

СЕНСОР НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЛАЗЕРОМ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ДВУКАНАЛЬНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А. ЛИПОВКА, Р.Д. РОДРИГЕС, Е.В. ДОРОЖКО, Е.С. ШЕРЕМЕТ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Lipovka.a@gmail.com

Технология создания гибких компактных сенсоров представляет собой новое направление для фундаментальных исследований и инженерных разработок. Часто для решения такого рода задач предлагаются материалы на основе графена, в частности оксид графена (GO) - монослой углерода с присоединенными кислородсодержащими функциональными группами [1]. Преимущества применения GO заключаются в том, что он прост в синтезе, является гидрофильным, благодаря чему может образовывать стабильные водные суспензии. Также, материал нетоксичен. Важно, что его свойствами можно управлять, воздействуя на структуру химическим, фотохимическим, или термическим способом.

Таким образом, при воздействии на GO лазерного излучения (локальное термическое воздействие), кислород может быть частично удален. При этом происходит частичное восстановление изначальной структуры графена, изменяется состояние гибридизации большинства атомов углерода. Полученный материал называется восстановленным оксидом графена (rGO). При превращении GO в rGO происходит радикальное изменение электрических свойств – материал из диэлектрика превращается в электрический проводник. Так, с помощью лазера возможно создание тонких проводников rGO заданной геометрии на произвольных подложках (стекло, полимеры, силикон и т.д.) [2].

Этот принцип лежит в основе созданного сенсора для детектирования многокомпонентных соединений. Детектирование происходит посредством применения двух дополняющих друг друга методов – оптического (спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света, SERS) и электрохимического (циклическая вольтамперометрия, CV).

Для изготовления сенсора использовалась водная суспензия оксида графена (Graphenea), материал подложки – каптон. Восстановление GO проводилось с помощью лазера с длиной волны $\lambda=405$ нм. Геометрия сенсора реализована по типу коммерческих углеродных SPE электродов. Для усиления сигнала в обоих методах анализа, рабочий электрод был функционализирован серебряными наночастицами, осажденными методом CV из раствора AgNO_3 (0.02M), используемого в качестве прекурсора (рис.1). Количество осажденного серебра было рассчитано по закону Фарадея. С учетом геометрической площади рабочего электрода, количество составило 1.2×10^{-7} моль \times см².

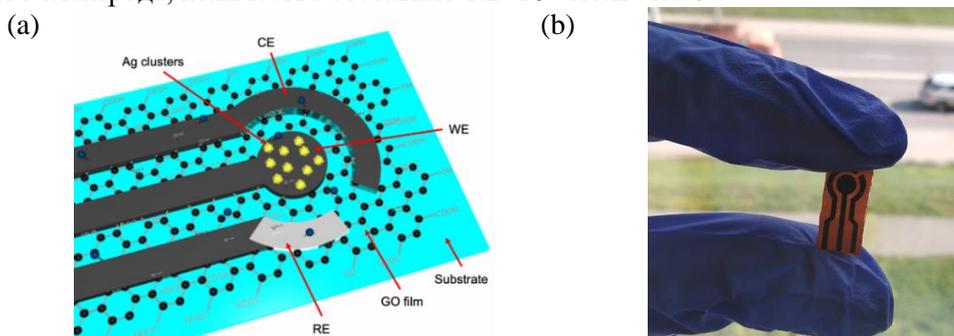


Рисунок 1 – (а) – Схематическое изображение сенсора, где WE – рабочий электрод, RE – электрод сравнения, CE – вспомогательный электрод, Ag clusters – серебряные частицы, (b) – внешний вид сенсора

Было проверено, что изготовленные сенсоры могут работать в широком окне потенциалов от -2В до +2В, при этом они демонстрируют высокую воспроизводимость результатов в процессе записи нескольких циклов и при сравнении сенсоров между собой.

Для демонстрации работоспособности сенсора была использована тестовая молекула 4-NBT (4-нитробензинтиол). Для ее нанесения на поверхность использовался раствор 4-NBT в концентрации 0.1 М KOH/C₂H₅OH (7:1). Вещество содержит тиольную функциональную группу, и образует ковалентные связи с серебром. Результаты детектирования продемонстрированы на рис.2. В обоих случаях можно отметить, что без осаждения серебра уровень сигнала слишком низкий для детектирования вещества. После осаждения серебра значение токов в методе CV возрастает в 60 раз, также проявляются хорошо различимые характерные пики в SERS.

По полученным результатам мы можем однозначно судить об осажденном веществе. CV имеет доминантный пик на -0.4В, свидетельствующий о восстановлении тиоловых групп (рис.2(a)). Часть пиков в спектре SERS (рис.2(b)) относятся не к 4-NBT, а к 4-ABT (4-аминобензинтиол). Это связано с плазмон-индуцированным каталитическим восстановлением 4-NBT. Доминирующий пик на 1433 см⁻¹ относится к симметричным валентным колебаниям связи С-С и ножничным С-Н.

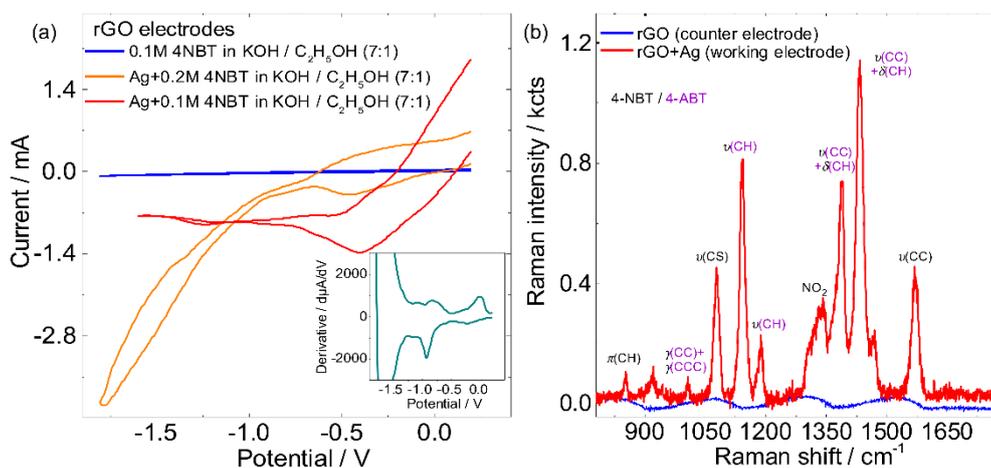


Рисунок 2 – (а) – Вольтамперограммы разных концентраций 4-NBT до и после осаждения серебра на рабочий электрод, вставка – вольтамперограмма (производная) образца, приготовленного для SERS, (б) – детектирование 4-NBT с помощью SERS

Таким образом, в работе описан способ изготовления гибких углеродов, выполненных на основе оксида графена. Также приведена демонстрация использования сенсора для двуканального детектирования многокомпонентных соединений.

Список литературы

1. Gunho Jo et.al. The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23. - №11. – P. 1-19.
2. Rodriguez R.D. et.al. High-power laser-patterning graphene oxide: A new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes // Carbon. – 2019. – Vol.151. – P. 148-155