

Электрохемилюминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками

Ю.Т. Жолудов*, Е.М. Белаш, Н.Н. Рожицкий†

Харьковский национальный университет радиоэлектроники, пр. Ленина, 14, Харьков 61166, Украина

(Одержано 20.12.2011; опубліковано online 04.06.2012)

В работе проведены исследования электрохимических и электрохемилюминесцентных свойств электродов, модифицированных пленками поливинилового спирта, содержащими люминофор трис-бипиридилный комплекс рутения и углеродные нанотрубки. Исследованные электродные структуры показали пригодность для создания нанотехнологичных ЭХЛ-сенсоров для анализа водных сред.

Ключевые слова: электрогенерированная хемилюминесценция, сенсор, углеродные нанотрубки, модифицированный электрод, анализ.

PACS numbers: 78.60.Fi, 78.60.Ps

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод электрогенерированной хемилюминесценции (ЭХЛ) находит широкое применение в анализе для детектирования веществ в жидких средах [1]. Основные сферы применения метода – биология, медицина, экология, фармация и ряд других. Явление ЭХЛ представляет собой хемилюминесценцию, реагенты в которой рождаются в процессе электролиза раствора. Таким образом, основным аналитическим сигналом в данном методе является свет, испускаемый за счет неоптического возбуждения, что существенно повышает соотношение сигнал/шум и чувствительность анализа. Также это метод анализа привлекателен ввиду его высокой селективности, простоты реализации и экспрессности [2].

Одновременно с ростом популярности ЭХЛ метода анализа в аналитике наблюдается тенденция перехода от использования достаточно объемных лабораторных приборов к миниатюрным аналитическим устройствам – сенсорам. Для электрохимического и ЭХЛ анализа электроды таких сенсоров перспективно изготавливать в виде слоистых структур, поверхность которых модифицирована некоторой функциональной пленкой, содержащей компоненты (реагенты), необходимые для проведения количественного анализа жидкой среды [3, 4].

Одним из многообещающих способов получения функциональных покрытий для электрохимического и ЭХЛ анализа является использование полимерных матриц с внедренными углеродными нанотрубками (УНТ). УНТ выполняют в матрице роль проводников, по которым заряд переходит с поверхности электрода к окисляемому/восстанавливаемому в процессе электролиза компоненту раствора. При этом хорошо известна каталитическая активность УНТ в отношении соединений, которые не проявляют электрохимической активности на традиционных электродных материалах. Еще одним преимуществом электродов, модифицированных УНТ, является более низкий емкостной ток по сравнению с обычными электродами, что повышает соотношение сигнал/шум при электрохимическом детектировании аналитов. Та-

ким образом, разработка и исследование детекторных электродных элементов, поверхность которых модифицирована с использованием современных нанотехнологий, для электрохимических и ЭХЛ сенсоров с высокими метрологическими характеристиками является весьма актуальной задачей.

Целью данной работы является создание и исследование электрохимических и ЭХЛ свойств детекторных элементов сенсоров, модифицированных органическими пленками поливинилового спирта (ПВС) с внедренными УНТ и органическим люминофором трис-бипиридилный комплекс рутения ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для формирования пленки на поверхности электродов использовался метод центрифугирования, т.е. раствор пленкообразующих компонентов наносился на поверхность вращающейся подложки, где растекался тонким слоем с дальнейшим улетучиванием растворителя и формированием пленки.

В работе исследованы электрохимические и ЭХЛ свойства пленок на поверхности плоских стеклоуглеродных (марка СУ-2000) электродов размерами 15×25 мм. Пленки состояли из пленкообразующей матрицы ПВС, УНТ и молекул водорастворимого органического люминофора $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Используемый в данной работе комплекс рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ обладает высокой стабильностью свойств в водной среде и способен испускать ЭХЛ с высокой квантовой эффективностью.

Для приготовления раствора пленкообразующей матрицы 15 мг ПВС (молекулярная масса $M_0 \approx 100.000$) растворялось в 2-х мл смеси бидистиллированной воды и диметилформамида в объемном соотношении 1:1. Смесь выдерживалась при температуре 90°C на протяжении 2-х часов, затем охлаждалась до температуры 4°C в холодильнике и выдерживалась еще 12 часов.

Для приготовления пленок структуры ПВС/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ без УНТ в приготовленный таким образом

* yurets_z@rambler.ru

† rzh@kture.kharkov.ua

раствор ПВС (2 мл) добавляли 5 мг комплекса рутения $[Ru(bpy)_3^{2+}]Cl_2$ и перемешивали при комнатной температуре в течение 5 минут.

Для приготовления пленок с УНТ в приготовленный раствор ПВС (2 мл) добавляли 2 мг углеродных нанотрубок и 5 мг комплекса рутения $[Ru(bpy)_3^{2+}]Cl_2$, после чего перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа.

Нанесение на подложку осуществлялось методом центрифугирования, для чего 50 мкл раствора наносили на стеклогуглеродную подложку, которая вращалась со скоростью 3000 об/мин, в течение 60 с. После нанесения подложка с пленкой выдерживалась при температуре 80 °С на протяжении 1 часа.

Для возбуждения ЭХЛ в раствор добавляли сореагенты – хорошо известный в области водной ЭХЛ трипропиламин (ТПА) и новый сореагент тетрафенилборат натрия (ТФБН), исследованный ранее в лаборатории «Аналитической оптохимотроники» [5], которые работают в анодной области потенциалов. В качестве фонового электролита использовался 0,1 М раствор $NaClO_4$.

Все исследования электрохимических и ЭХЛ свойств модифицированных электродов проводились методом циклической вольтамперометрии при скорости сканирования потенциала 100 мВ/с на программно-аппаратном комплексе «ЭЛАН-3d», разработанном в лаборатории «Аналитической оптохимотроники» [6]. На рис.1 приведена схема измерительного модуля комплекса.

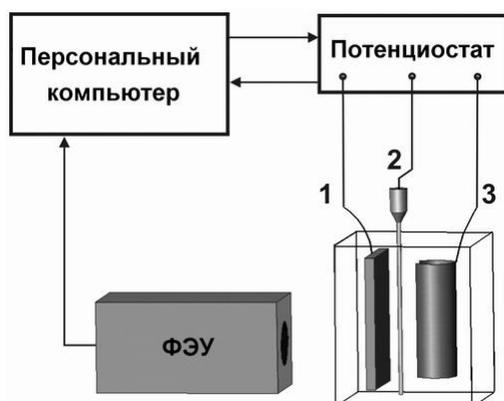


Рис. 1 – Схема измерительного модуля комплекса «ЭЛАН-3d»: 1 – модифицированный рабочий электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод

Модифицированная пленкой подложка помещается в прямоугольную кварцевую кювету так, что покрытая пленкой сторона обращена к внешней грани кюветы, за которой расположено окно фотоэлектронного умножителя. Вспомогательный электрод представляет собой платиновую фольгу, свернутую в виде цилиндра для увеличения рабочей поверхности. Немодифицированные поверхности стеклогуглеродной подложки покрывались парафином, а в рабочей поверхности оставлялось непокрытым окно площадью 50 мм².

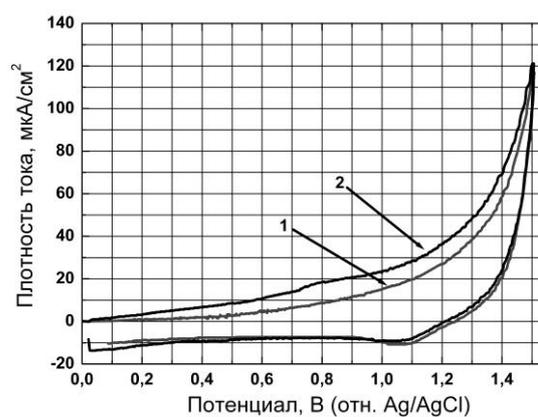
Объем раствора в ячейке с помощью полиэтиленового капилляра соединен с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения, относительно которого измеряются все потенциалы в работе.

3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

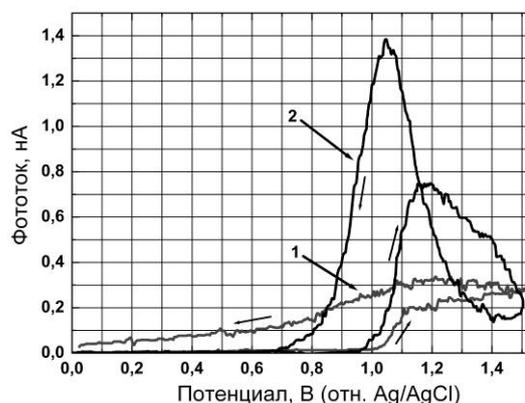
На рис. 2 приведены результаты исследования электрохимического и ЭХЛ поведения электродов, модифицированных люминофором $Ru(bpy)_3^{2+}$ в матрице ПВС в анодной области потенциалов.

Аналогичные результаты для электродов, модифицированных люминофором $Ru(bpy)_3^{2+}$ в матрице ПВС с добавлением углеродных нанотрубок приведены на рис. 3.

Как видно из сравнения результатов двух исследований, при добавлении в матрицу ПВС углеродных нанотрубок фоновый ток разряда растворителя (кривая 1 на рис. 2а и 3а) увеличивается почти в 2 раза. По всей видимости, это обусловлено увеличением проводимости пленки за счет переноса заряда вдоль УНТ, которые обладают достаточно высокой латеральной электропроводностью.



а

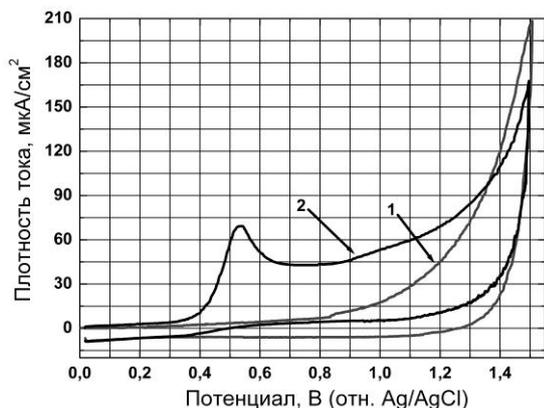


б

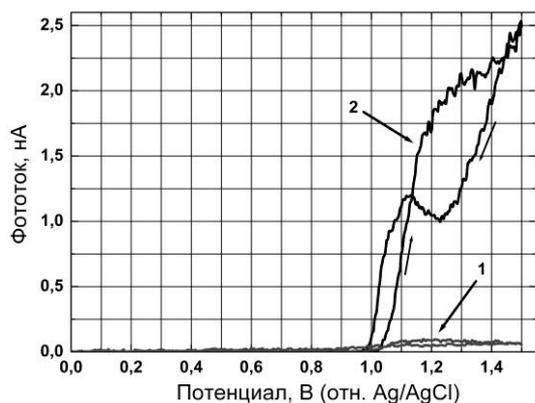
Рис. 2 – Циклическая вольтамперограмма (а) и отклик ЭХЛ (б) стеклогуглеродных электродов, модифицированных $Ru(bpy)_3^{2+}$ в матрице ПВС в воде без добавления сореагента (1) и с добавлением 0,1 мМ ТПА (2). Фоновый электролит 0,1 М $NaClO_4$

Также из сравнения рисунков 2а и 3а следует, что волна электрохимического окисления ТФБН отчетливо видна при потенциале 0,55 В (рис. 3а, кривая 2), в то время как волны окисления ТПА практически не видны (рис. 2а, кривая 2). Такое поведение может иметь двойное объяснение. Во-первых, это влияние на проводимость пленки самих УНТ. Имен-

но УНТ способствуют высокому току окисления сорегента ТФБН на рис.3а. Также такое поведение может быть связано со структурой матрицы ПВС в различных условиях. Учитывая тот факт, что ПВС частично растворяется в воде, превращаясь в гелеобразную пленку, не исключено сильное влияние на его структуру рН среды, который в данном случае может значительно сдвигаться в щелочную область при наличии в растворе ТПА. При этом ТФБН на данный параметр раствора практически не влияет.



а



б

Рис. 3 – Циклическая вольтамперограмма (а) и отклик ЭХЛ (б) стеклоуглеродных электродов, модифицированных Ru(bpy)₃²⁺ с УНТ в матрице ПВС в воде без добавления сорегента (1) и с добавлением 0,13 мМ ТФБН (2). Фоновый электролит 0,1 М NaClO₄

Анализ отклика ЭХЛ исследованных пленок показывает достаточную схожесть процессов в обоих случаях. Эмиссия ЭХЛ начинается при потенциале около 1 В после начала окисления люминофора Ru(bpy)₃²⁺. Во втором случае максимальная интенсивность свечения примерно в 1,5 раза выше, но из проведенных исследований невозможно сделать однозначный вывод о том, что это обусловлено именно наличием в пленке УНТ. Следует отметить, что обратная волна ЭХЛ на рис. 2б (кривая 2) существенно сдвинута по потенциалу относительно прямой и имеет большую интенсивность. Это косвенно может подтверждать замедленность процессов в пленках при отсутствии в них УНТ.

Также очевидно, что при добавлении в раствор

сорегентов ТПА и ТФБН интенсивность ЭХЛ возрастает относительно фонового свечения в 5 (рис. 2б) и 20 (рис. 3б) раз соответственно, в то время как изменение электрохимического тока в первом случае незначительно, а во втором случае составляет примерно 15 раз. Т.е. применение электрохимического анализа для определения ТПА, используя разработанные электродные структуры крайне затруднительно, в то время как ЭХЛ метод позволяет уверенно детектировать оба соединения в растворе с достаточно низким пределом обнаружения.

Для определения стабильности предложенного типа пленок для создания ЭХЛ сенсоров также проведено исследование влияния водной среды на временную стабильность люминесцентных свойств пленок структуры ПВС/ УНТ/ Ru(bpy)₃²⁺. Для этого была изучена зависимость интенсивности фотolumинесценции пленки такого состава от времени выдерживания в воде при температуре 24°С. Было обнаружено снижение интенсивности фотolumинесценции в полосе испускания комплекса Ru(bpy)₃²⁺. Кинетика интенсивности люминесценции на длине волны максимума испускания λ_{lum} = 600 нм при возбуждении в максимуме полосы поглощения на длине волны λ_{ex} = 450 нм представлена на рис. 4.

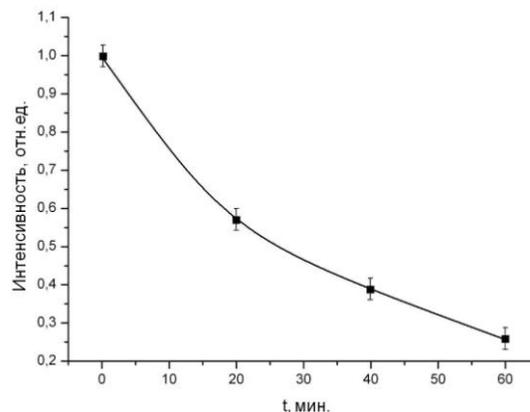


Рис. 1 – Кинетика интенсивности фотolumинесценции комплекса [Ru(bpy)₃]²⁺ в пленке ПВС/ УНТ/[Ru(bpy)₃]²⁺ при обработке пленки в водной среде при температуре 24 °С

Как видно из рисунка, интенсивность фотolumинесценции на протяжении выдерживания пленки ПВС/ УНТ/ Ru(bpy)₃²⁺ в водной среде снижается в 3,5 ÷ 4 раза за 60 минут. Учитывая тот факт, что комплекс Ru(bpy)₃²⁺ хорошо растворим в воде, зависимость, представленная на рис. 4 свидетельствует о достаточно слабой химической связи электрохемилюминофора с матрицей из полимера ПВС с углеродными нанотрубками. Таким образом, происходит набухание пленки ПВС в воде, ее превращение в гелеобразную структуру и вымывание люминофора Ru(bpy)₃²⁺ в водную фазу. Исходя из длительности проведения самой процедуры ЭХЛ-анализа (несколько минут), такая кинетика вымывания люминофора с поверхности электрода сенсора является вполне удовлетворительной.

4. ВЫВОДЫ

В данной работе были получены и исследованы электрохимические и ЭХЛ свойства электродов, модифицированных органическими пленками поливинилового спирта с внедренными УНТ и органическим люминофором Ru(bpy)₃²⁺. Обнаружено различие в кинетике переноса заряда через пленки при наличии и в отсутствие УНТ. Полученные результаты ЭХЛ исследований также показывают, что подобные структуры могут применяться для детектирования в растворе различных веществ, являющихся со-

реагентами для возбуждения ЭХЛ. В частности эмиссия ЭХЛ при наличии в растворе 0,1 мМ ТПА превышает уровень фонового сигнала в 5 раз, а при наличии 0,13 мМ ТФБН – в 20 раз.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Все исследования были проведены при поддержке проектов № 4495 и № 5067 Украинского научно-технологического центра (руководитель – проф. Рожицкий Н.Н.).

Електрохемілюмінесцентні властивості органічних плівок з введеними вуглецевими нанотрубками

Ю.Т. Жолудов, О.М. Білаш, М.М. Рожицький

Харківський національний університет радіоелектроніки, пр. Леніна, 14, Харків 61166, Україна

В роботі проведені дослідження електрохімічних та електрохемілюмінесцентних властивостей електродів, модифікованих плівками полівинилового спирту, що містять люмінофор трис-біпіридинний комплекс рутенію та вуглецеві нанотрубки. Досліджені електроди показали придатність для створення нанотехнологічних ЕХЛ-сенсорів для аналізу водних середовищ.

Ключові слова: електрогенерована хемілюмінесценція, сенсор, вуглецеві нанотрубки, модифікований електрод, аналіз.

Electrochemiluminescent Properties of Organic Films with Incorporated Carbon Nanotubes

Yu.T. Zholudov, O.M. Bilash, M.M. Rozhitskii

Kharkiv National University of Radio Electronics, 14, Lenin Ave., Kharkiv 61166, Ukraine

This work describes the study of the electrochemical and electrochemiluminescent properties of electrodes modified by films of polyvinyl alcohol containing luminophor tris-bipyridine ruthenium and carbon nanotubes. Studied electrode structures showed good applicability for the development of nanotechnological ECL-sensors intended for the assay in aqueous mediums.

Keywords: Electrogenerated chemiluminescence, Sensor, Carbon nanotubes, Modified electrode, Assay.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. K.A. Fährnich, M. Pravda, G.G. Guilbault, *Talanta* **54**, 531 (2001).
2. N.N. Rozhitskii, *J. Anal. Chem.* **47**, 1288 (1992).
3. X. Zhang, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* **92**, 5566 (1988).
4. M.M. Richter, F.F.-R. Fan, F. Klavetter, A.J. Heeger, A.J. Bard, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 115 (1994).
5. Yu. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, M. Rozhitskii, *Analyt* **136**, 598 (2011).
6. Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, Е.А. Кукоба, О.М. Білаш, М.М. Рожицький, *Радіотехніка: Всеукр. межвед. на-учн.-техн. сб.* **158**, 180 (2009).