

УДК 53.085.5 :535: 621.373.826

*Продемонстровано методику створення наноелектродних ансамблів на базі мультистінних вуглецевих нанотрубок. Отримані НЕА мають більші співвідношення фарадеївський/ємнісний струм у порівнянні з традиційними електродами тієї ж площі*

*Ключові слова: наноелектродні ансамблі, поліметилметакрилат, скловуглець, електрохімія*

*Продемонстрирована методика создания наноелектродных ансамблей на базе мультитенных углеродных нанотрубок. Созданные НЕА имеют большие соотношения фарадеевский/емкостной ток по сравнению с традиционными электродами той же площади*

*Ключевые слова: наноелектродные ансамбли, полиметилметакрилат, стеклогуглерод, электрохимия*

*The technique of nanoelectrode ensembles development based on multiwall carbon nanotubes has been demonstrated. The obtained NEE has higher Faraday/capacitive current ratio compared to conventional electrodes of the same area, indicating a lower limit of redox-active compounds detection*

*Keywords: nanoelectrode ensembles, polymethylmethacrylate, glassy carbone, electrochemistry*

# НАНОЕЛЕКТРОДНІ АНСАМБЛІ НА БАЗІ МУЛЬТИСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ СЕНСОРИКИ

**К.М. Музика**  
Докторант\*

E-mail: mkm@kture.kharkov.ua

**О.М. Білаш**

Старший науковий співробітник

\*Кафедра біомедичних електронних пристроїв та систем

Харківський національний університет

радіоелектроніки

пр. Леніна, 14, м. Харків, 61166

E-mail: rzh@kture.kharkov.ua

## 1. Вступ

У теперішній час однією з областей застосування наноматеріалів є розробка сенсорів нового покоління, в тому числі електрохімічних. Помітний прогрес у розвитку електрохімічних сенсорів на основі наноматеріалів продемонстровано у нещодавніх оглядах [1, 2]. Відмічено перспективи використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) при розробці електрохімічних (ЕХ) сенсорів. Це зумовлено низкою притаманним ВНТ унікальних властивостей. Зокрема, більшість нанотрубок – напівпровідники, але серед них є й високоефективні провідники (зокрема, кращі, за срібло) і, навіть, ізолятори. Провідність нанотрубки залежить від її геометричної будови, а саме від орієнтації графітової площини щодо осі нанотрубки. Велике співвідношення довжина:радіус нанотрубки дозволяє контролювати властивості цих матеріалів у певному напрямку. Поверхню ВНТ можна модифікувати функціональними групами (наприклад, карбоксильними) і допувати іншими атомами (їх введенням всередину нанотрубки або в міжшаровий простір).

Спочатку нанотрубки застосовували переважно в сенсорах на основі польових транзисторів [3], однак в останні роки вони використовуються також в ЕХ-сенсорах як окремі наноелектроди [4]. Оскільки розміри наноелектродів співвідносяться з розмірами

товщини дифузійного шару, то, відповідно, властивості таких електродів відрізнятимуться від їх макроскопічних аналогів. Однак струми на індивідуальному наноелектроді надзвичайно малі, тому поєднання останніх у ансамблі чи матриці дає змогу підвищити сумарний фарадеївський струм, а, отже, й ефективність електродів [5-8]. Зауважимо, що на відміну від наноелектродних ансамблів (НЕА) наноелектродні матриці мають впорядковану структуру. Вказані особливості роблять актуальною розробку та дослідження ЕХ-сенсорів на базі НЕА.

Метою даної роботи є створення і дослідження ЕХ-властивостей детекторних елементів сенсорів, модифікованих органічними плівками поліметилметакрилату (ПММА) з інкорпорованими ВНТ на скловуглецевому (СВ) електроді, оскільки він має широкий спектр електричної провідності, високу поверхневу енергію, адсорбційну і комплексоутворюючу здатність.

## Матеріали і методи

**Методика створення наноелектродних ансамблів**

Для створення НЕА застосовували МСВНТ (MWNT-10) виробництва Shenzhen, China. Чистота MWNT-10 > 97%, зовнішній діаметр <10 нм, довжина: 5-15 мкм; пло-

ща поверхні: 200-250 м<sup>2</sup>/г. МСВНТ мали виконувати функцію електричних провідників для інжекції носіїв заряду з СВ електрода до редокс-речовин. Як зауважувалось вище, в якості полімеру, що виконував роль діелектричної матриці, було обрано ПММА, оскільки він має високу прозорість в оптичному діапазоні спектру і здатний утворювати високоякісні плівкові шари на скляних і СВ-підкладках.

Функціональна підготовка поверхні підкладок (струмопровідні пластини зі СВ розміром 25 × 15 × 1.5 мм<sup>3</sup>) включала етапи послідовної очистки підкладок у водно-спиртовому (ізопропіловий спирт) розчині гідроксиду і води в ультразвуковому басейні з наступною обробкою в ацетоні та хлороформі. Така обробка зменшувала електричний опір поверхні підкладок відносно початкового стану (відсутність очистки). Ефективність ультразвукової обробки пов'язана з виникненням ефекту кавітації в органічному розчині, що веде до руйнування неорганічних домішкових часток, а також руйнування жиркових домішок.

Спочатку для виявлення електрохімічних властивостей були сформовані плівки ПММА без домішок МСВНТ. При цьому використовувався метод «spin-coating». Розчин ПММА у толуолі (концентрація 10 мг/мл) крапельним способом наносився на поверхню підкладки, що оберталась з частотою 2500 об/хв. Після закінчення процесу нанесення плівок, отримані підкладки оброблювались у сушильній шафі за температури 80°C впродовж 30 хвилин.

Композитні плівки ПММА з МСВНТ виготовлялись із їх сумісних розчинів у толуолі. Готувались окремі розчини: ПММА (10 мг/мл), толуол, колоїдний розчин МСВНТ (1 мг/мл) і колоїдний розчин МСВНТ (5 мг/мл). Потім робили 2 змішаних розчини: перший – зі співвідношенням мас m(ПММА)/m(МСВНТ) = 10:1 і другий – m(ПММА)/m(МСВНТ) = 10:5.

**Електрохімічні властивості розроблених підкладок**

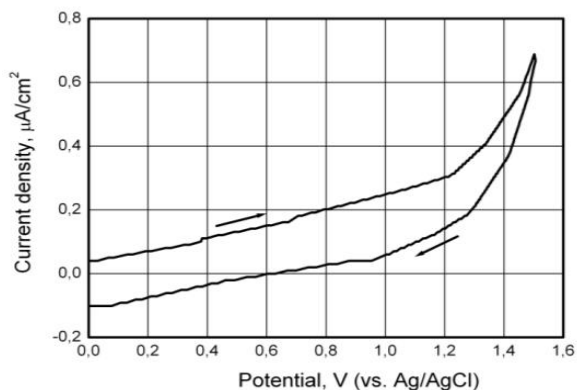
Для вивчення ЕХ-властивостей створених підкладок використовувався метод циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ), реалізований у комплексі ELAN-2 (ХНУРЕ, Харків), який містив трьохелектродну електрохімічну комірку з платиновим допоміжним електродом і електродом порівняння Ag/AgCl. Розчин NaClO<sub>4</sub> (0.1 М) використовувався як фоновий електроліт. Усі ЕХ-дослідження проводились за кімнатної температури.

Експериментальне вивчення виготовлених зразків електродів були розпочаті зі СВ-електрода, вкритого плівкою чистого ПММА без домішок МСВНТ. Отримані результати наведені на рис. 1, з якого видно, що плівка ПММА веде себе як діелектрик.

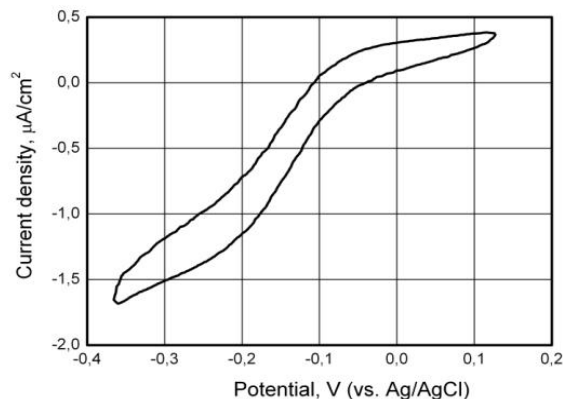
Наявність дуже малого струму пояснюється незначною кількістю наскрізних отворів у плівці ПММА. Ці отвори віддалені один від одного на значні відстані (значно більші за товщину дифузійного шару), на що вказує характерна форма ЦВАМ рис. 1.б. Після цього було досліджено поведінку СВ електрода (модифікованого плівками МСВНТ/ПММА) у фоновому розчині.

Як видно з рис. 2, граничний струм першого ходу сканування у катодній області був максимальний, а емнісний струм – мінімальний. З наступними циклами розгортки потенціалу граничний струм падав, а емнісний – зростав. Зауважимо, що у анодній області

граничний струм падав з кожним циклом розгортки, але при цьому зменшувались емнісні струми.



a



б

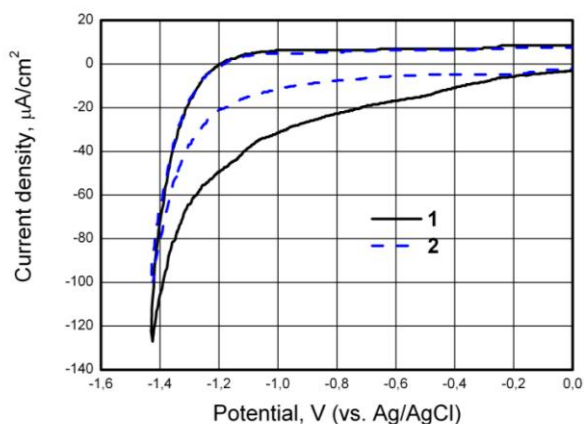
Рис. 1. ЦВАМ (V=100мВ/с) на скловуглецевому електроді, модифікованого плівкою чистого ПММА без домішок МСВНТ: а) фоновий розчин в анодній ділянці (H<sub>2</sub>O + 0,1М NaClO<sub>4</sub>); б) фоновий розчин із редокс парою 0,94мМ {Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>}<sup>+2</sup> / 1,04мМ {Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>}<sup>+3</sup>

Цікава особливістю фонових зйомок – наявність слабкої електрохемилюмінесценції на МСВНТ/ПММА плівці у катодній області (рис. 3).

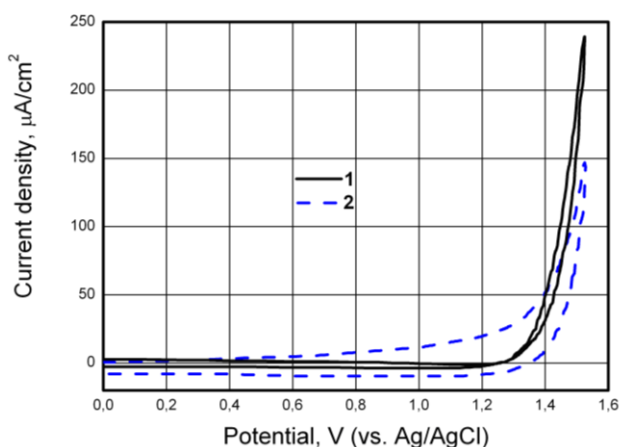
**Сенсорні властивості розроблених підкладок**

Для дослідження сенсорних властивостей розроблених структур використовувалась редокс-пара Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup> з добре відомими електрохімічними властивостями. Детектування проводились на електродах із різними концентраціями МСВНТ у плівках ПММА та за різних швидкостей розгортки потенціалу [9, 10]. На рис. 4 схематично зображено зразки з різними концентраціями МСВНТ у матриці з ПММА.

Так, для зразка 1 (рис. 4, а), характерне розділення дифузійних шарів, а для зразка 2 (рис. 4, б) останні перекриваються, що визначає, як показано нижче, характер ЕХ-відгуку.



а



б

Рис. 2. ЦВАМ (V=100мВ/с) моношару МСВНТ/ПММА на скловуглецевому електроді у 0,1 М NaClO<sub>4</sub> за різних циклів розгортки потенціалу (—) – перший цикл, (---) – другий цикл: а) – в анодній області; б) – у катодній області

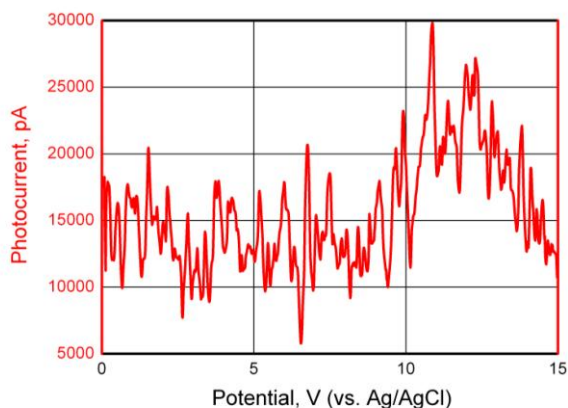


Рис. 3. Електрохемілюмінесценція (V=100мВ/с) моношару МСВНТ/ПММА на скловуглецевому електроді в анодній ділянці потенціалів (H<sub>2</sub>O + 0,1M NaClO<sub>4</sub>)

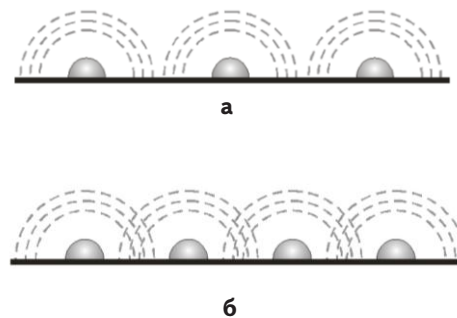


Рис. 4. Схематичне зображення дифузійних шарів електрода з МСВНТ у матриці за різних концентрацій МСВНТ: а) 1 мг/мл (зразок 1); б) 5 мг/мл (зразок 2)

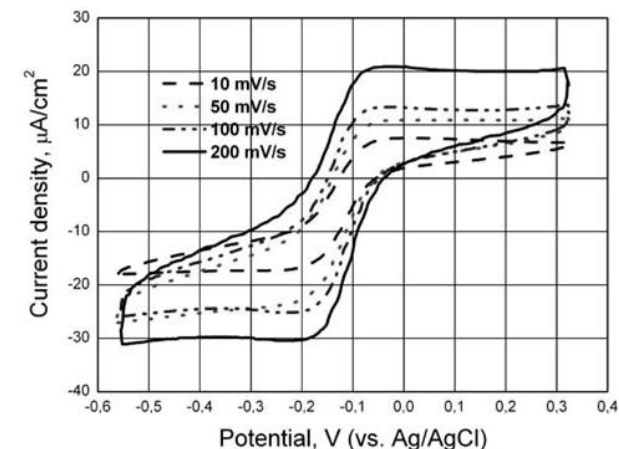
### Результати і обговорення

За малого вмісту МСВНТ у матриці ПММА (зразок 1) ЦВАМ Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup> має так звану «сигмоїдну» форму з дуже малим гістерезисом між катодним і анодним напрямками розгортки (рис. 5, а). Це може пояснюватись розділенням у просторі дифузійних шарів окремих нанотрубок, що характерно для сферичної та циліндричної дифузії [11, 12]. При цьому окремі дифузійні зони наноелектродів не перекриваються, тобто електроди поводять себе як ансамблі наноелектродів [11, 12].

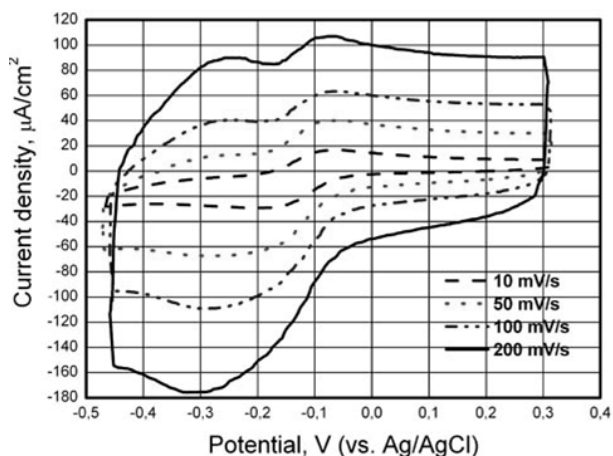
Характерною особливістю ЦВАМ за таких концентрацій МСВНТ є малі значення емнісних струмів, оскільки вони прямопропорційні сумарній площі кожного індивідуального НЕА. В свою чергу фарадєївський струм прямопропорційний значно більшій сумарній дифузійній зоні навколо наноелектродів ансамблю. Крім того, зростання швидкості розгортки потенціалу з 10 до 200 мВ/с призвело тільки до 10% зростання редокс-піків Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup> для плівкових електродів з малим вмістом МСВНТ (2.0 мг/мл), що не є характерним для лінійної дифузії на макроелектроді. В ідеальному випадку, за нелінійної (радіальної чи циліндричної) дифузії граничний струм має бути незалежним від швидкості розгортки потенціалу.

За п'ятикратного збільшення концентрації МСВНТ у ПММА сенсорні елементи мають іншу поведінку, що видно на відповідних ЦВАМ. У свою чергу, для зразка 2 характерне пропорційне квадратному кореню швидкості розгортки потенціалу в діапазоні з 10 до 200 мВ/с зростання як анодних, так і катодних піків струму (рис. 5, б). Це означає, що редокс-процеси пари Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup> контролюються напівскінченою дифузією, що характерно для електродів традиційних розмірів. Крім того, характерні піки на ЦВАМ (рис. 5, б) свідчать про перекриття дифузійних шарів окремих наноелектродів ансамблю (за таких обставин НЕА починають поводитись як звичайні макроелектроди). Позитивним моментом при цьому є зростання фарадєївського струму на фоні незначного зростання емнісного струму, що свідчить про більше співвідношення сигнал/шум при детектуванні редокс-активних сполук. Зауважимо, що навіть, за умови повного перекриття дифузійних шарів, співвідношення сигнал/шум

(фарадеївський струм/ємнісний струм) більше, ніж у звичайних електродів.



a)



б)

Рис. 5. ЦВАМ 1,0 мМ Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup> на плівковому електроді з МСВНТ/ПММА у 0,1 М NaClO<sub>4</sub> за різних концентрацій МСВНТ: а) 1 мг/мл; б) 5 мг/мл

### Висновки

У даній роботі показана можливість застосування МСВНТ у матриці з ПММА на СВ електроді для створення НЕА. Показано, що концентрація МСВНТ у матриці обумовлює режим дифузії аналіту, а, отже, визначає поведінку отриманих ансамблів. Так, за концентрації 2 мг/мл підкладки з МСВНТ поведуть себе як ансамблі наноелектродів. Для останніх характерний радіальний режим дифузії, тобто дифузійні шари не перекриваються.

Зауважимо, що, навіть, за умови повного перекриття дифузійних шарів, співвідношення сигнал/шум

(фарадеєвський струм/ємнісний струм) більше, ніж у традиційних електродів макророзмірів. Таким чином, НЕА на базі МСВНТ у ПММА мають великі перспективи у ЕХ-аналізі слідових кількостей редокс-активних речовин.

### Подяки

Робота виконана за підтримки, наданої Українським науково-технологічним центром (проекти №№4495 та 5067), керівник проектів – проф. Рожицький М.М.

### Література

1. Bochenkov V. E. and Sergeev G.B. Nanomaterials for sensors // Russ. Chem. Rev. – 2007. – Vol.76. – P. 1084.
2. Khanna V.K. New-generation nano-engineered biosensors, enabling nanotechnologies and nanomaterials // Sensor Review. – 2008. – Sensor Review. – Vol. 28 P.39 – 45.
3. Lina Z., Huang L. et al. Electrochemiluminescent biosensor based on multi-wall carbon nanotube/nano-Au modified electrode // Electrochem. Commun. – 2008. – Vol. 10. – P.1708-1711.
4. Creager S.E., Radford P.T. Electrochemical reactivity at redox-molecule-based nanoelectrode ensembles // J.of Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 500. P.21–29.
5. Menon V.P., Martin C.R. Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles // Anal. Chem. – 1995. – Vol.67. – P.1920-1928.
6. Музика К.М., Рожицький М.М. Наноматеріали в електрохемілюмінесцентному аналізі // Річна сесія наукової ради з проблеми «Аналітична хімія», 14-19 травня 2010, Україна, Гурзуф, Крим, с.47.
7. Moretto L.M., Pepe N., Ugo P. Voltammetry of redox analytes at trace concentrations with nanoelectrode ensembles // Talanta. – 2004. – Vol. 62. – P.1055-1060.
8. Guo S., Qu X., Dong S. Nanoelectrode ensembles based on semi-interpenetrating network of carbon nanotubes // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P.6186-6191.
9. Музика К.М., Білаш О.М., Кукоба А.В., Березовська І.В., Рожицький М.М. Наноелектродні ансамблі у електрохімічному аналізі // Річна сесія наукової ради з проблеми «Аналітична хімія», 14-19 травня 2010, Україна, Гурзуф, Крим, с.46.
10. Muzyka K., Kukoba A., Bilash O., Zhuludov Y. and M.Rozhitskii Nanoelectrode Ensemble Based on Multiwalled Carbon Nanotubes in Polymethylmethacrylate Film // ELEC NANO4 – 7th ECHEMS, Paris, France, May 23-26, 2011.
11. Godino N., Borrisse X., Munoz F.X., et al Mass Transport to Nanoelectrode Arrays and Limitations of the Diffusion Domain Approach: Theory and Experiment // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P.11119–11125.
12. Belding R.S. and Compton R.G. Transient Voltammetry at Electrodes Modified with a Random Array of Spherical Nanoparticles: Theory // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol.114. – P.8309–8319.