvu polypyrrolu. Ten je oproti polyanilinu výrazně mechanicky odolnější a mohl by jít lépe sejmut. Připravila jsem asi 1% roztok pyrrolu v nasyceném roztoku chloristanu draselného a nechala jej probublat dusíkem. Při zadaném rozpětí napětí 0,2-0,8V mi vznikl na platinové elektrodě černý film polypyrrolu. Průběh grafu při vzniku polypyrrolu můžeme vidět na obrázku č. 10. Abych zjistila, při jakém rozpětí začíná probíhat polymerace, jsem začala pohybovat hranicemi napětí. Při zmenšení rozpětí na 0,25-0,75V se mi již na elektrodě žádný polymerní film nevytvořil. Proto jsem začala zadávat hodnoty v řádech tisícín. Zjistila jsem, že při hodnotách 0,225-0,775V se začíná lehce vylučovat černý povrch polypyrrolu na pracovní elektrodě, tudíž je toto rozpětí vhodné pro začínající polymeraci pyrrolu.



Obrázek č. 10: Voltametrický záznam přípravy polypyrrolového filmu na Pt drátkové elektrodě

### 3.3 Impedanční spektroskopie

Zkoumání elektrických vlastností na rozhraní elektroda – elektrolyt impedanční spektroskopii lze provádět za různých podmínek. Zejména se jedná o napětí, frekvenci a druh roztoku včetně jeho koncentrace, který se nachází v elektrochemické cele. Rozpětí frekvence jsem během měření neměnila a ponechala ho na hodnotě od 0,1Hz do 100 000Hz. Před začátkem měření jsem na elektrodu vložila napětí a následně jsem měřila proudovou odezvu, kde je podle Ohmova zákona změřen odpor systému. Jelikož je však použito střídavé napětí, tak je odpor systému frekvenčně závislý a označuje se jako impedance. Ta se vyjadřuje pomocí komplexních čísel a má tedy dvě složky, reálnou a imaginární část, které jsou závislé na frekvenci.

Existuje několik typů komplementárních zobrazení kvůli potřebě zobrazit závislost tří veličin zároveň (frekvence, fázový posun, absolutní hodnota impedance) z nichž každé zdůrazňuje jiný rys systému. Mezi nejpoužívanější patří tzv. Nyquistův graf a Bodeův graf. U Nyquistova grafu vynášíme imaginární složku impedance (osa y) proti její reálné složce (osa x). Graf tedy neobsahuje proměnnou – frekvenci. U Bodeova grafu je vynášena absolutní hodnota impedance proti frekvenci, nebo se vynáší fázový posun proti frekvenci.

V naměřených impedančních spektrech jsem používala Nyquistovy grafy. V těch jsem sledovala následující rysy: půlkruh, který odpovídá přenosu náboje; následující minimum a vzrůstající křivku, která odpovídá difúzi iontů.

Posuny kruhu po ose x způsobují změny vodivosti roztoku. Velikost půlkruhu mění odpor k přenosu náboje. Změna kapacity se projevuje změnou rozložení bodů na půlkruhu. Při příliš malé kapacitě filmu chybí první část půlkruhu, při velké kapacitě se všechny body nacházejí v první části a chybí druhá část půlkruhu.

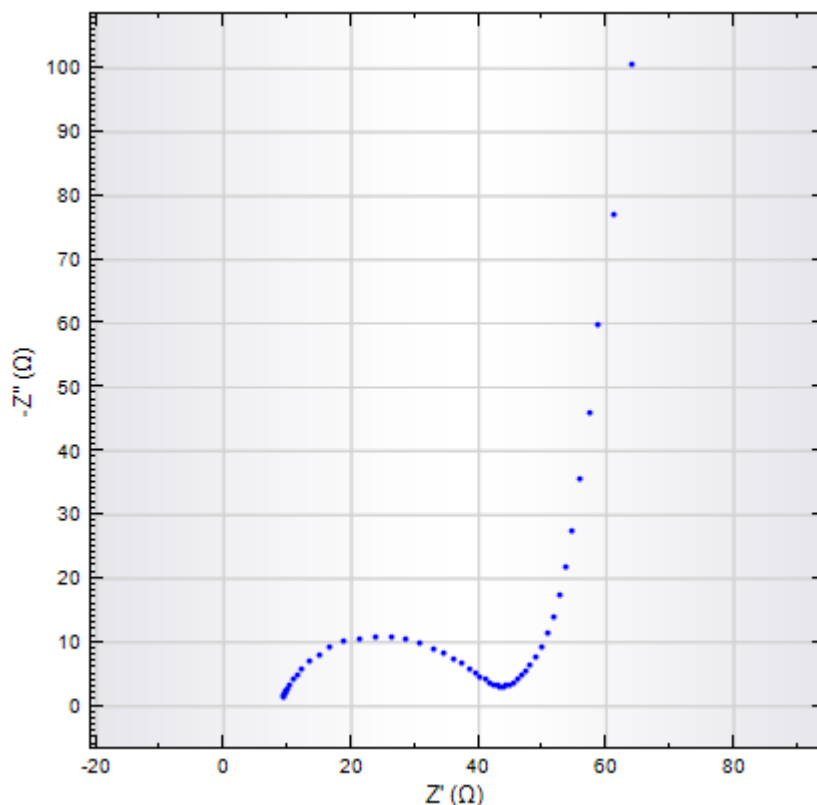
Polyanilin se ve vyšších frekvencích chová spíše jako vodič, zatímco v nižších frekvencích spíše jako izolant. V grafickém zobrazení se vysoké frekvence nacházejí v levé části grafu a nízké frekvence v části pravé. Toto tvrzení lze dokázat z křivky grafu, kdy se v pravé části grafu nachází nepravidelná, ostře stoupající hodnota odporu imaginární i reálné složky impedance.

Pro výzkum vlastností připravených polymerních filmů pomocí impedanční spektroskopie je nutno nechat ustálit pracovní elektrody, které jsou pokryty polymerním filmem. Ty jsem ponořila do zkumavky s destilovanou vodou a nechala je po dobu přibližně jednoho týdne při pokojové teplotě stabilizovat a zbavit se reaktivních meziproduktů vznikajících při polymerizaci.

Pro měření jsem z pracovních elektrod využila pouze platinové elektrody potažené polymerní vrstvou polyanilinu. U každé předpřipravené elektrody jsem nechala proběhnout proces nejdříve při napětí 0V a poté při napětí 1V. Jako roztok do elektrochemické cely jsem připravila roztok síranu sodného, u kterého je pozorována nejmenší odezva na změnu koncentrace. Měření jsem prováděla výhradně za přítomnosti kyslíku (ten by neměl výrazně ovlivňovat měření, neměří se při probíhající elektrodové reakci).

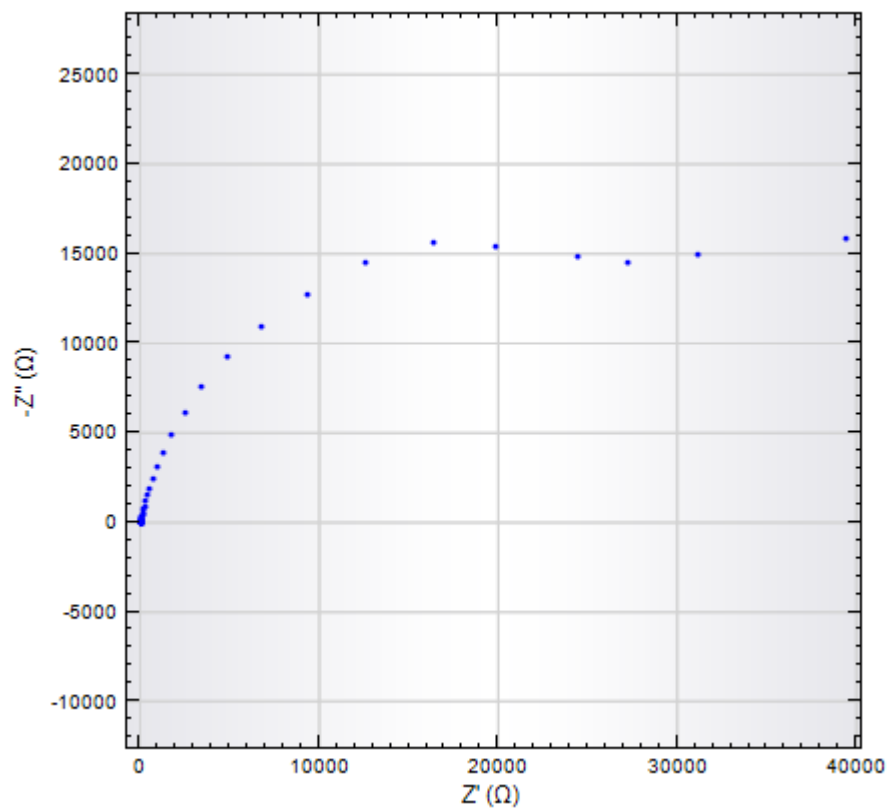
Poté jsem je mohla začít využívat k prozkoumávání filmu impedanční spektroskopii. K tomu stejně jako u cyklické voltametrie posloužil přístroj Metrohm PGStat 128 a počítačový program NOVA, ve kterém jsem nastavila proces zvaný FRA impedance potentiostatic.

Na obrázku č. 11 lze vidět grafický průběh impedanční spektroskopie při napětí 0V. Je zde vidět vzniklý pravidelný půlkruh, který svým tvarem naznačuje, že se polyanilinový film choval jako vodič. Jak již bylo řečeno, strmý nárůst křivky v pravé části grafu naznačuje, že při nízkých frekvencích se polyanilin chová jako izolant, což dokazuje vysoký nárůst odporu.



Obrázek č. 11: Impedanční spektroskopie ( $U = 0V$ )

Velmi rozdílná změna proběhla, když jsem napětí navýšila na hodnotu 1V. Jak lze vidět na obrázku č. 12, změnou napětí vznikl rozdílný tvar křivky. Nedokončený půlkruh, kdy jsou body umístěny v první polovině, značí, že polyanilinový film vykazuje vysokou kapacitu. Velkou změnou jsou i řády měřitek. Zatímco u napětí 0V se pohybovaly v desítkách ohmů, tak při nastaveném napětí 1V se měřítka pohybovala v řádech desetitisíců ohmů, což je obrovský nárůst odporu a tudíž se polyanilin choval více jako izolant.



Obrázek č. 12: Impedanční spektroskopie ( $U = 1V$ )

## 4 Vyhodnocení dat

První experimentální část této bakalářské práce se věnuje přípravě polymerních filmů cyklickou voltametrií, ve které jsem jako pracovní elektrody použila platinovou elektrodu, zlatou folii, zlatou elektrodu a platinový plíšek. U platinové elektrody jsem ověřila, že lze na ní vytvořit polyanilinový film. Potřebné minimální rozpětí napětí pro vznik polyanilinového filmu je 0,2 – 0,9V. Další pokus s anilinem proběhl na zlaté folii, u které jsem zjišťovala, zdali na ní dokážu vytvořit polyanilinový film. To se mi nepodařilo. Proto jsem jako další typ pracovní elektrody zvolila otestovat zlatou elektrodu, kde jsem byla již úspěšná a na elektrodě vytvořila vrstvu polyanilinu.

Jedním z hlavních cílů bakalářské práce bylo zjistit, jestli lze dokázat vytvořit na platinovém plíšku rovnoměrný polyanilinový film a pokusit se jej sloupnout bez poškození. Ověřila jsem hodnoty minimálního rozpětí napětí pro vznik polymeru z pokusu na platinové elektrodě. Opět mi vyšlo rozmezí 0,2 – 0,9V pro vznik filmu. Nadále jsem při napětí -0,1 – 1,35V nechala dvanáctkrát proběhnout proces cyklické voltametrie, abych vytvořila co nejsilnější vrstvu polymerního filmu, což se mi povedlo a vznikl rovnoměrně rozprostřený film. Platinový plíšek jsem se poté pokusila nechat uschnout, abych ho mohla v pevné formě sloupnout, ale to se mi nepovedlo, jelikož je fyzikální adsorpce příliš vysoká. Posledním pokusem cyklické voltametrie je ověření, že na platinové elektrodě lze vytvořit vrstvu polypyrrolu. Vrstvu polypyrrolu se mi podařilo vytvořit a podařilo se mi ověřit, že v rozmezí napětí 0,225 – 0,775V se začíná na elektrodě vytvářet polymerní film.

Druhou experimentální částí je ověření vlastností polyanilinu impedanční spektroskopii. Pro grafické zobrazování výsledků jsem využívala Nyquistovy grafy. Pro měření impedanční spektroskopii polyanilinu jsem dosazovala dvě hodnoty napětí – 0V a 1V. Při napětí 0V vzniká pravidelný půlkruh, který naznačuje, že se polyanilinový film chová jako vodič, ale v pravé části grafu vzniká strmý nárůst křivky, což znamená, že při nízkých frekvencích se polyanilin chová jako izolant a dokazuje to i vysoký nárůst odporu. Při dosazeném napětí 1V vzniká rozdílný tvar křivky – nedokončený půlkruh. Dalším velkým rozdílem jsou hodnoty odporu, které jsou o několik řádů vyšší než u napětí 0V a tudíž se polyanilin chová více jako izolant.



## 5 Závěr

Teoretická část je věnována seznámení se s elektrochemickými články, druhy elektrod, popisem elektrochemické cely a s jednotlivými elektrochemickými metodami. Dále se obecně věnovala tématu vodivých polymerů a detailněji se zabývala nejpoužívanějšími vodivými polymery – polyacetylenem, polyanilinem a polypyrrolem.

V praktické části se bakalářská práce věnuje přípravě polymerních filmů, polyanilinu a polypyrrolu, a dále se zabývá jejich vlastnostmi na různých typech elektrod. Nejprve se po nastudování literatury experimentálně získávaly hodnoty, které jsou vhodné pro přípravu polymerních filmů. Poté se vycházelo z těchto hodnot a vytvořily se polymerní vrstvy na elektrodách. U platinových elektrod se navíc ověřovaly elektrické vlastnosti polyanilinového filmu pomocí impedanční spektroskopie, kde jsem potvrdila, při které hodnotě vloženého napětí se polyanilin chová jako vodič a při které se stává izolantem.

Pro měření se použily tyto typy elektrod: platinová elektroda, platinový plíšek, zlatá folie a zlatá elektroda. Polymerní filmy se mi podařilo vytvořit na všech typech elektrod, kromě zlaté folie, která má pravděpodobně velmi slabou vrstvu zlata, nebo se vůbec nejedná o zlato. Dalším cílem bylo zjistit, zdali lze oddělit polymerní film od elektrody bez poškození filmu. Pro toto měření bylo nutno pokusit se vytvořit laboratorní celu tak, aby byla velká plocha plíšku v kontaktu s roztokem anilinu. Platinový plíšek byl připevněn parafínem na dno cely. Po vytvoření filmu jsem se pokusila vrstvu oddělit. To se bohužel nepodařilo. Při snaze sloupnout film z elektrody se vrstva pokaždé narušila. Konkrétně na platinovém plíšku i po několika měsících byla velkoplošná vrstva polyanilinu stále nepevné ‚bahnité‘ konzistence a tudíž byl pokus o sloupnutí neúspěšný.

Bakalářskou práci hodnotím dle dosažení cílů jako částečně naplněnou, jelikož se mi podařilo ověřit vznik polymerních filmů polyanilinu a polypyrrolu, dokázala jsem vytvořit laboratorní celu pro vznik velkoplošných elektrod a na platinovém plíšku jsem vytvořila velkoplošný polyanilinový film, ale bohužel se mi již nepovedlo oddělit ho bez poškození od podkladové elektrody.

## 6 Resumé

Tato bakalářská práce se zabývá elektrochemickou přípravou polymerních materiálů. Je rozdělena do tří hlavních částí – teoretická část, praktická část a vyhodnocení dat.

První část se zabývá studiem odborné literatury a vysvětluje pojmy a procesy, které se týkají elektrochemických metod a vodivých polymerů.

Praktická část se zaměřuje zejména na přípravu polyanilinových filmů na různých druzích elektrod. Další součástí praktické části je zkoumání vzniklých filmů metodou impedanční spektroskopie.

Poslední část práce je věnována vyhodnocení dat, která vyšla v praktické části.

This bachelor thesis is focused on the electrochemical preparation of polymeric materials. Bachelor thesis is divided into three main parts - theoretical part, practical part and data evaluation.

First part is devoted to the study of scientific literature and explains the concepts and principal related to electrochemical methods and conducting polymers.

The practical part focuses mainly on the preparation of polyaniline films on different kinds of electrodes. Another part of the practical part is the investigation of the films produced by the method of impedance spectroscopy.

The last part of the thesis is devoted to the evaluation of the data, which was published in the practical part.

## 7 Seznam literatury

1. ZÁRUBA K., *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko- technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1.
2. NOVÁK, J., *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
3. Elektrochemie. *Elektroanalytické metody* [online]. Univerzita J. E. Purkyně Ústí nad Labem [cit. 2017-06-07]. Dostupné z:  
[http://umc.ujep.cz/doc/charakterizace\\_3\\_prednaska\\_studentum.pdf](http://umc.ujep.cz/doc/charakterizace_3_prednaska_studentum.pdf)
4. Konduktometrie. *Princip konduktometrie* [online]. VOŠZ A SZŠ Hradec Králové [cit. 2017-06-07]. Dostupné z: <http://anl.zshk.cz/vyuka/konduktometrie.aspx>
5. KARLÍČEK R., et al., *Analytická chemie pro farmaceuty*. 3. vydání. Praha : Karolinum, 2007. ISBN 9788024614533.
6. BAREK J., OPEKAR F., ŠTULÍK K., *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
7. VOLKA K., TKADLECOVÁ M., ZÁRUBA K., *Příklady z analytické chemie pro bakaláře*. Vyd. 2., rozš. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2010. ISBN 978-80-7080-743-9.
8. Laboratorní cvičení z analytické chemie. *Coulometrie* [online]. VŠCHT Praha [cit. 2017-06-07]. Dostupné z:  
<https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Coulometrie.pdf?redirected>
9. *Elektrogravimetrie a coulometrie* [online]. Univerzita Karlova Praha [cit. 2017-06-07]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~opekar/elchemchzp/elanalchzp5.doc>
10. *Voltametrie* [online]. Univerzita Palackého Olomouc [cit. 2017-06-07]. Dostupné z: <http://ach.upol.cz/user-files/files/eam-linvoltametrie1.pdf>
11. Nobelova cena. *Jaroslav Heyrovský* [online]. [cit. 2017-06-07]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/nobel/heyrovsky.htm>
12. TATARKOVIČ M., BRONCOVÁ G., KRONĎÁK M., *Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze*. Chemické listy 106, s. 1067-74, 2012.

13. PROKEŠ J., STEJSKAL J., OMASTOVÁ M., *Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů*. Chemické listy 95, s. 484-492, 2001.
14. Speciální termoplasty pro náročné aplikace. *Elektrovodivé polymery* [online]. [cit. 2017-06-07]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/19.html>
15. PROKEŠ J., NEŠPŮREK S., STEJSKAL J.,. *Vodivé polymery*. Vesmír 80, s. 35-38, 2001.
16. INZELT G., *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Berlin: Springer, 2008. ISBN 9783540759294.
17. LEŠUNDÁK, Pavol. *Polyanilin a jeho využití v tkáňovém inženýrství*. Brno, 2014.