

УДК 544.6.076.32

КИСЛОВА О.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

СУЧАСНІ СПОСОБИ МОДИФІКАЦІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОТЕХНОЛОГІЙ

Мета. Узагальнити існуючі способи модифікації електрохімічних сенсорів різного типу дії з застосуванням наноматеріалів та нанотехнологій, окреслити подальші перспективи їх розвитку, показати переваги та недоліки наномодифікованих електрохімічних сенсорів.

Методика. Аналітичні методи порівняння особливостей виготовлення та функціонування наномодифікованих електрохімічних сенсорів, механізму їх дії, способів стабілізації наночастинок.

Результати. Проведені дослідження узагальнили методи одержання наномодифікованих електродів та стабілізації наночастинок, підкреслили проблеми, пов'язані з їх експлуатацією, показали вплив наноматеріалів на властивості електрохімічних сенсорів.

Наукова новизна. На основі дослідження способів модифікації електрохімічних сенсорів окреслено можливі напрямки подальшого їх вдосконалення та стабілізації, покращення та розширення функціональних можливостей.

Практична значимість. Узагальнено чинники, необхідні для створення високоефективних сучасних сенсорів: вибір наноматеріалу для електроду, створення умов для підвищення стабільності наночастинок, специфічності, чутливості електродів та можливості регенерації поверхні електроду; шляхи мінімізації можливих побічних реакцій між наночастинками та компонентами реакційної суміші, вдосконалення електрохімічних вимірів.

Ключові слова: електрохімічні сенсори, наночастинки металів, вуглецеві нанотрубки, наноелектроди, ковалентна та нековалентна іммобілізація, функціоналізація.

Вступ. Застосування новітніх наноматеріалів і досягнень нанотехнологій значно розширює можливості аналітичних методів дослідження. Це, зокрема, стосується використання електрохімічних сенсорів і біосенсорів. Популярність електрохімічних сенсорів для потреб промисловості та сільського господарства, охорони навколишнього середовища, поточного скринінгу протікання технологічних процесів, для медичної діагностики та фармації обумовлена значними їх перевагами порівняно з традиційними методами аналізу [1-3].

Використання сенсорів і біосенсорів на основі різних наноматеріалів (вуглецеві нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки та ін.) або наявність наномодифікаторів (наночастинок золота, платини, родію, бінарних сполук благородних металів та ін.) значно розширює можливості їх застосування [3,4]. Висока чутливість і специфічність модифікованих наноматеріалами електродів обумовлюється високим співвідношенням площі робочої поверхні та об'єму наносистем. Зі зменшенням розміру наночастинок значно збільшується частка поверхневих атомів. Так, для наночастинок діаметром 1 нм на поверхні розташовано майже 99% атомів. Висока поверхнева енергія наночастинок забезпечує множинні взаємодії в утворених за їх участю наноструктурних композитах, що призводить до підвищення міцності, теплостійкості і хімічної стабільності наноматеріалів [5].

На аналітичні характеристики сенсорів істотно впливають дисперсність наночастинок і їх кількість, природа матеріалу підкладки, умови електрохімічного концентрування. Модифіковані електроди характеризуються високою каталітичною активністю наноструктур, зниженням перенапруги окисно-відновних реакцій в електродному процесі, підвищенням чутливості і селективності електрохімічного відгуку. Нанопокриття електродів-сенсорів значно розширюють спектр досліджуваних речовин, як неорганічних, так і органічних, а також біологічно-активних [4,5]. Невелика вартість цих електродів, легкість проведення аналізу також є перевагами наноструктурованих електродів [3].

Постановка завдання. Охарактеризувати сучасні тенденції модифікації електрохімічних сенсорів з застосуванням новітніх наноматеріалів та нанотехнологій, узагальнити їх переваги та недоліки.

Результати дослідження. Новий етап розвитку електрохімічних сенсорів пов'язаний з застосуванням різноманітних наноматеріалів (наночастинок, нанокластерів, нанокристалів), які виявляють принципово нові властивості порівняно з речовинами в мікромольному діапазоні. До функцій наночастинок належать: каталіз електрохімічних реакцій, інтенсифікація переносу електронів між поверхнею електрода і реакційною сумішшю, іммобілізація біомолекул, їх маркування [5,6].

Для модифікації електродів все більшу увагу привертають наночастки металів, які виявляють унікальні електронні, оптичні і каталітичні властивості. Незважаючи на значне розширення кола матеріалів, які використовуються як медіатори, платинові метали і золото залишаються основними електрокаталізаторами. Порівняно з індивідуальними металами (Pd, Rh, Os, Pt, Ru і Au) більш ефективними каталізаторами є бінарні системи (Pd-Rh, Pd-Ru, Rh-Ru, Pt-Ru, Pt-Os, Ru- Os, Au-Pd, Au-Rh, Au-Ru, Au-Pt, Au-Os).

Методи одержання наночастинок металів наведено на рис.1.

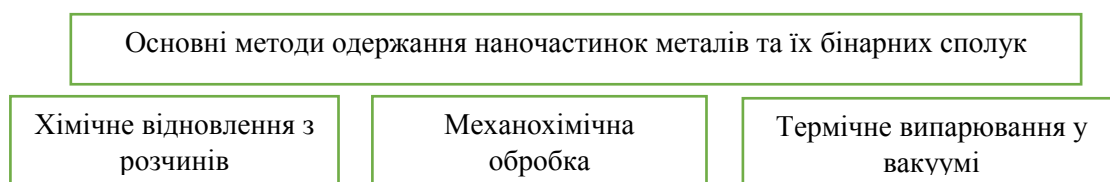


Рис.1. Методи одержання наночастинок металів та їх бінарних сполук

Наночастинки є метастабільними через їх велику питому поверхню і пов'язану з нею надлишкову поверхневу енергію. Тому методи отримання наночастинок необхідно пов'язувати з їх подальшою стабілізацією. Найчастіше наночастинки стабілізують в інертних рідких або твердих середовищах. Одним з перспективних напрямків є стабілізація наночастинок на поверхні мікрооб'єктів сферичної форми [6,7]. З мікрогранул з наночастинками на поверхні можна створювати дисперсні системи і формувати на їх основі компактні матеріали, властивості яких залишаються незмінними протягом тривалого часу. Основними недоліками даного методу стабілізації на поверхні мікрогранул є гідрофобні властивості поверхні твердого носія, необхідність додаткових стадій підготовки поверхні перед нанесенням наночастинок і вплив поверхні носія на фізичні і хімічні властивості наночастинок [7].

Наночастки, іммобілізовані на поверхні полімерів, втрачають свою рухливість і здатність до агломерації, але залишаються хімічно активними і зберігають основні фізичні характеристики [8]. Так, колоїдним розчинам наночастинок золота властива агрегативна нестійкість, особливо у присутності іонів (Na^+ , K^+ тощо). Для зменшення нестійкості загальноприйнятим є метод функціоналізації — покриття поверхні наночастинок хімічними речовинами з метою покращення її властивостей. Для функціоналізації використовують поверхнево активні речовини (натрій додецилсульфат, тетраметиламоній бромід), полімери (поліетиленгліколь, полістиренсульфонат), а також полі- L- глютамінову кислоту. Функціоналізовані наночастинок золота зберігають агрегативну стійкість протягом кількох місяців [6]. Експериментально виявлено, що при переході від макрофази до наночастинок електрохімічна активність благородних металів зростає, про що свідчить зсув потенціалу максимального струму окиснення золота зі зменшенням розміру частинок в область менш позитивних значень потенціалів [3, 6].

З наночастинками можливе протікання реакцій, які практично не йдуть на поверхні мікрочастинок. Каталітичні властивості благородних металів визначаються розмірами і формою частинок металу, ступенем дисперсності, природою носія, способом їх нанесення на поверхню електрода. Ефективність каталітичної реакції може зростати в кілька разів [6].

Існують різні способи отримання електродів з дрібнодисперсними часточками металів. Покращення електрокаталітичних властивостей благородних металів і їх бінарних систем досягається в результаті їх включення в полімерні плівки або на графітову підкладку, нанесену на поверхню електродів. Наявність наночастинок золота в кількості всього 0,006% в вугільно-пастовому електроді значно покращує його основні характеристики - чутливість, селективність і надійність, особливо щодо органічних сполук [5]. Включення наночастинок золота та срібла в модифікований полівінілпіролідом електрод підвищує каталітичні властивості в реакціях переносу електрона з білка при визначенні низькомолекулярних органічних субстратів [8].

Іншою перспективною нанорозмірною структурою є вуглецеві нанотрубки, які утворені атомами Карбону в стані sp^2 -гібридації. Провідність нанотрубки залежить від орієнтації площини графіту щодо осі нанотрубки. Співвідношення між довжиною нанотрубки та її радіусом дозволяє контролювати властивості цих матеріалів [4].

Модифікація електродів вуглецевими нанотрубками значно покращує робочі характеристики сенсорів. Їх великий внутрішній об'єм дозволяє розміщувати всередині маркери (метали і їх оксиди) зокрема для проведення імунохімічних реакцій та в ДНК-зондах. Вуглецеві нанотрубки сорбують білки та інші органічні сполуки, є носіями кофакторів різних ферментів, підсилюють електрокаталітичні ефекти, значно підвищуючи електропровідність. Так, вуглецеві нанотрубки можуть проводити електричний струм з густиною до 10^9 А/см², тоді як для металів максимальна густина струму складає 10^{-5} А/см² [9,10].

Існують два типи вуглецевих нанотрубок: одностінні та багатостінні нанотрубки, які широко використовуються для модифікації електродів завдяки великій питомій поверхні, здатності підсилювати перенесення електронів і високій електрохімічній і хімічній стабільності як в водних, так і безводних розчинах [4, 9]. Популярність використання таких електродів пояснюється їх електрохімічною інертністю, високою електрокаталітичною

активністю для більшості окисно-відновних реакцій, широким інтервалом робочих напруг [9].

Методи модифікації електродів вуглецевими нанотрубками можна умовно розділити на нековалентні та ковалентні [10]. Нековалентні методи передбачають формування шару вуглецевих нанотрубок на поверхні електрода за рахунок взаємодій Ван-дер-ваальса. Найпростіший варіант нековалентної модифікації - нанесення суспензії нанотрубок у воді або в органічному розчиннику на поверхню електрода і висушування з метою формування плівки вуглецевих нанотрубок. Найчастіше для осадження на поверхні електрода використовують окиснені вуглецеві нанотрубки, що відкриває можливості для їх подальшої хімічної модифікації. Методи нековалентної модифікації електродів суспензією вуглецевих нанотрубок доступні і прості у виконанні, проте вони програють в стабільності електродам, що містять масиви ковалентно приєднаних вертикально орієнтованих нанотрубок (табл.).

Таблиця

Переваги та недоліки фізичних та хімічних методів модифікації

Способи іммобілізації	Переваги	Недоліки
Нековалентна (фізична)	Низька собівартість, висока швидкість, мінімальна зміна рецепторів через відсутність хімічної взаємодії	Слабка фіксація реагентів на поверхні носія може призводити до їх часткового змивання при контакті з розчином
Ковалентна (хімічна)	Хімічна та механічна стійкість, можливість багаторазового використання після руйнування продукту реакції, промиванням кислотою або водою.	Багатостадійність та складність синтезу, токсичність реагентів, невелика їх доступність, висока собівартість

Проте в деяких випадках застосування наноматеріалів створює складності в роботі електрохімічних сенсорів. Зокрема, присутність електропровідних наночастинок всередині мембрани може призводити до непотрібної чутливості сенсора до сторонніх окисно-відновних систем [3]. Іншим недоліком електродів, створених з застосуванням наноматеріалів, є те, що їх складно підтримувати в чистому вигляді. Ця обставина обмежує можливості практичного застосування таких систем і робить ці електроди в багатьох випадках одноразовими. Для вирішення проблеми незворотної інактивації електродів розроблено електрохімічний сенсор, поверхня якого містить наночастинок оксиду титану. Відомо, що самоочисні поверхні з оксиду титану останнім часом застосовуються в різних сферах: від виготовлення самоочисних вікон до покриттів для медичних інструментів. Механізм очищення таких систем достатньо простий – ультрафіолет, джерелом якого може бути як сонячне світло, так і штучні УФ-лампи, ініціює фотокаталітичні процеси, що сприяють руйнуванню органічних забруднень [11].

Ще одним напрямком модифікації електрохімічних сенсорів є створення електродів ультрамікро- та нанорозмірів. Зменшення розмірів електрода призводить до зростання щільності реєстрованого струму. Знизити межу виявлення електрохімічного мінідатчика можна за рахунок збільшення співвідношення сигнал / шум. Мініатюризація електродів дозволяє вивчати механізми протікання електрохімічних реакцій: дослідження

елементарних стадій електрохімічного процесу переносу заряду, гетерогенних констант швидкостей переносу електрону, визначення продуктів проміжних реакцій, особливості електрокаталізу. Застосування мініелектродів зменшує необхідний об'єм проби та час проведення експерименту, дає можливість широкого проведення біохімічних досліджень [12,13].

Висновок. Модифікація електрохімічних сенсорів наноструктурованими матеріалами забезпечує нові можливості для їх вдосконалення завдяки унікальним хімічним і фізичним властивостям наноб'єктів різних видів та значно розширюють коло досліджуваних речовин. Каталіз електрохімічних реакцій, інтенсифікація процесу переносу електронів між поверхнею електрода і реакційною сумішшю, покращення робочих характеристик електродів (зокрема чутливості та специфічності), зменшення електричного опору та збільшення електропровідності – це неповний перелік функцій, які відіграють наночастинки в складі електрохімічних сенсорів.

Сучасні способи модифікації електрохімічних сенсорів передбачають іммобілізацію наноматеріалів на поверхні електродів двома основними шляхами. *Хімічна іммобілізація* здійснюється за рахунок ковалентного щеплення модифікатора на поверхні електроду. *Фізична іммобілізація* реалізується завдяки закріпленню модифікатора на поверхні за рахунок адсорбції, виникненню водневого зв'язку, дії слабких електромагнітних сил міжмолекулярної та міжатомної дисперсійної, електростатичної, диполь-дипольної взаємодії.

Технології синтезу нанорозмірних об'єктів металів та їх бінарних сполук, вуглецевих нанотрубок дозволяють отримувати матеріали з різними властивостями. Проте нестабільність наноструктур, наявність можливих побічних реакцій між наночастинками та компонентами реакційної суміші, підвищена чутливість до побічних компонентів реакційної суміші, швидка інактивація поверхні електроду та проблеми з її регенерацією потребують проведення подальшої наукової роботи по вдосконаленню наномодифікованих електрохімічних сенсорів.

Список використаної літератури

1. Кислова О.В. Тенденції розвитку електрохімічних сенсорів різного типу / О.В.Кислова // Вісник КНУТД. – 2014. – № 6 (80). – с.135-143.
2. Кислова О.В. Електрохімічні ферментативні біосенсори / О.В. Кислова // Вісник КНУТД. – 2016. – №6 (104). – с. 204-211.
3. Luo X. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors/ X.Luo, A.Morrin, A. Killard, M.Smyth // *Electroanalysis*. – 2006 – V.18, № 4. – P.319 – 326.
4. Adhikari B., Govindhan M., Chen A. Carbon Nanomaterials Based Electrochemical Sensors/Biosensors for the Sensitive Detection of Pharmaceutical and Biological Compounds / B.Adhikari, M. Govindhan, A. Chen. // *Sensors*. – 2015. – V.15. – P. 22490-22508.
5. Electrochemistry and Electrocatalysis at Single Gold Nanoparticles Attached to Carbon Nanoelectrodes/Y.Yu, Y.Gao, K.Hu, et al.// *ChemElectroChem*. – 2015. – V.2, №1. – P. 58–63.

6. Formation of a single gold nanoparticle on a nanometer-sized electrode and its electrochemical behaviors./P.Sun, F.Li, C.Yang, et al. // *J. Phys. Chem. C.*– 2013. – V.117, № 12. – P. 6120–6125.
7. Wu H.-Y., Liu M., Huang M. Direct synthesis of branched gold nanocrystals and their transformation into spherical nanoparticles / H.-Y.Wu, M.Liu, M.Huang // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 19291–19294.
8. Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel / C.Kan, C.Wang, J.Zhu, et al. // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 858–865.
9. Gao C., Guo Z., Liu J.-H., Huang X.-J.. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors / C.Gao, Z.Guo, J.-H.Liu, X.-J.Huang. // *Nanoscale.* – 2012, №4. – P.1948-1963.
10. Carbon nanotube webs: a novel material for sensor applications /M. Musameh, M. Notivoli, M.Hickey, et al.// *Adv Mater.* – 2011/ – V.23, №7. – P.906–110.
11. Self-cleaning properties in engineered sensors for dopamine electroanalytical detection / G.Soliveri, V. Pifferi, G. Panzarasa et al. // *Analyst.* – 2015. V.140. – P.1486-1494.
- 12.Clausmeyer J., Schuhmann W. Nanoelectrodes: Applications in electrocatalysis, single – cell analysis and high-resolution electrochemical imaging/ J.Clausmeyer, W.Schuhmann // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* – 2016. – V.79. – P. 46–59
13. Cox J., Zhang B. Nanoelectrodes: recent advances and new directions / J.Cox, B.Zhang // *Annual Review of Analytical Chemistry.* – 2012. – V.5. – P. 253-272.

References

1. Kyslova O.V. Tendentsiyi rozvytku elektrohimichnykh sensoriv riznoho typu [Development trends of different types electrochemical sensors]. Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design, 2014, no. 6 (80), pp.135-143 (in Ukrainian).
2. Kyslova O.V. Elektrohimichni fermentatyvni biosensory [Electrochemical enzymatic biosensors]. Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design, 2016, no. 6 (104), pp. 204-211 (in Ukrainian).
3. X.Luo, A.Morrin, A. Killard, M.Smyth. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors. *Electroanalysis*, 2006, vol.18, no. 4, pp.319 – 326.
4. Adhikari B., Govindhan M., Chen A. Carbon Nanomaterials Based Electrochemical Sensors/Biosensors for the Sensitive Detection of Pharmaceutical and Biological Compounds. *Sensors*, 2015, vol.15, pp. 22490-22508.
5. Y.Yu, Y.Gao, K.Hu, et al. Electrochemistry and Electrocatalysis at Single Gold Nanoparticles Attached to Carbon Nanoelectrodes, *ChemElectroChem.*, 2015, vol.2, no. 1, pp. 58–63.
6. P.Sun, F.Li, C.Yang, et al. Formation of a single gold nanoparticle on a nanometer-sized electrode and its electrochemical behaviors. *J. Phys. Chem. C.*, 2013, vol.117, no. 12, pp. 6120–6125.
7. Wu H.-Y., Liu M., Huang M. Direct synthesis of branched gold nanocrystals and their transformation into spherical nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, pp. 19291–19294.

8. C.Kan, C.Wang, J.Zhu, et al. Formation of gold and silver nanostructures within polyvinylpyrrolidone (PVP) gel. J. Solid State Chem., 2010, vol. 183, pp. 858–865.
9. Gao C., Guo Z., Liu J.-H., Huang X.-J.. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors / C.Gao, Z.Guo, J.-H.Liu, X.-J.Huang. // Nanoscale. – 2012, №4. – P.1948-1963.
10. Carbon nanotube webs: a novel material for sensor applications /M. Musameh, M. Notivoli, M.Hickey, et al.// Adv Mater. – 2011/ – V.23, №7. – P.906–110.
11. G.Soliveri, V. Pifferi, G. Panzarasa et al. Self-cleaning properties in engineered sensors for dopamine electroanalytical detection. Analyst, 2015, vol.140, pp.1486-1494.
- 12.Clausmeyer J., Schuhmann W. Nanoelectrodes: Applications in electrocatalysis, single – cell analysis and high-resolution electrochemical imaging. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, vol.79, pp. 46–59.
13. Cox J., Zhang B. Nanoelectrodes: recent advances and new directions. Annual Review of Analytical Chemistry, 2012, vol.5, pp. 253-272.

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ КИСЛОВА О.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. *Обобщить существующие способы модификации электрохимических сенсоров различного типа действия с применением наноматериалов и нанотехнологий, определить дальнейшие перспективы их развития, показать преимущества и недостатки наномодифицированных электрохимических сенсоров.*

Методика. *Аналитические методы сравнения особенностей получения и функционирования наномодифицированных электрохимических сенсоров, механизма их действия, преимуществ и недостатков электрохимических наносенсоров.*

Результаты. *Проведенные исследования обобщили методы получения наномодифицированных электродов и стабилизации наночастиц, показали влияние наноматериалов на свойства электрохимических сенсоров.*

Научная новизна. *На основе исследования способов модификации электрохимических сенсоров обозначены возможные направления дальнейшего их совершенствования и стабилизации, улучшения и расширения функциональных свойств.*

Практическая значимость. *Обобщены факторы, необходимые для создания высокоэффективных современных сенсоров: выбор наноматериала для электрода, создание условий для повышения стабильности наночастиц, специфичности и чувствительности электродов, возможность регенерации поверхности электрода; минимизация побочных реакций между наночастицами и компонентами реакционной смеси, совершенствование электрохимических измерений.*

Ключевые слова: *электрохимические сенсоры, наночастицы металлов, углеродные нанотрубки, наноэлектроды, ковалентная и нековалентная иммобилизация.*

MODERN METHODS OF ELECTROCHEMICAL SENSORS MODIFICATION USING
NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

KYSLOVA O.V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Summarize ways to modify existing electrochemical sensors of various types of action with the using of nanomaterials and nanotechnologies, to outline the future prospects of their development, show the advantages and disadvantages electrochemical sensors with nanomaterials.

Methodology. Analytical methods for obtaining and functioning comparison electrochemical sensors with nanomaterials, mechanism of their action, advantages and disadvantages of electrochemical nanosensors.

Findings. The research summarized methods of producing electrodes with nanomaterials and stabilization of nanoparticles, showed the impact of nanomaterials on the properties of electrochemical sensors, their advantages and disadvantages.

Originality. Based on research methods modified electrochemical sensors outlined possible areas of their further improvement and stabilization, improvement and expansion of functional properties.

Practical value. Overview factors necessary for the creation of highly advanced sensors, nanomaterials choice for the electrode, creating conditions for improving the stability of nanoparticles, the specificity and sensitivity of the electrodes, electrode surface regeneration possibility; minimize potential side reactions between nanoparticles and reaction mixture components, improving the electrochemical measurements.

Keywords: electrochemical sensors, metal nanoparticles, carbon nanotubes, nanoelectrodes, covalent and non-covalent immobilization.