

Ewelina Klekotka

Promotor: prof. Barbara Pałys

Opiekun: mgr Mateusz Kasztelan

Pracownia Spektroskopii i Oddziaływań Międzycząsteczkowych

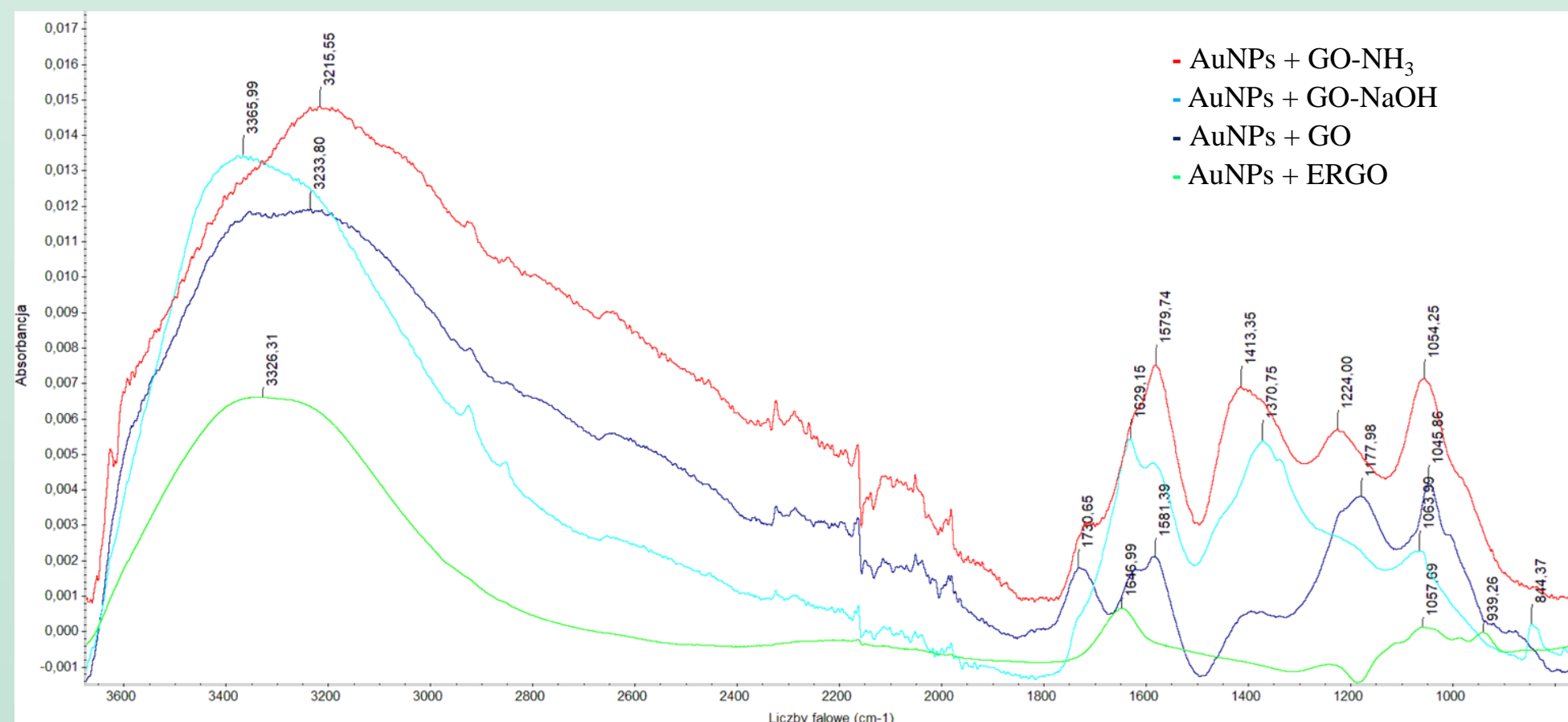
Cel badań

- Sprawdzenie możliwości zastosowania tlenku grafenu i nanocząstek złota do konstrukcji sensorów elektrochemicznych.
- Stworzenie jak najlepszego bioczuJNIKA, który będzie wydajny jak i zarazem tani w otrzymaniu oraz równie dobry co np. bioczuJNIKI, w których jednym z elementów są enzymy.

Metodyka pomiaru

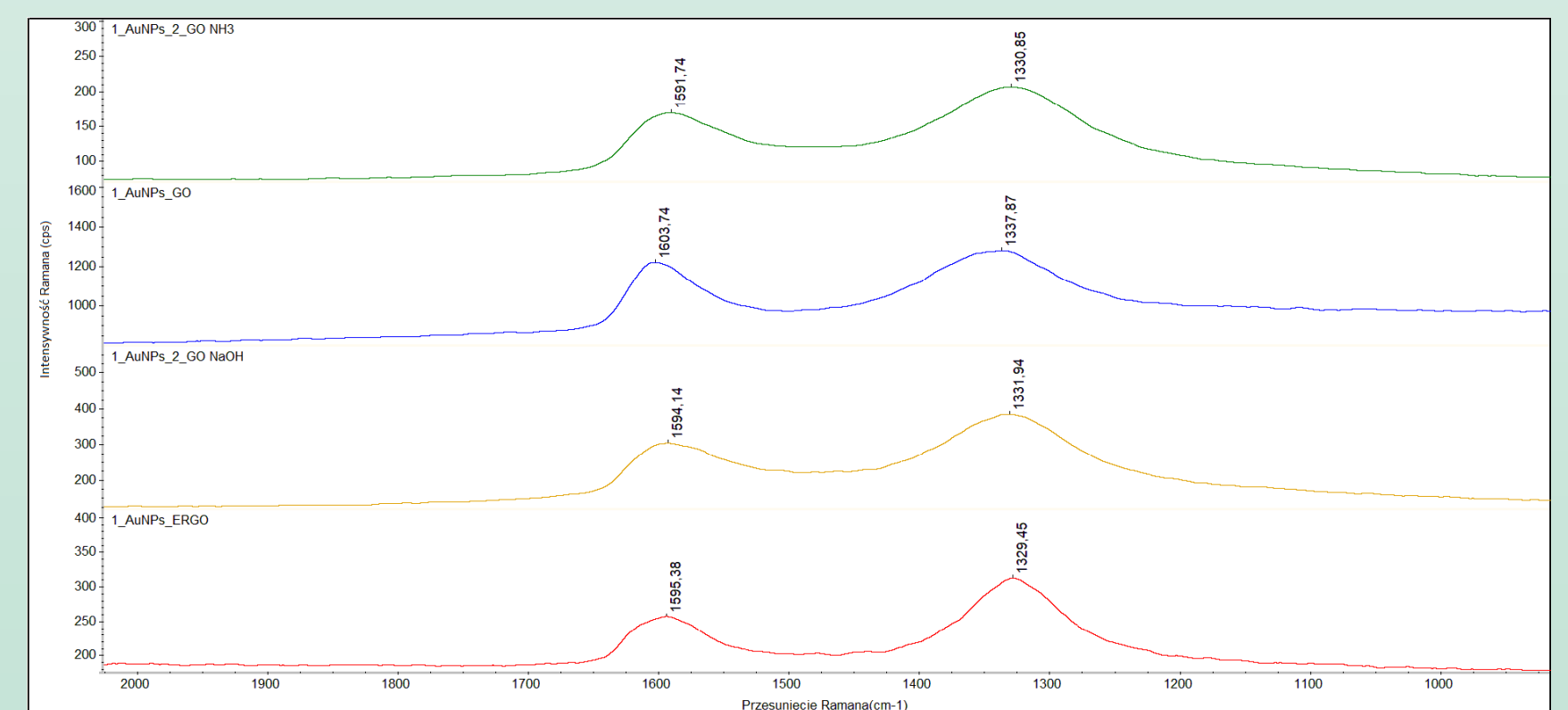
Układ pomiarowy składał się między innymi z 3 elektrod: elektrody z węgla szklonego, chlorosrebrowej i platynowej zanurzonych w buforze fosforanowym o pH=6,5. Przeprowadzono 4 serie pomiarów. Najpierw przeprowadzono serię pomiarów z samym tlenkiem grafenu, tlenkiem grafenu kondycjonowanym amoniakiem, wodorotlenkiem sodu oraz zredukowanym elektrochemicznie. Kolejno w celu sprawdzenia znaczenia kolejności nakrapiania poszczególnych warstw przeprowadzono pomiary, w których najpierw nakrapiano po 10 μl poszczególnych rodzajów tlenku grafenu a na to po 10 μl nanocząstek złota. Następnie przeprowadzono pomiary w odwrotnej kolejności, gdzie pierwszą warstwą była warstwa AuNPs. Na koniec wybrano układ, który charakteryzował się najlepszymi właściwościami elektrokatalitycznymi i przeprowadzono serię pomiarów, które miały na celu sprawdzenie znaczenia grubości nakrapianej warstwy GO. Były to pomiary, w których najpierw nakrapiano po 10 μl AuNPs a na to po 10 μl GO o mniejszych stężeniach (wynoszących odpowiednio 5 $\frac{mg}{ml}$ oraz 0,8 $\frac{mg}{ml}$), które poddawano elektrochemicznej redukcji.

Porównanie widm ATR



- Zanik lub obniżenie intensywności pasma pochodzącego od drgań grup karboksylowych w wyniku ich dysocjacji.
- Pojawienie się nowego pasma w przypadku kompozytu z GO-NH₃, które jest wynikiem nałożenia symetrycznych drgań grup karboksylowych po dysocjacji oraz drgań zginających grupy NH.
- Pojawienie się nowego pasma w przypadku kompozytu z GO-NaOH odpowiadającego nałożeniu drgań zginających od grup fenolowych oraz symetrycznych COO⁻.
- Znaczne obniżenie intensywności pasma odpowiadającego asymetrycznym drganiom rozciągającym grup epoksydowych, ponieważ w wyniku modyfikacji zostają otwarte pierścienie epoksydowe.

Porównanie widm Ramana

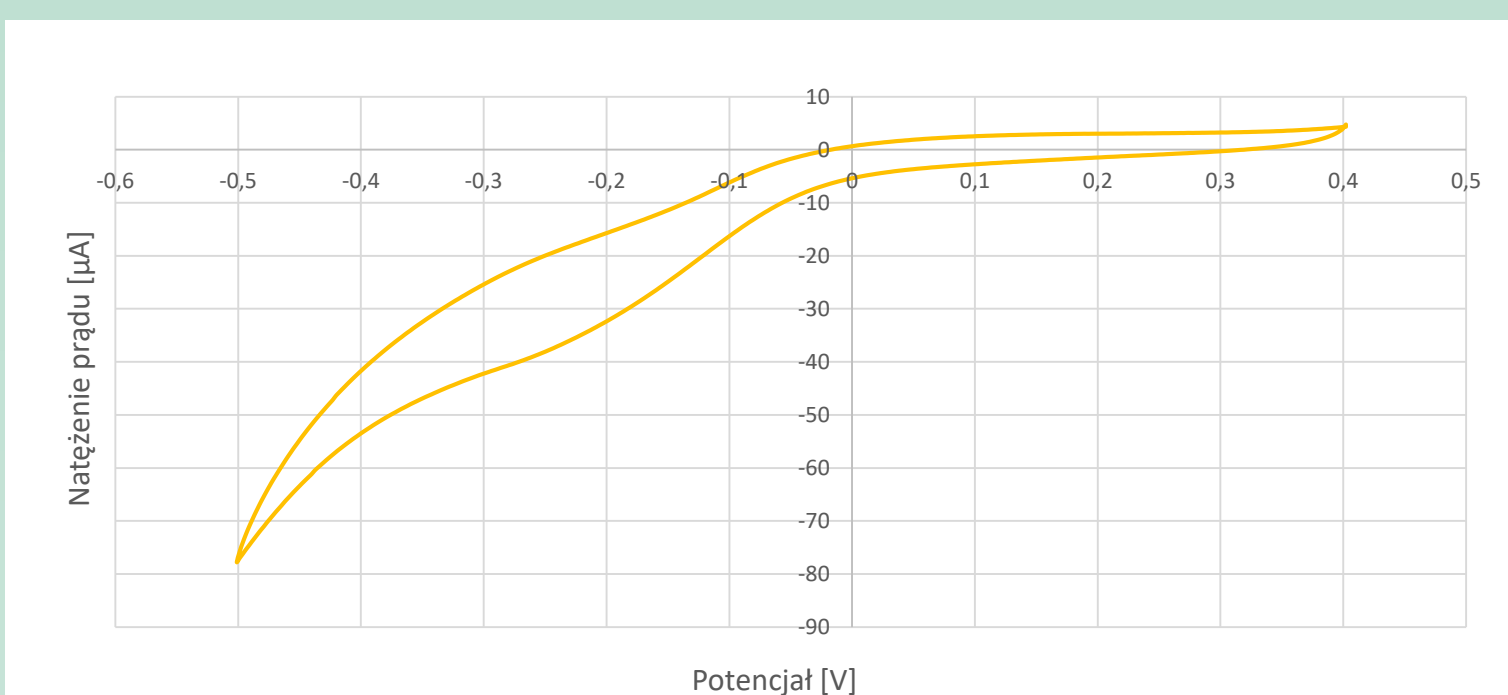


$$\frac{I_D}{I_G} = 1,67 \rightarrow \text{AuNPs + GO-NH}_3 \quad \frac{I_D}{I_G} = 1,70 \rightarrow \text{AuNPs + GO-NaOH}$$

$$\frac{I_D}{I_G} = 1,21 \rightarrow \text{AuNPs + GO} \quad \frac{I_D}{I_G} = 1,77 \rightarrow \text{AuNPs + ERGO}$$

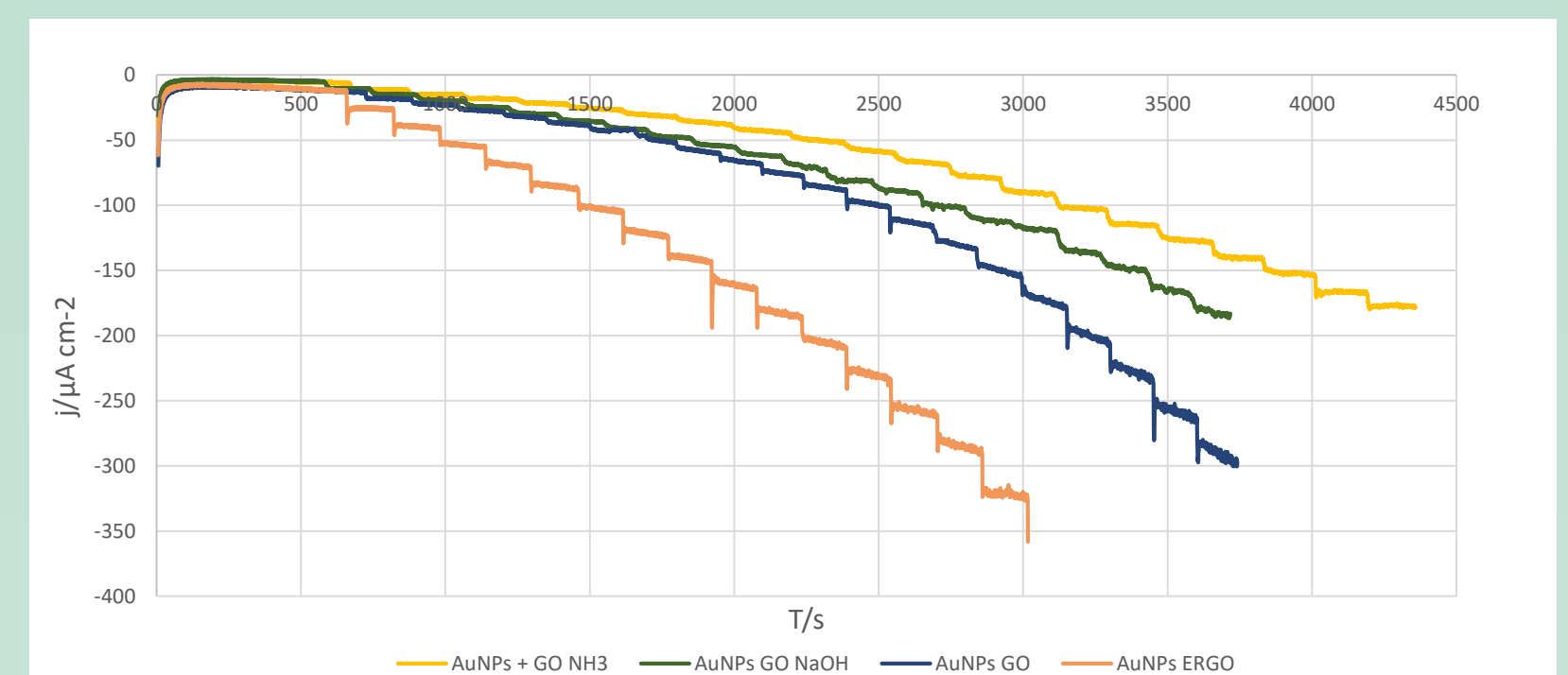
W przypadku widm Ramana ważny jest stosunek intensywności pasma $\frac{D}{G}$, który świadczy o liczbie defektów. Największy stosunek intensywności pasm $\frac{D}{G}$ występuje w przypadku kompozytu AuNPs z ERGO, co świadczy o tym, że występuje tu największa liczba defektów.

Woltamperometria ERGO z dodatkiem H₂O₂



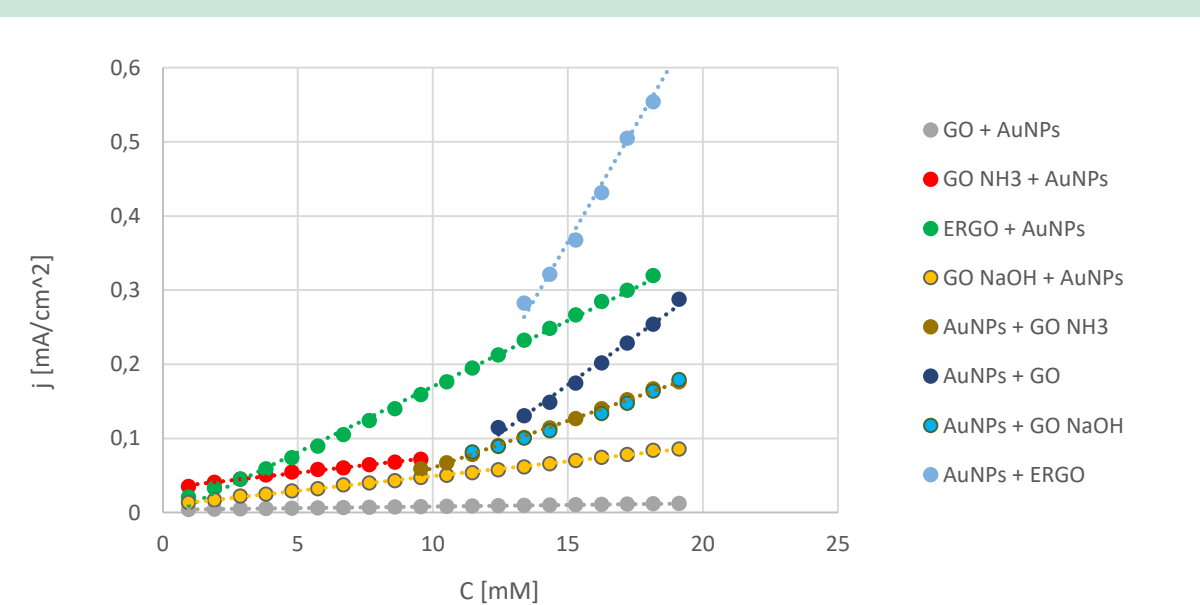
Przeprowadzono również pomiary woltamperometryczne, w których do buforu fosforanowego dodawano H₂O₂ w celu ustalenia potencjału przy którym wykonywano później pomiary amperometryczne. Najpierw przeprowadzono pomiar bez dodatku H₂O₂, kolejno z dodatkiem 3% H₂O₂. Przy potencjale -0,2 V pojawia się niewielki pik, pochodzący od redukcji H₂O. Zatem wszystkie pomiary metodą amperometrii zostały wykonane w tym potencjale.

Amperometria – kolejność nakrapiania warstw



Do przygotowanego wcześniej układu trójelektrodowego zanurzonego w buforze fosforanowym o pH = 6,5 dodawano po 65 μl 3% roztworu H₂O₂ oraz po 20 μl 3% roztworu H₂O₂ w przypadku pomiarów z mniejszymi stężeniami GO. W pomiarach kompozytów, w których najpierw było nakrapiane odpowiednie GO oraz w odwrotnej sytuacji gdzie najpierw było nakrapiane AuNPs najsilniejszą reakcję wykazuje kompozyt ERGO z AuNPs.

Zależność gęstości prądu od stężenia



Wykreślono wykresy zależności gęstości prądu od stężenia. Największe nachylenie występuje w przypadku kompozytu AuNPs z ERGO. Świadczy ono o tym, że ERGO wykazuje lepszą czułość wobec H₂O₂.

Amperometria – znaczenie stężenia

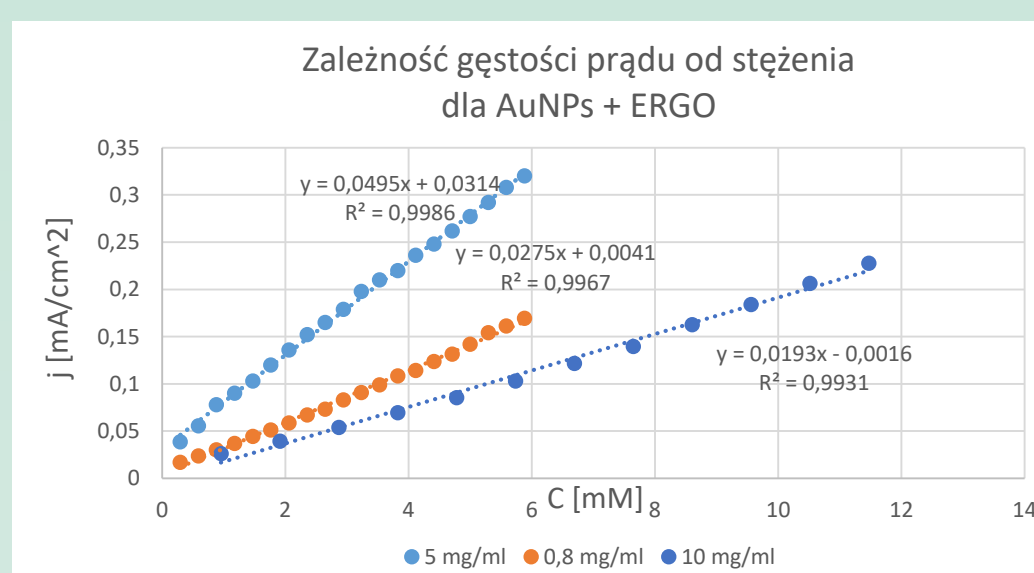
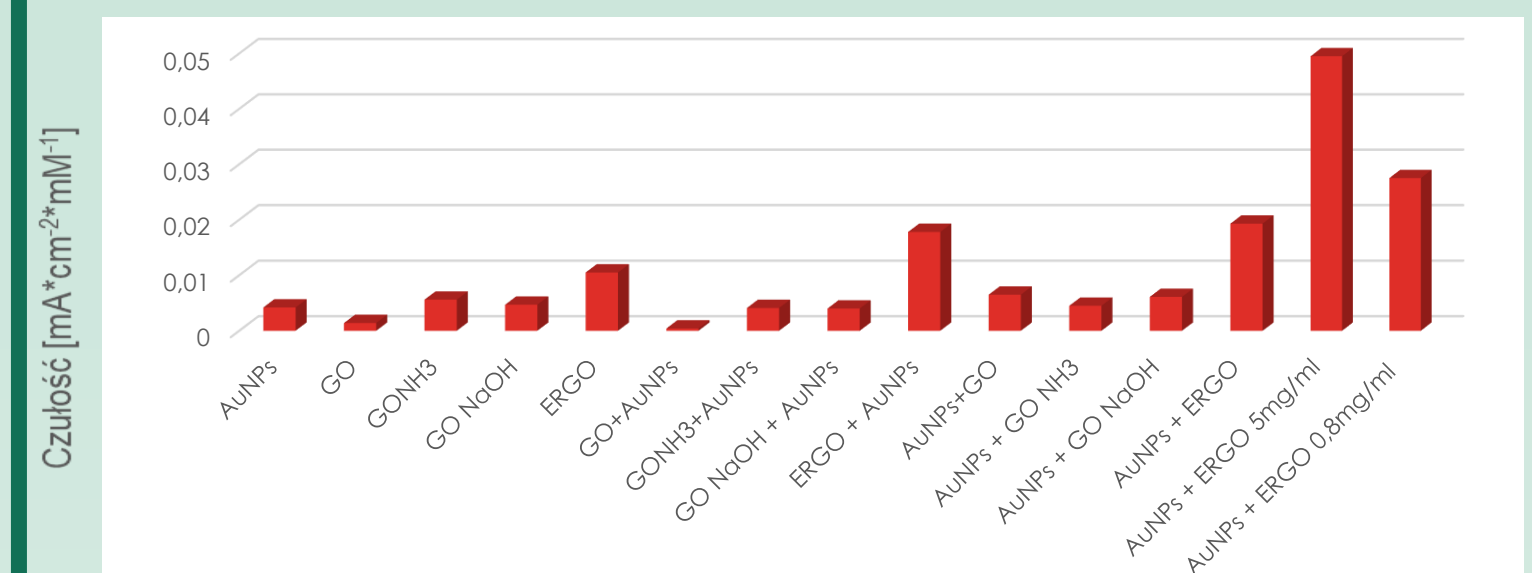


Tabela 1. Porównanie wartości czułości i limitu detekcji poszczególnych tlenków

AuNPs + ERGO		
Czułość	10 mg/ml	5 mg/ml
[mA ⁻¹ cm ⁻² mM ⁻¹]	0,0193	0,0495
Limit detekcji [M]	2,46*10 ⁻⁴	5,15*10 ⁻⁵

Dla różnych stężeń ERGO również wykreślono wykresy zależności gęstości prądu od stężenia, dzięki którym korzystając z nachylenia krzywej wyliczono limit detekcji. Największą czułość oraz najmniejszą wartość limitu detekcji wykazuje układ AuNPs z ERGO o stężeniu 5 $\frac{mg}{ml}$. Oznacza to, że kompozyt ten wykazuje najlepsze właściwości elektrokatalityczne.

Porównanie czułości



- Same AuNPs wykazują większą czułość niż sam GO,
- Pośród różnych modyfikacji GO najwyższą czułość wykazuje ERGO,
- Lepsze czułości wykazują kompozyty, w których nanocząstki były nakrapiane w pierwszej kolejności niż te, w których były nakrapiane jako drugie,
- Największą czułość spośród wszystkich kompozytów wykazuje AuNPs + ERGO o stężeniu 5 $\frac{mg}{ml}$.

Wnioski

- Duże znaczenie ma redukcja, która wpływa na zmianę przewodnictwa co wiąże się z tym, że im bardziej zredukowane jest GO tym lepiej przewodzi,
- Najlepszym kompozytem jest wariant, w którym najpierw nakrapiane są nanocząstki złota a dopiero na to ERGO (ponieważ nanocząstki są przewodzące a GO jest nieprzewodzące, więc powinno znajdować się dalej od powierzchni elektrody),
- Wszystkie modyfikacje zmieniają strukturę tlenku grafenu wpływając na grupy tlenowe dołączone do jego powierzchni co wynika z widma ATR,
- Największy wpływ na szkielet węglowy występuje w przypadku ERGO, ponieważ największy jest stosunek intensywności pasm D/G, co mówi o tym, że ważne są defekty.

Literatura

- [1] Zhang H., Hines D., Akins L., Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles, The Royal Society of Chemistry, 2014
- [2] Y.J. Yun, K.-B. Song, Preparation and Characterization of Graphene Oxide Encapsulated Gold Nanoparticles, J. Nanosci. Nanotechnol. 13 (2013) 7376–7380