

# Modified graphene materials for electrochemical sensing applications

## Streszczenie

Rosnąca świadomość społeczeństwa w aspekcie monitorowania stanu zdrowia i ochrony środowiska spowodowała znaczny wzrost zainteresowania nowoczesnymi technikami detekcji analitów z grupy neuroprzekaźników i farmaceutyków. Sensory elektrochemiczne są obiecującą alternatywą dla obecnie stosowanych technik analitycznych takich jak wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. High Performance Liquid Chromatography - HPLC) i techniki spektroskopowe. Głównym elementem sensora elektrochemicznego jest elektroda pracująca. Niemodyfikowana elektroda pracująca sensora elektrochemicznego charakteryzuje się słabą odpowiedzią prądową pochodzącą od wykrywanych analitów. Jednym z kierunków rozwoju prowadzących do wzmocnienia rejestrowanego sygnału, a tym samym do poprawy parametrów pracy sensorów elektrochemicznych, jest opracowanie nowoczesnych materiałów elektrodowych. Dodatkowo obiecującym kierunkiem badawczym jest miniaturyzacja obecnie wykorzystywanych układów pomiarowych w celu testowania w czasie rzeczywistym próbek o małych objętościach.

Celem pracy było opracowanie i zastosowanie materiałów grafenowych i ich kompozytów do modyfikacji elektrod pracujących (GCE) sensorów elektrochemicznych dopaminy (DA), kwasu askorbinowego (AA), kwasu moczowego (UA) i diklofenaku (DCF), które umożliwią wykrycie wyżej wymienionych analitów w niskich stężeniach z wysoką czułością. W pracy zsyntezowano trzy grupy materiałów na bazie zredukowanego tlenku grafenu (RGO). Pierwsza z nich to domieszkowany azotem RGO (NRGO) i jego kompozyty z nanocząstkami złota (AuNPs/NRGO), druga grupa obejmuje kompozyty termicznie zredukowanego RGO (TRGO) z polyaniliną (PANI/TRGO), a trzecia grupa materiałów to dwuskładnikowe i trójskładnikowe kompozyty RGO z tlenkami żelaza i cyny oraz PANI (FSG i PFSG).

W badaniach stosowano szereg zaawansowanych technik analitycznych do charakteryzacji kompozytów i ich składników (FESEM, HRTEM, XPS, EA, sorpcja N<sub>2</sub>, XRD, pomiary przewodnictwa elektrycznego). Określono wpływ morfologii i składu chemicznego kompozytów na detekcję wymienionych analitów z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej (CV) i woltamperometrii pulsowo-różnicowej (DPV) wyznaczając takie parametry pracy czujnika jak limit detekcji (LD), zakres liniowej pracy (LR), czułość, selektywność i stabilność pracy.

W pracy wykazano korzystny wpływ domieszkowania materiału grafenowego azotem na homogeniczną dystrybucję AuNPs i na właściwości elektrochemiczne materiału. Zoptymalizowano ilość PANI w kompozytach PANI/TRGO i określono wpływ temperatury redukcji TRGO na jej dystrybucję. Przeprowadzone badania wskazują również na synergiczne działanie pomiędzy składnikami kompozytu PFSG mające korzystny wpływ na parametry pracy czujnika. Wykazano, że najlepsze parametry elektrochemicznej detekcji DA, w tym LD można uzyskać modyfikując elektrodę GCE materiałem PFSG (LD = 76 nM). Najniższe wartości LD w przypadku detekcji AA i UA uzyskano dla czujnika z elektrodą GCE modyfikowaną odpowiednio AuNPs/NRGO (LD = 44  $\mu$ M) i FSG15:85 (LD = 328 nM). Natomiast w jednoczesnej detekcji DA, AA i UA najbardziej efektywny okazał się układ z elektrodą AuNPs/NRGO/GCE. Najniższy LD w detekcji DCF zarejestrowano dla elektrody GCE modyfikowanej TRGO700 (LD = 61 nM).

Zaprojektowano również zminiaturyzowany układ pomiarowy do detekcji DCF wykorzystujący elektrody przygotowane w oparciu o technologię inkjet-printed. Elektrody typu inkjet-printed przygotowano na bazie tuszu z tlenku grafenu (GO) nadrukowanego na Kapton<sup>®</sup>, który następnie został poddany termicznej redukcji. Wykazano wysoką skuteczność procesu redukcji GO na Kaptonie<sup>®</sup>.

Prezentowane w pracy doktorskiej wyniki badań nadają nowy kierunek badaniom nad nowoczesnymi materiałami elektrodowymi sensorów elektrochemicznych wykorzystujących modyfikowane materiały grafenowe.