

VLASTNOSTI A ELEKTROCHEMICKÉ VYUŽITIE GRAFÉNU

ĽUDMILA KLUKOVÁ, TOMÁŠ BERTÓK
a JÁN TKÁČ

*Oddelenie glykobiotechnológie, Chemický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava
ludmila.klukova@savba.sk*

Došlo 24.5.13, prijaté 29.8.13.

Kľúčové slová: nanočastice, elektrochémiá, grafén

Obsah

1. Úvod
2. Nanomateriály
 - 2.1. Rozdelenie a úloha nanomateriálov
 - 2.2. Syntéza a charakterizácia nanočastíc
3. Grafén
 - 3.1. Syntéza grafénu
 - 3.2. Grafénový oxid, redukovaný grafénový oxid
 - 3.3. Funkcionalizácia grafénu
 - 3.4. Praktické využitie grafénu
4. Záver

1. Úvod

Ubehlo 54 rokov od pamätnej prednášky Richarda Feynmana (nositeľa Nobelovej ceny za fyziku), ktorý ako prvý predpovedal možnosť vytvárania materiálov na úrovni atómov či molekúl a dnes nás už nanomateriály bežne obklopujú v podobe spotrebiteľského tovaru či farmaceutických produktov. Nanotechnológia prináša nový prístup, ktorý sa vzťahuje na porozumenie a zvládnutie vlastností hmoty v rozsahu nanoveľkosti ($1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). Každú časticu s minimálne jedným rozmerom menším ako 100 nm možno teda definovať ako nanočasticu¹. Na tejto úrovni hmota prejavuje rozdielne a mnohokrát pozoruhodné vlastnosti, napr. nanočastice oproti väčším časticiam z toho istého materiálu vykazujú niektoré efekty kvantových rozmerov. Jedinečnosť nanomateriálov zahŕňa tiež lepšie elektromagnetické, katalytické a farmakokinetické vlastnosti, špecifické optické vlastnosti, ďalej väčšiu odolnosť, pružnosť, tvárnosť, vyššiu tepelnú stabilitu a povrchovú reaktivitu^{2,3}. Nanotechnológie dnes v značnej miere ovplyvňujú smerovanie priemyselnej výroby a ich aplikácia ponúka možné riešenia mnohých aktuálnych problémov (napr. šetrenie zdrojov, zníženie množstva odpadu a emisií).

2. Nanomateriály

2.1. Rozdelenie a úloha nanomateriálov

Existuje mnoho nanočastíc zložených z rôznych materiálov, ktoré boli dôkladne preskúvané a našli svoje uplatnenie vo viacerých vedných odboroch vrátane chémie, materiálovej vedy, fyziky, elektrotechniky či medicíny. Z analytického hľadiska možno nanočastice zatriediť na častice obsahujúce anorganický element (najčastejšie kov alebo oxid kovu, napr. Fe_3O_4 , polovodiče, ušľachtilé kovy, TiO_2 , SiO_2) alebo častice založené na organickej molekule, napr. dendriméry, lipozómy, uhlíkové nanočastice⁴. Ďalšie možné rozdelenie je na základe ich pôvodu (prírodné, arteficiálne), alebo na základe homogenity (jednoduché alebo hybridné zloženie)⁵. Z elektrochemického hľadiska má najväčší význam rozdelenie nanočastíc v závislosti od ich schopnosti viesť elektrický prúd. K jedným z najvodivejších patria kovové nanočastice, ktoré možno v princípe rozdeliť na nanočastice z ušľachtilých kovov (napr. Au, Ag, Pt) a z neušľachtilých kovov (napr. z magnetických kovov). Významnú skupinu tvoria nanočastice na báze uhlíka, ktorá zahŕňa tak ako extrémne vodivé materiály (napr. fullerén, grafén), tak aj menej vodivé (napr. niektoré nanorúrky).

Jednotlivé nanočastice hrajú, v závislosti od ich unikátnych vlastností, rôznu úlohu v elektrochemických snímacích systémoch. Vo všeobecnosti však možno ich funkcie sumarizovať nasledovne: sú elegantným prostriedkom na imobilizáciu biomolekúl, majú silné katalytické vlastnosti elektrochemických reakcií, zlepšujú transfer elektrónov, môžu byť využité na značenie biomolekúl, prípadne slúžia ako reaktant a enormne zvyšujú snímací povrch⁶.

2.2. Syntéza a charakterizácia nanočastíc

Dôležitým aspektom špecifických vlastností nanočastíc nie je len ich veľkosť, ale aj tvar (napr. sférické nanočastice, nanorúrky, nanovlákná). Kľúčovým krokom je preto ich samotná syntéza a charakterizácia nososyntetizovaných nanočastíc. V súčasnosti existujú dva základné princípy syntézy nanočastíc: tzv. „bottom-down“ a „bottom-up“. Prvý prístup (bottom-down) zahŕňa postupné „rozbitie“ vstupného materiálu (makroskopických fragmentov) až na nanoštruktúry (napr. príprava grafénu z grafitu). Naopak, pri syntéze „bottom-up“ sa postupne z atómov vytvoria najskôr molekulárne štruktúry a z nich následne príslušné nanočastice (napr. syntéza kvantových bodiek CdS za pomoci polymérov)⁷.

Na charakterizáciu veľkosti a tvaru jednotlivých nanočastíc sa využívajú najčastejšie techniky ako TEM (transmisná elektrónová mikroskopia), SEM (skenovacia elektrónová mikroskopia), STM (skenovacia tunelová

mikroskopia) a AFM (atómová silová mikroskopia)⁷. Pomerne rozšírenou a široko využívanou metódou je AFM. Táto technika bola vytvorená, aby prekonala limitácie „svojej staršej sestry“ – skenovacej tunelovej spektroskopie. Hoci obidve metódy využívajú skenovaciu sondu na zobrazenie povrchu s vysokým rozlíšením, pomocou STM je možné skúmať iba vodivé materiály (sleduje sa tunelový prúd medzi ostrým hrotom a povrchom vzorky). Naproti tomu, AFM dokáže „zmapovať“ akýkoľvek typ povrchu a teda okrem vodičov a polovodičov aj polyméry, keramiku, sklo či rôzne biologické vzorky⁸. Základné komponenty AFM mikroskopu tvorí piezoelektrický skener, pružný nosník s ostrým hrotom, laser a fotodiódový detektor. AFM metóda je založená na jednoduchom princípe, kedy sú sledované pohyby ostrého hrotu (na pružnom ramene), pomocou zmeny vychýlenia lúča lasera. Výstupom takéhoto merania sú obrázky s vysokým rozlíšením s možnosťou analýzy natívnych štruktúr za fyziologických podmienok⁹.

3. Grafén

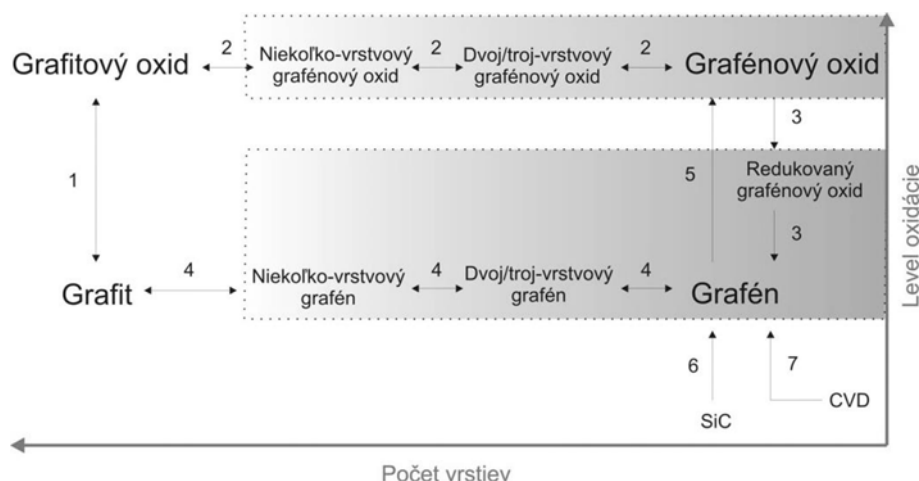
Grafén a grafit sú dve podobné a predsa diametrálne odlišné formy uhlíka. Grafit (tuha) je zložený z mnohých sp^2 -hybridizovaných planárnych vrstiev uhlíka, pričom vertikálne väzby medzi nimi sú slabé. Grafén oproti tomu tvorí len jediná vrstva šesťuholníkových planárnych štruktúr, má teda hrúbku jedného atómu uhlíka a podstatne odlišné fyzikálne vlastnosti. O jeho objav sa zaslúžil profesor Andre Geim, ktorému bola spolu s jeho kolegom Konstantinom Novoselovom v roku 2010 udelená Nobelova cena za fyziku. Grafén preukázal radu zaujímavých vlastností, a preto aj napriek svojej krátkej histórii vyvolal obrovský záujem mnohých vedcov¹⁰. Tento úžasný nový materiál sa vyznačuje vysokou pohyblivosťou elektrónov pri izbovej teplote ($250\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), enormnou tepel-

nou vodivosťou ($3000\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$), vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami (tuhosť, pevnosť, pružnosť) a extrémne veľkým povrchom ($2600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)¹¹. Okrem toho, má výnimočné optické vlastnosti (napr. prepúšťa svetlo, zháša fluorescenciu), je nepriepustný pre akékoľvek plyny, odoláva extrémne vysokej hustote elektrického náboja (milión krát viac ako meď) a navyše je biokompatibilný. Všetky tieto vlastnosti naznačujú, že by grafén mohol nahradiť množstvo existujúcich materiálov (napr. v elektrotechnike)¹¹ a niet pochýb o tom, že je aj ideálnym materiálom pre elektrochemické aplikácie¹².

3.1. Syntéza grafénu

Na pochopenie elektrochemických vlastností grafénu je potrebné poznať spôsoby jeho výroby. Grafén môže byť pripravený niekoľkými cestami: mechanickou exfoliáciou grafitu, chemickým odparovacím naprašovaním, epitaxiálnym rastom na elektricky nevodivých povrchoch, oxidatívnou exfoliáciou grafitu (obr. 1)¹³, alebo postupným odvíjaním uhlíkových nanorúrok (CNTs) rôznymi spôsobmi (metóda so sebou prináša nebezpečenstvo zavedenia kovových nečistôt do grafénovej štruktúry, ktoré CNTs môžu prirodzene obsahovať, čo následne vedie k nepredvídateľnému elektrochemickému správaniu týchto materiálov ako aj toxicity)¹².

Mechanická exfoliácia je jednoduché odlupovanie vrstiev komerčne dostupného vysoko-orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG, highly-oriented pyrolytic graphite) pomocou lepiacej pásky (tzv. pásková metóda). Touto metódou je možné pripraviť jednovrstvový aj niekoľkovrstvový grafén. Hoci mechanická exfoliácia prvý krát použil Andre Geim a Konstantinom Novoselovom¹⁰ viedla k množstvu zaujímavých objavov, tento prístup syntézy je limitovaný nízkou produktivitou. Na druhej strane, chemická oxidácia grafitu a následná exfoliácia



Obr. 1. Schématické zobrazenie rôznych možností prípravy grafénu; 1 – oxidácia grafitu; 2 – postupná exfoliácia grafitového oxidu; 3 – redukcia grafénového oxidu; 4 – mechanická exfoliácia grafitu; 5 – oxidácia grafénových plátov; 6 – termálna dekompozícia na SiC platni; 7 – rast grafénových filmov pomocou chemického odparovacieho naprašovania

poskytuje veľké množstvo jednovrstvového grafénového oxidu, avšak toto invazívne chemické ošetrovanie vedie k tvorbe rôznych štrukturálnych defektov. Mechanická exfoliácia je teda aplikovateľná vtedy, ak sa vyžaduje zachovanie pôvodnej grafénovej štruktúry. Existuje aj tzv. mechanická exfoliácia grafitu pomocou kvapalnej fázy, ktorá je založená na vystavení materiálu rozpúšťadlu s určitým povrchovým napätím (väčšinou ide o bezvodé rozpúšťadlá; pri použití surfaktantu je možné použiť aj vodné). Pôsobením sonikácie dôjde k oddeleniu jednotlivých vrstiev grafénu a výsledkom je pomerne vysoký výťažok jednovrstvového grafénu¹¹.

„Veľkoplošné“ grafénové filmy môžu rásť na substrátoch prechodných kovov (napr. nikel, meď, paládium) s využitím chemického odparovacieho naprašovania (CVD, chemical vapor deposition). Pri tejto metóde pláty kovov (Cu) slúžia ako katalyzátory a plyn (CH_4) je zdrojom uhlíka, pričom dôjde k formovaniu jedného a dvojvrstvových filmov grafénu. Naopak, pri použití Ni ako katalyzátora dochádza väčšinou k vytvoreniu viacvrstvového grafénu¹⁴. Grafén pripravený pomocou CVD obsahuje určité množstvo nečistôt a v dôsledku transportu z vodivého povrchu na nevodivý (tento krok je nevyhnutný na výrobu rôznych zariadení, napr. tranzistorov) sa ich obsah môže ešte zvýšiť¹⁵. Zaujímavosťou tejto metódy je, že zavedením iného plynu (napr. NH_3) dochádza k substitúcii uhlíka za tvorby rôznych pyridických alebo pyrolických štruktúr. Takýto dusíkom obohatený grafén (tzv. N-grafén) vykazuje pozoruhodné vlastnosti. Napríklad Dai a jeho skupina využili N-grafén pre redukciu kyslíka v palivových článkoch, kde takto modifikovaná elektróda vykazovala (v ustálenom stave) $3\times$ vyšší katalytický prúd ako Pt/C elektróda pri veľkom potenciálovom rozsahu. Navyše, aj dlhodobá stabilita a toxicita N-grafénovej elektródy bola lepšia v porovnaní s Pt/C elektródou na redukciu kyslíka v alkalickom elektrolyte¹⁶.

Ďalšia metóda na získanie ľubovoľne veľkého grafénového „listu“ je dekompozícia na karbide kremíka (SiC) pri vysokých teplotách za vysokého vákuu. Významným plusom tohto postupu je, že vzniknutý grafén nie je nutné premiestňovať na nevodivý povrch, keďže sám karbid kremíka je izolátor. Preto napríklad, veľké integrované obvody obsahujúce stovky tranzistorov môžu byť konštruované na jednom veľkoplošnom graféne (na SiC) použitím štandardných mikroelektronických metód¹⁷. Formovanie grafénovej vrstvy sa uskutočňuje sublimáciou Si zo substrátu, čím sa umožní preskupenie uhlíka do grafénových štruktúr (hrúbka grafénu je závislá od času žihania a teploty). Starostlivá kontrola sublimácie vedie k tvorbe veľmi tenkej vrstvy grafénu po celom SiC povrchu. Táto metóda vyvoláva veľké nádeje o ľahšom využívaní grafénu v elektrickom priemysle¹¹.

3.2. Grafénový oxid, redukovaný grafénový oxid

Príprava grafénu cez grafénový a redukovaný grafénový oxid zahŕňa niekoľko krokov (obr. 1). Prvotná oxidácia grafitu prebieha (najčastejšie) pomocou Hummersovej

metódy (pôsobením oxidovadiel KMnO_4 a NaNO_3 v koncentrovanej H_2SO_4) za vzniku grafitového oxidu¹⁸. V porovnaní s pôvodným grafitom, grafitový oxid nesie hydroxy- a epoxyskupiny na sp^3 -hybridizovaných uhlíkoch vo vnútornej rovine a karbonylové a karboxylové skupiny na sp^2 -hybridizovaných uhlíkoch nachádzajúcich sa na okraji vrstvy. Grafitový oxid je preto veľmi hydrofilný a vo vodnom roztoku veľmi ľahko prechádza pomocou sonikácie na grafénový oxid (GO)¹⁰. Li a kolektív dokázali, že povrchový náboj GO je vysoko negatívny v dôsledku ionizácie karboxylových kyselín a fenolových hydroxyskupín a teda tvorba stabilného koloidného GO vo vode nie je len výsledkom hydrofilicity, ale tiež dôsledok elektrostatickej repulzie¹⁹. Pochopiteľne, aj GO nesie množstvo funkčných skupín (vnútorná plocha je dekorovaná hydroxy a epoxyskupinami, zatiaľ čo okraje grafénového listu lemujú malé množstvo laktolov, esterov, ketónov a karbonylových skupín). Na jednej strane dochádza, v dôsledku naviazania týchto skupín (s tým súvisí aj výskyt sp^3 -hybridizovaných uhlíkových atómov, ktoré bránia transportu elektrónov medzi sp^2 uhlíkovými klastrami), k ireverzibilným defektom a poruchám. GO sa tak stáva elektrický izolátor a teda jeho priama aplikácia v elektricky aktívnych materiáloch a prístrojoch je obmedzená²⁰. Na druhej strane, prítomnosť týchto funkčných skupín predstavuje aktívne miesta pre rôzne modifikácie (napr. chemická modifikácia, imobilizácia biomolekúl, funkcionalizácia) a navyše, vďaka nim je dobre rozpustný vo vode, čo je veľmi dôležité pre jeho jednoduché spracovanie. GO sa môže pochváliť aj unikátnymi optickými, výbornými elektrokatalytickými a silnými oxidačnými vlastnosťami a takisto vykazuje vysokú elektrochemickú kapacitanciu (možná aplikácia v ultrakapacitoroch)²¹.

Nepochybne, jednou z najdôležitejších reakcií GO je redukcia za tvorby redukovaného grafénového oxidu (rGO), pričom dochádza k čiastočnej obnove vodivosti (na hodnoty rádoovo menšie ako je vodivosť pôvodného grafénu, pretože nedochádza k úplnej eliminácii oxidovaných funkčných skupín)²². Za posledných pár rokov bolo vyvinutých niekoľko spôsobov redukcie GO (napr. chemická, termálna, alebo elektrochemická). Najčastejšie sa využíva chemická redukcia pomocou hydrazínu a borohydrátu sodného. Hydrazín hydrát, na rozdiel od iných silných redukčných činidiel nereaguje s vodou a produkuje veľmi tenkú a jemnú vrstvu rGO. Počas redukčného procesu hnedý dispergovaný GO pomaly sčernie, agreguje a precipituje (dochádza k poklesu hydrofilicity)²⁰. Li a kolektív demonštrovali, že karboxylové skupiny nepodliehajú hydrazínovej redukcii a vhodnou úpravou pH (roztokom amoniaku) dochádza k ich deprotonizácii. V dôsledku elektrostatickej repulzie nabitých skupín sa im tak podarilo pripraviť dobre dispergovaný grafénový koloid bez akéhokoľvek stabilizátora. Efektívnejšou alternatívou je použitie borohydrátu sodného (NaBH_4), aj napriek tomu, že vo vode pomaly hydrolyzuje (po redukcii borohydrátom dostávame pomer C:O $\sim 13,4 : 1$ v porovnaní s hydrazínom C:O $\sim 6,2 : 1$; grafénový oxid má pomer C:O $\sim 2 : 1$)^{10,23}. Takýmto ošetrením GO sa eliminujú takmer všetky pôvodné skupiny ob-

sahujúce kyslík a rGO sa stáva IR-inaktívny (tak ako čistý grafit)¹⁰. Ďalší, pomerne často využívaný, je termálny spôsob redukcie GO. Dubin a kolektív nedávno vyvinuli tzv. rozpúšťacio-termálnu redukčnú metódu (solvothermal reduction) na získanie stabilnej disperzie rGO v jednom kroku. Jednoduchý postup zahŕňa termálnu deoxygenáciu pri 200 °C so súčasným refluxom GO v *N*-metyl-2-pyrrolidinóne (NMP) za súčasnej reakcie GO s molekulami NMP. Tento prístup tak poskytuje jednoduchú a nízko-plotnú prípravu rGO v jednom kroku²⁴. Guo a kolektív uvádzajú, že pri potenciáli –1,5 V dochádza ku kompletnej redukcii GO. Táto metóda je šetrná, rýchla, bez možnosti kontaminácie redukovaného materiálu a navyše poskytuje vysoko kvalitné nanohárky grafénu vo veľkom meradle²⁵. Z elektrochemického a vo všeobecnosti z technologického hľadiska je veľmi dôležité vybrať vhodný postup redukcie GO, pretože každá jedna metóda vedie k príprave rôznych typov rGO. Ambrosi a kolektív sa venovali štúdiu elektrochemických vlastností rGO, ktorý bol pripravený termálnou (zahriatie na teplotu 1050 °C), chemickou (NaBH₄) a elektrochemickou redukciami (pri potenciáli –1,2 V). Pomocou rôznych elektrochemických a spektroskopických metód zistili, že chemická a elektrochemická redukcia vedie k čiastočnému odstráneniu kyslíkových skupín (spomaľujú heterogénny elektrónový transfer) a nemá významný vplyv na hustotu defektov v grafénovej štruktúre. Na druhej strane termálne redukovaný GO obsahoval najväčší počet štrukturálnych defektov a najmenej funkčných skupín obsahujúcich kyslík, preto sa javí byť najlepším adeptom na konštrukciu elektrochemických zariadení²³.

3.3. Funkcionalizácia grafénu

Na „vybavenie“ grafénu požadovanými snímacími vlastnosťami je niekedy nutná funkcionálna (bio) rozpoznávacími elementami, prípadne elementami na zlepšenie citlivosti, špecificity, biokompatibility a mnohých iných vlastností v závislosti od účelu jeho použitia. Obrazne možno teda povedať, že funkcionálna grafénu je kľúčom od dvier, ktoré otvárajú rôzne smery jeho aplikácie. Vo všeobecnosti existujú dva možné prístupy: kovalentná funkcionálna alebo nekovalentná funkcionálna²⁶.

Pri kovalentnej funkcionácii hrajú hlavnú úlohu najmä karboxylové, hydroxylové a epoxidové skupiny (GO, prípadne aj rGO). Typická modifikácia zahŕňa aktiváciu pomocou malých molekúl alebo polymérov a amidáciu/esterifikáciu karboxylových respektívne hydroxylových skupín. Napríklad, karboxylové skupiny je možné najskôr aktivovať tiónyl chloridom (SOCl₂) a po pridaní nukleofilného činidla napr. oktadecylaminu dochádza k vytvoreniu amidov. Zavedenie dlhej, hydrofóbnej, alifatickej skupiny na povrch pôvodne hydrofilného GO zlepšuje jeho rozpustnosť v bežných organických rozpúšťadlách²¹. Organické izokyanáty takisto znižujú hydrofilitu GO tvorbou amidov (z karboxyskupiny) a karbamátových esterov (z hydroxyskupiny). V dôsledku

toho, GO ľahko tvorí stabilnú disperziu v polárnych aprotických rozpúšťadlách v podobe jednovrstvových grafénových listov s hrúbkou ~ 1 nm. Navyše takto dispergovaný GO zlepšuje miešanie GO s matricou polymérov, čo predstavuje nový prístup k syntéze nanokompozitov (grafén-polymér)¹⁰. Roy a kolektív použili na aktiváciu karboxylových skupín dobre osvedčený systém EDC – NHS (1-etyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid – *N*-hydroxysulfosukcinimid), čo im umožnilo kovalentnú imobilizáciu proteínu²⁷. Funkcionálna epoxyskupín je iniciovaná otvorením epoxidového kruhu rôznymi činidlami zakončenými amino skupinou. Napríklad, Yang a kolektív demonštrovali pripojenie iónovej kvapaliny 1-(3-aminopropyl)-3-metylimidazolium bromidu (R-NH₂) prostredníctvom otvorenia epoxidového kruhu. V dôsledku veľkej polarizácie materiálu, výsledný chemicky modifikovaný grafén bol dobre dispergovaný vo vode, *N,N*-dimetylsulfamide a dimetylsulfoxide²¹. Existujú aj postupy na zavedenie rôznych amino-, hydroxyl- alebo alkylových skupín do grafénovej štruktúry pomocou silného oxidovadla – fluóru (po vytvorení silne reaktívnej C-F väzby dochádza k jeho substitúcii), prípadne zavedenie sulfoskupiny (sulfonácia pomocou mikrovlnného žiarenia) či aminoskupiny (pôsobením amoniakovej alebo dusíkovej plazmy). Pochopiteľne karboxylové alebo hydroxylové skupiny (napr. v prípade ak máme čistý grafén) môžu byť zavedené použitím silných kyselín a oxidovadiel. Tieto chemické štruktúry na povrchu grafénu sú ideálne na uchytanie najrôznejších funkčných molekúl (proteíny, sacharidy, polyméry)²⁶.

Hoci sú kovalentné stratégie často veľmi účinné, stabilné a špecificky „inštalujú“ molekuly na grafénový povrch, menia natívnu elektrónovú štruktúru, fyzikálne vlastnosti grafénu konverziou sp² uhlíka na sp³. V rámci tohto problému sú nekovalentné modifikácie veľmi vítané. Ne-kovalentná funkcionálna je sprostredkovaná najmä π-π interakciami, Van der Waalovými a elektrostatickými interakciami medzi grafénovými štruktúrami a cieľovou molekulou²¹. Grafén si možno predstaviť ako gigantickú aromatickú molekulu, ktorej sp²-hybridizovaná sieť poskytuje možnosti π-π interakcií s konjugovanými polymérmi či aromatickými zlúčeninami. K takýmto zlúčeninám patrí najmä poly(4-styrénsulfonát sodný), sulfonovaný polyanilín, poly(3-hexyltiofén), 7,7,8,8-tetrakyanochinodimetánový anión, tetrasulfonátová soľ ftalokyanínu mednatého (TSCuPc), porfyrín, pyrény a mnoho ďalších¹⁰. Tieto molekuly môžu jednak stabilizovať rôzne formy grafénu, vytvárať funkcionálne nanokompozity a jednak môžu vo forme linkerov slúžiť na kovalentnú imobilizáciu biomolekúl. Ako príklad takéhoto linkera možno uviesť sukcinimidyl ester kyseliny 1-pyrénbutánovej. Na jednej strane dochádza k tvorbe nekovalentnej väzby medzi pyrénom a grafénom (silná π-π interakcia), zatiaľ čo druhý koniec (sukcinimidyl esterová skupina) je silne reaktívny s aminovými skupinami biomolekúl. Grafénové materiály, ktoré sú silne negatívne nabité (GO), sú schopné elektrostaticky adsorbovať pozitívne nabité molekuly a navyše hydrofóbne alebo Van der Waalove interakcie môžu do-

pomôcť fyzickej adsorpcii. GO a rGO môžu byť nekovalentne modifikované aj kovovými nanočasticami prostredníctvom redukcie *in situ*, elektrosprejovaním alebo elektrochemickej depozície²⁶.

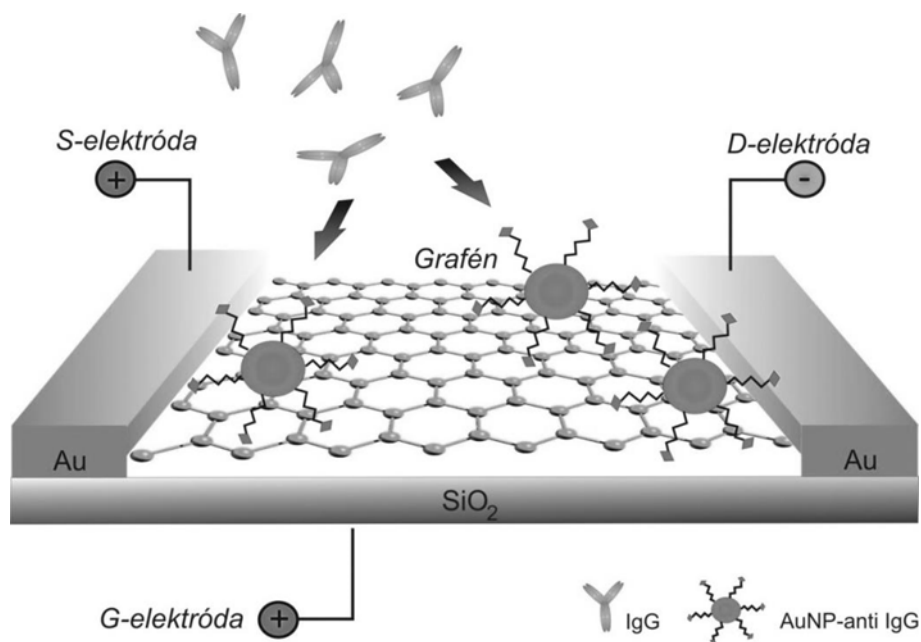
3.4. Praktické využitie grafénu v elektrochémii

Grafén je široko využívaný v mnohých vedných odboch a disciplínach vďaka jeho unikátnym vlastnostiam. Veľký špecifický povrch, výborná elektrická vodivosť a nízka cena ho robia atraktívnym pre rôzne elektrochemické aplikácie. Grafén je navyše biokompatibilný a netoxický materiál na rozdiel od CNTs, u ktorých boli preukázané vážne toxikologické účinky (v dôsledku prítomnosti kovových nečistôt)¹².

V poslednej dobe sa objavuje značné množstvo literatúry s dôrazom na využitie grafénu v konštrukcii elektrochemických biosenzorov – zariadenia využívajúce pri detekcii analytov zo vzoriek biorozpoznávacie molekuly, ktoré sa nachádzajú v úzkom kontakte s fyzikálnym prevodníkom²⁸. V tejto súvislosti má významné postavenie elektrochemická impedančná spektroskopia (metóda založená na meraní odporu vrstvy na elektróde), ktorá je účinným nástrojom aj v spojení s grafénovými povrchmi. Wang a kolektív demonštrovali novú imobilizačnú stratégiu, kde skombinovali zlaté nanočastice s grafénom pomocou L-cysteínu (L-Cys) pre zlepšenie merania s usporiadaním ako v ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay – enzýmová imunoesej) formáte. Zaujímavým zistením bolo, že grafénový substrát spôsobil pravidelné usporiadanie L-Cys, čo by mohlo zlepšiť stabilnejšiu kon-

jugáciu zlatých nanočastíc a v konečnom dôsledku ovplyvniť množstvo naviazaných biomolekúl. Navyše takto pripravený biosenzor si dlho udržal stabilitu, vysokú citlivosť a bioaktivitu. Na sledovanie zmien vo vlastnostiach platformy bola okrem iných použitá EIS metóda (elektrochemická impedančná spektroskopia) kedy dosiahli (za optimalizovaných podmienok) detekčný limit 70 ng ml^{-1} IgG (cit.²⁹). Wang a kolektív tiež vyvinuli elektrochemický imunosenzor na detekciu karcinoembryonického antigénu (CEA). Základ tvoril opäť grafén spolu so zlatými nanočasticami a berlínskou modrou. Citlivosť tohto biosenzora bola vyššia (detekčný limit 3 pg ml^{-1})³⁰ v porovnaní s biosenzorom, ktorý zostrojil Huang a jeho skupina, kde boli použité viacstenné uhlíkové nanorúrky (detekčný limit $0,01 \text{ ng ml}^{-1}$, cit.³¹). Iba nedávno Loo a kolektív hodnotili vhodnosť rôznych chemicky modifikovaných grafénových materiálov pre „label-free“ detekciu IgG protilátok. Autori zistili, že termálne redukovaný grafén vykazoval najlepšie charakteristiky (detekcia IgG bola dosiahnutá v lineárnom rozsahu $0,3\text{--}7 \text{ }\mu\text{g ml}^{-1}$) v porovnaní s ostatnými grafénovými materiálmi a navyše pripravené biosenzory vykazovali vysokú selektivitu pre IgG (cit.³²).

Zaujímavé je aj využitie tionínom značeného grafénu. Tionín je malá tricyklická heteroaromatická molekula, ktorá je schopná vytvoriť s grafénom stabilnú nekovalentnú väzbu pomocou silnej π - π interakcie. Keďže nedochádza k značeniu biorozpoznávacieho elementu ani cieľovej molekuly (značený je grafén), možno túto metódu zaradiť medzi „label-free“ koncepty. Ako detekčná elektrochemická metóda sa využíva (najčastejšie) cyklická voltampéro-



Obr. 2. Zobrazenie tranzistora ovládaného poľom využívajúceho grafén na detekciu imunoglobulínov – IgG; meria sa vodivosť polovodiča medzi dvoma elektródami S (Source-emitor) a D (Drain-kolektor), ktorá je závislá od vloženého napätia medzi elektródami G (gate) a S

metria (CV), kde po naviazaní analytu dochádza k poklesu píku napätia na voltamperograme. Yu a kolektív pripravili imunosenzor na detekciu kanamycínu, ktorý využíval hybridné strieborné nanočastice (slúžia na imobilizáciu protilátok špecifických na kanamycín) a tionínom značený grafén. Na blokovanie nešpecifických interakcií bol použitý hovädzí sérový albumín (BSA) a kovalentná imobilizácia nanočastíc bola sprostredkovaná linkerom (glutaraldehydom). Takto pripravený imunosenzor vykazoval vysokú citlivosť (15 pg ml^{-1}), dobrú selektivitu a stabilitu³³. Syntéza mnohých nanokompozitov zahŕňa viacero krokov a redukcia kovových nanočastíc vyžaduje prítomnosť redukčného činidla, ktoré môže ovplyvniť elektroaktívnu redoxnú značku (v tomto prípade tionín). Han a jeho skupina demonštrovali nový jednostupňový postup na prípravu hybridného nanokompozitu (zloženého z GO, tionínu a zlatých nanočastíc), ktorý slúži na imobilizáciu biomolekúl, pričom využili synergický efekt GO a Thi voči HAuCl_4 . Kladne nabité Thi molekuly podporujú adsorpciu $[\text{AuCl}_4]^-$, a tak dochádza po aplikácii roztoku GO-Thi-Au k utvoreniu stabilného tenkého filmu na povrchu uhlíkovej elektródy. Takto možno skonštruovať stabilný a selektívny detektor s ultranízkym detekčným limitom ($0,05 \text{ fg CEA ml}^{-1}$) v jednom kroku³⁴.

V spojení s neznačenými detekčnými konceptami a grafénom je nutné spomenúť aj tranzistory ovládané poľom (FET). FET pozostávajú z polovodičového kanálu (v tomto prípade vrstva grafénu) nesúceho elektrický prúd, ktorého odpor je ovládaný elektrickým poľom pôsobiacim kolmo na prúd (obr. 2). Po naviazaní analytu na biorozpoznávací povrch dochádza k zmene vodivosti kanálu a indikuje sa zmena prúdu. Existuje mnoho prác, ktoré spájajú FET a grafénový materiál napr. na detekciu glukózy³⁵, BSA³⁶, na priamu detekciu katecholamínu vylučovaného živými bunkami³⁷ alebo na stanovenie DNA či imunoglobulínov³⁸. Star a kolektív sú jedni z prvých, ktorí skúmali interakciu lektínov s glykánmi pomocou FET, pričom použili jednovrstvové nanorúrky (SWCNT-FET) a chemicky redukovaný grafén (CRG-FET). Uhlíkový nanomateriál bol modifikovaný pomocou nekovalentných interakcií glykokonjugátov pyrénu a porfyriínu obsahujúce sacharidové epitopy galaktózy, fukózy a manózy. Ako modelové lektíny boli použité PA-IL, PA-IIL (lektíny produkované v *Pseudomonas aeruginosa*) a konkanavalín A (Con A). Špecifická interakcia medzi sacharidovými zvyškami a lektínmi (PA-IL – galaktóza, PA-IIL – fukóza, Con A – manóza) bola zaznamenaná ako zmena vo vodivosti jednotlivých zariadení³⁹. Hoci SWCNT-FET vykazoval vyššiu selektivitu a dával lepšiu odozvu, grafén so svojim vysokým potenciálom (nízka cena, biokompatibilita, unikátne vlastnosti) v budúcnosti nahradí mnohé, dnes bežne využívajúce sa materiály.

4. Záver

V súčasnosti sa venuje značná pozornosť praktickej aplikácii nanotechnológií, pretože prinášajú riešenia pre

mnohé aktuálne problémy. Precíznym poskladaním atómov je totiž možné vytvoriť materiály s presne požadovanými vlastnosťami. Najnovším objavom za posledné obdobie v tejto oblasti je jednoatómová planárna (2D) vrstva tvorená atómami uhlíka – grafén. Takto „poskladaný“ plát uhlíka vykazuje pozoruhodné vlastnosti ideálne pre elektrochemické využitie. Z tohto hľadiska je dôležitá najmä vodivosť resp. nevodivosť a možnosť ukotvenia biorozpoznávacích elementov na povrch biosenzora. Vlastnosti grafénových materiálov (GO/rGO) sú podmienené spôsobom ich syntézy, preto je nutná vhodná voľba daného postupu (syntézy resp. redukcie). Unikátnosť grafénu naznačuje, že grafénový materiál nájde svoje uplatnenie nie len v elektrochémii a elektronike, ale aj medicíne či fyzike a nahradí mnohé dnes bežne sa používajúce materiály.

Táto publikácia bola vytvorená v rámci projektov VEGA 2/0127/10, ERC 311532 a bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0282-11.

LITERATÚRA

1. Stone V., Nowack B., Baun A., van den Brink N., van der Kammer F., Dusinska M., Handy R., Hankin S., Hassellöv M., Joner E., Fernandes T. F.: *Sci. Total Environ.* 408, 1745 (2010).
2. Gajewicz A., Rasulev B., Dinadayalane T. C., Urbaszek P., Puzyn T., Leszczynska D., Leszczynski J.: *Adv. Drug Delivery Rev.* 64, 1663 (2012).
3. Lines M. G.: *J. Alloys Compd.* 449, 242 (2008).
4. Simón de Dios A., Díaz-García M. E.: *Anal. Chim. Acta* 666, 1 (2010).
5. Tian J., Xu J., Zhu F., Lu T., Su C., Ouyang G.: *J. Chromatogr.* 1300, 2 (2013).
6. Luo X., Morrin A., Killard A. J., Smyth M. R.: *Electroanalysis* 18, 319 (2006).
7. Kuno M.: *Introductory Nanoscience: Physical and Chemical concept*, Garland Science, New York 2012.
8. Whited A. M., Park P. S. H.: *Biochim. Biophys. Acta*, 1838, 56 (2014).
9. Kurland N. E., Drira Z., Yadavalli V. K.: *Micron* 43, 116 (2012).
10. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S. I., Seal S.: *Prog. Mater. Sci.* 56, 1178 (2011).
11. Novoselov K. S., Fal'ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K.: *Nature* 490, 192 (2012).
12. Pumera M., Ambrosi A., Bonanni A., Khim Chng E. L., Poh H. L.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 29, 954 (2010).
13. Kochmann S., Hirsch T., Wolfbeis O. S.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 39, 87 (2012).
14. Lee Y., Bae S., Jang H., Jang S., Zhu S. E., Sim S. H., Song Y. I., Hong B. H., Ahn J. H.: *Nano Lett.* 10, 409 (2010).
15. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M.: *J. Mater. Chem.* 21, 3324 (2011).

16. Qu L., Liu Y., Baek J. B., Dai L.: *ACS Nano* 4, 1321 (2010).
17. Kedzierski J., Hsu P. L., Healey P., Wyatt P. W., Keast C. L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W. A.: *IEEE Trans. Electron Devices* 55, 2078 (2008).
18. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M.: *ACS Nano* 4, 4806 (2010).
19. Li D., Muller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G.: *Nat. Nanotechnol.* 3, 101 (2008).
20. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S.: *Carbon* 45, 1558 (2007).
21. Chen D., Feng H., Li J.: *Chem. Rev.* 112, 6027 (2012).
22. Casero E., Parra-Alfambra A. M., Petit-Domínguez M. D., Pariente F., Lorenzo E., Alonso C.: *Electrochem. Commun.* 20, 63 (2012).
23. Ambrosi A., Bonanni A., Sofer Z., Cross J. S., Pumera M.: *Chem. – Eur. J.* 17, 10763 (2011).
24. Dubin S., Gilje S., Wang K., Tung V. C., Cha K., Hall A. S., Farrar J., Varshneya R., Yang Y., Kaner R. B.: *ACS Nano* 4, 3845 (2010).
25. Guo H. L., Wang X. F., Qian Q. Y., Wang F. B., Xia X. H.: *ACS Nano* 3, 2653 (2009).
26. Liu Y., Dong X., Chen P.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 2283 (2012).
27. Roy S., Soin N., Bajpai R., Misra D. S., McLaughlin J. A., Roy S. S.: *J. Mater. Chem.* 21, 14725 (2011).
28. Bertók T., Šefčovičová J., Gemeiner P., Tkáč J.: *Chem. Listy* 106, 174 (2012).
29. Wang G., Huang H., Zhang G., Zhang X., Fang B., Wang L.: *Anal. Methods* 2, 1692 (2010).
30. Bonanni A., Loo A. H., Pumera M.: *Trends Anal. Chem.* 37, 12 (2012).
31. Huang K. J., Niu D. J., Xie W. Z., Wang W.: *Anal. Chim. Acta* 659, 2102 (2010).
32. Loo A. H., Bonanni A., Ambrosi A., Poh H. L., Pumera M.: *Nanoscale* 4, 921 (2012).
33. Yu S., Wei Q., Du B., Wu D., Li H., Yan L., Ma H., Zhang Y.: *Biosens. Bioelectron.* 48, 224 (2013).
34. Han J., Ma J., Ma Z.: *Biosens. Bioelectron.* 47, 243 (2013).
35. Kwak Y. H., Choi D. S., Kim Y. N., Kim H., Yoon D. H., Ahn S. S., Yang J. W., Yang W. S., Seo S.: *Biosens. Bioelectron.* 37, 82 (2012).
36. Yang W., Ratnac K. R., Ringer S. P., Thordarson P., Gooding J. J., Braet F.: *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 2114 (2010).
37. Wang Y., Li Z., Wang J., Li J., Lin Y.: *Trends Biotechnol.* 29, 205 (2011).
38. Pumera M.: *Mater. Today* 14, 308 (2011).
39. Chen Y., Vedala H., Kotchey G. P., Audfray A., Cecioni S., Imberty A., Vidal S., Star A.: *Nano Lett.* 11, 170 (2011).

E. Kluková, T. Bertók, and J. Tkáč (*Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava*): **Properties and Electrochemical Utilization of Graphene**

Graphene-based nanomaterials have become the focus of attention in nanotechnology due to their unique properties. An exceptional charge transport mobility and thermal, optical and mechanical properties make them an interesting material in many applications including electrochemical biosensing. The aim of this review is to provide comprehensive information on the synthesis and functionalization of graphene and on practical use of graphene-based materials.