

Optimización de la reducción electroquímica de films de óxido de grafeno. Análisis estructural y funcional

J. M. Devida^{1*}, D. Pallarola², F. G. Requejo¹

¹ Instituto de Investigaciones Físico Químicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CONICET/UNLP). 1900 La Plata, Argentina.

² Instituto de Nanosistemas (INS, UNSAM)

E-mail: jmdevida@gmail.com

RESUMEN

En los últimos años, los derivados del grafeno han sido ampliamente estudiados para su aplicación en el desarrollo de nuevo nanomateriales para su uso en diversas áreas, aprovechando sus características únicas. En particular, el óxido de grafeno (GO) presenta grupos funcionales de oxígeno sobre su superficie, que le aportan la capacidad de interactuar con diversos materiales. La existencia de estos grupos funcionales le aportan defectos estructurales que convierten al GO en un material aislante, que limita su uso en aplicaciones electroquímicas. Por esta razón, la eliminación de algunos grupos funcionales del GO, para restablecer la red gráfica y mejorar sus propiedades eléctricas, resulta una estrategia muy útil para sintonizar la capacidad química y electrónica del material, a fin de utilizarlo en dispositivos electroquímicos [1].

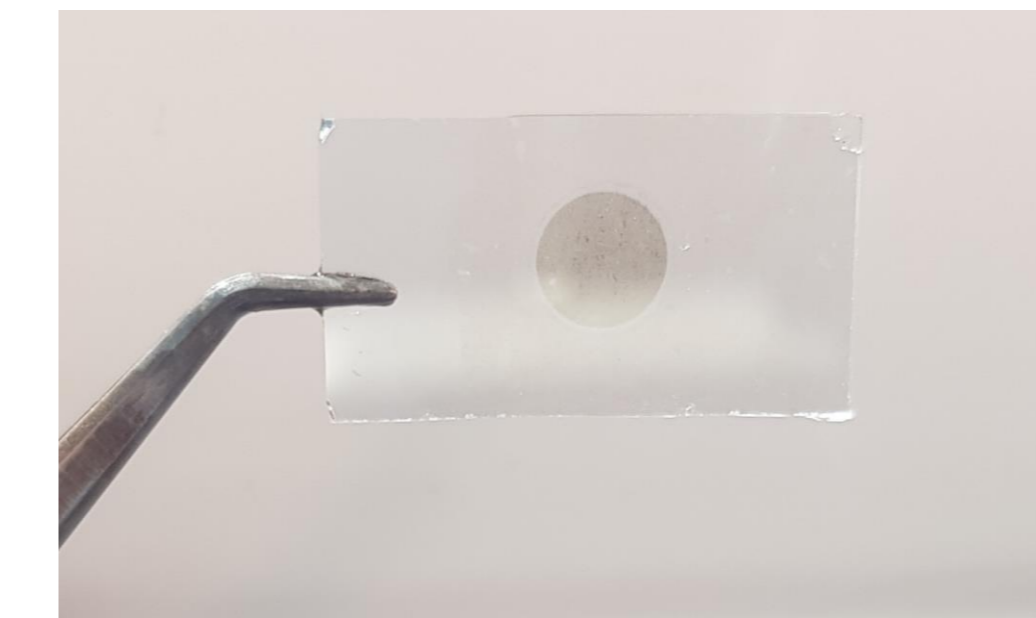
OBJETIVOS

- Optimizar los parámetros electroquímicos para la reducción del GO depositado como films delgados sobre ITO generados por dip-coating mediante balanza de Langmuir-Blodgett.
- Caracterizar el resultado de las síntesis con el fin de analizar química y estructuralmente el producto.
- Evaluar la capacidad de ErGO de inmovilizar la enzima glucosa oxidasa a fin de estudiar posteriormente su capacidad electrocatalítica

METODOLOGÍA

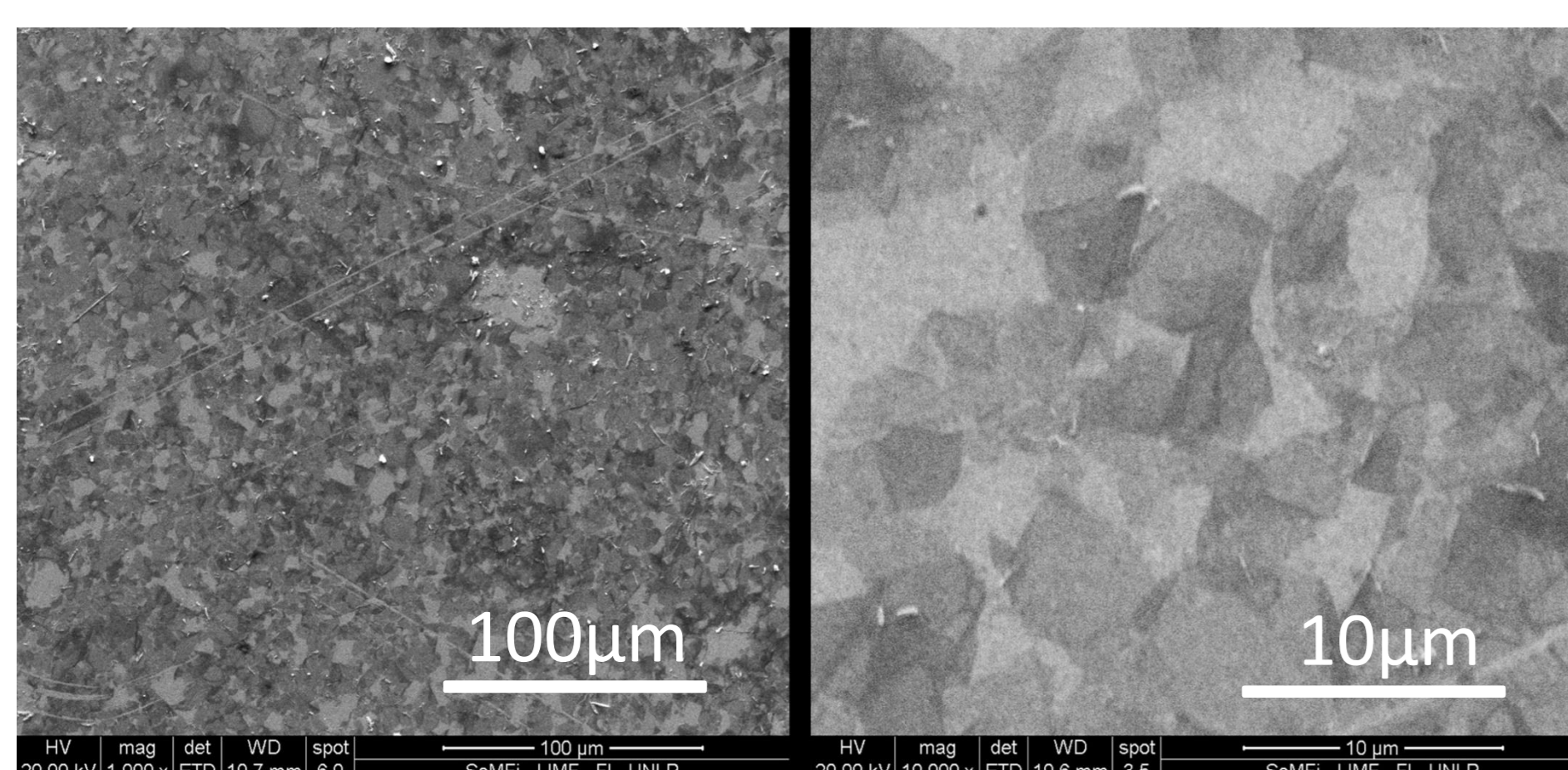


- El GO fue transferido al ITO utilizando la técnica *dip-coating* por balanza de Langmuir-Blodgett [2] a 15mN/m, luego de agregar 7mL de solución de GO sobre la interfase agua/aire
- El GO electroquímicamente reducido (ErGO) fue sintetizado utilizando una celda de tres electrodos a partir de ciclos de reducción, variando las corrientes límites entre -1,0; -1,1; y -1,2 V. y a pH 5 y 7.4. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, y un alambre de platino como contraelectrodo.
- Se realizaron caracterizaciones morfológicas, estructurales y químicas, a fin de evaluar y comparar las características del GO y el ErGO en las condiciones estudiadas.
- Se realizó la caracterización electroquímica de los films de ErGO a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica (CV).
- Se estudió la funcionalidad del ErGO como plataforma de biosensado, inmovilizando glucosa oxidasa y estudiando la electrocatalisis de glucosa mediante CV.



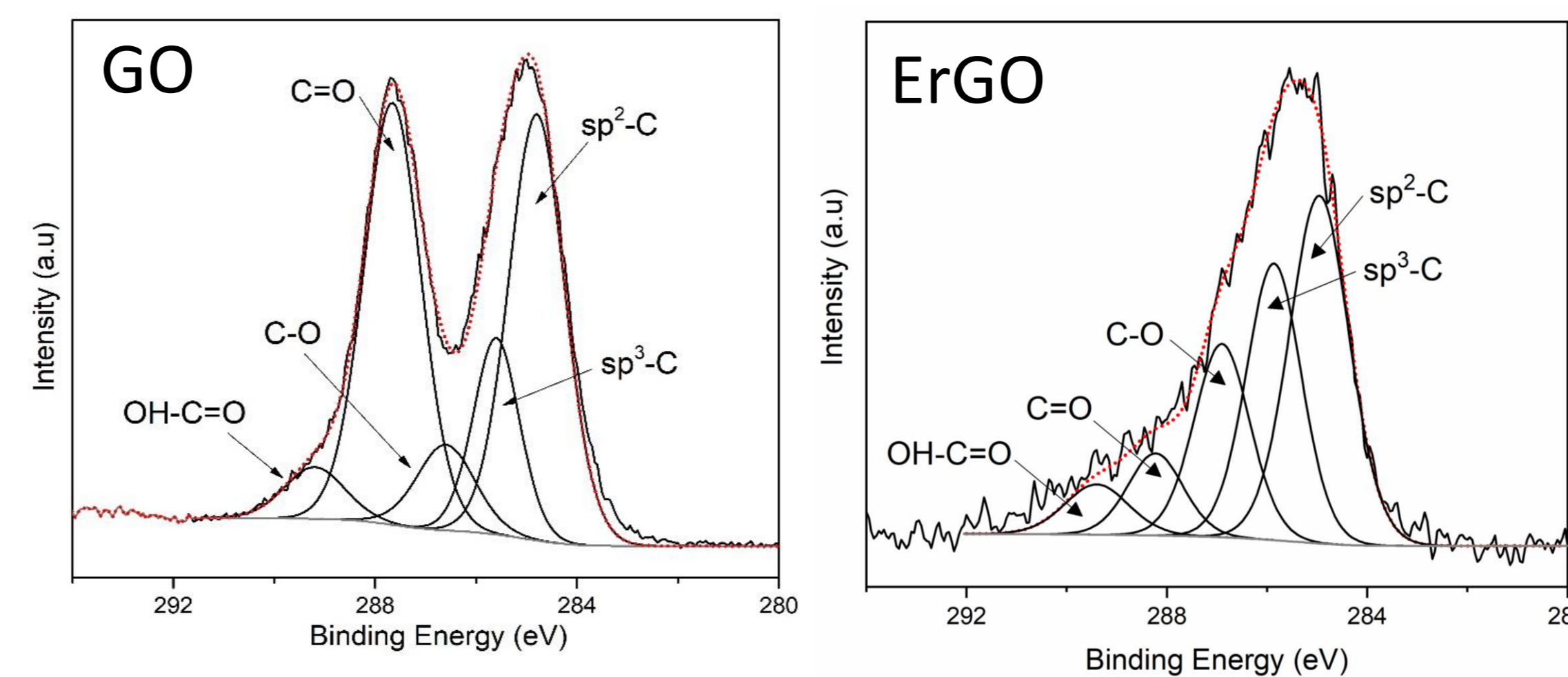
RESULTADOS

SEM (Scanning Electron Microscopy)



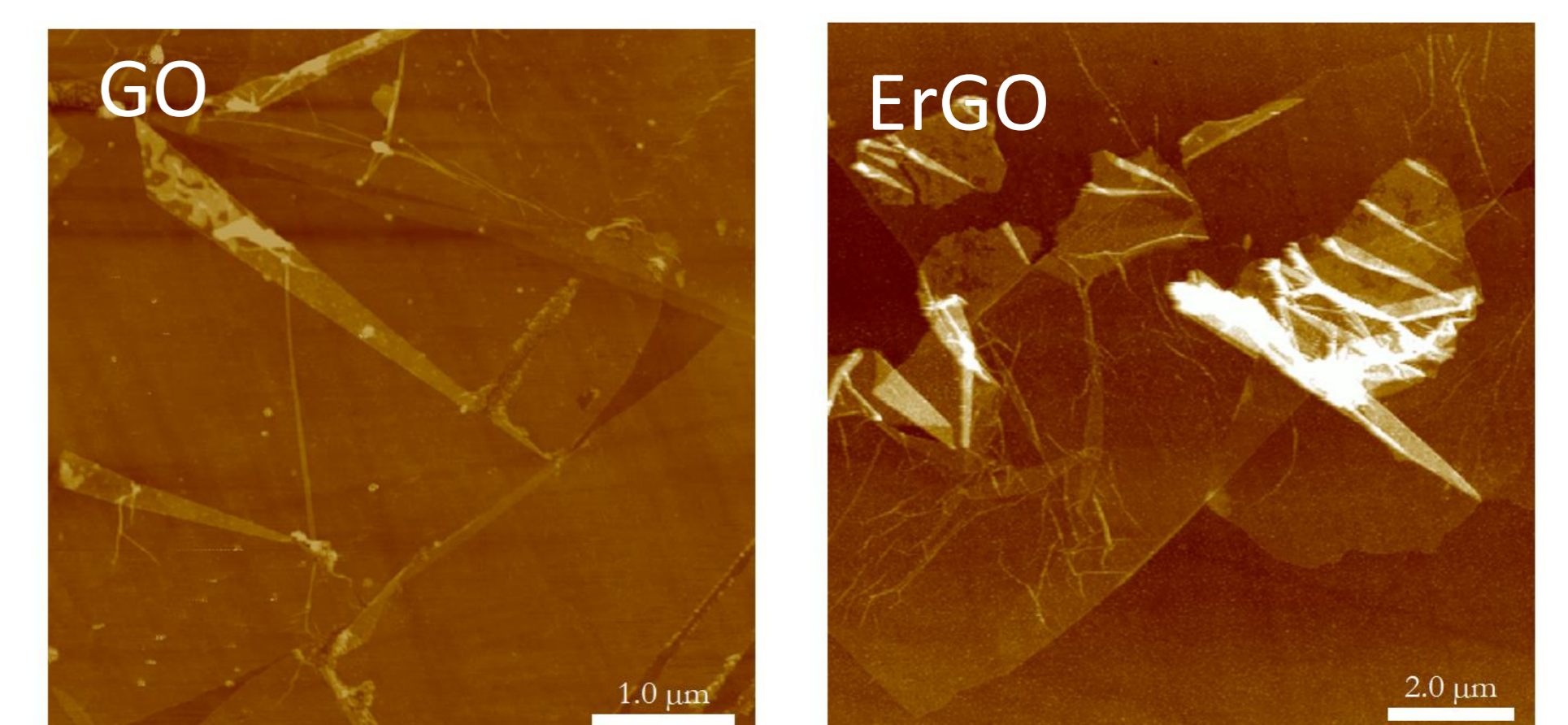
Imágenes SEM en donde se pueden observar la distribución de los parches de óxido de grafeno depositados sobre ITO por *dip-coating* con balanza de Langmuir-Blodgett

XPS(X-Ray photoelectron spectroscopy) - C-1s



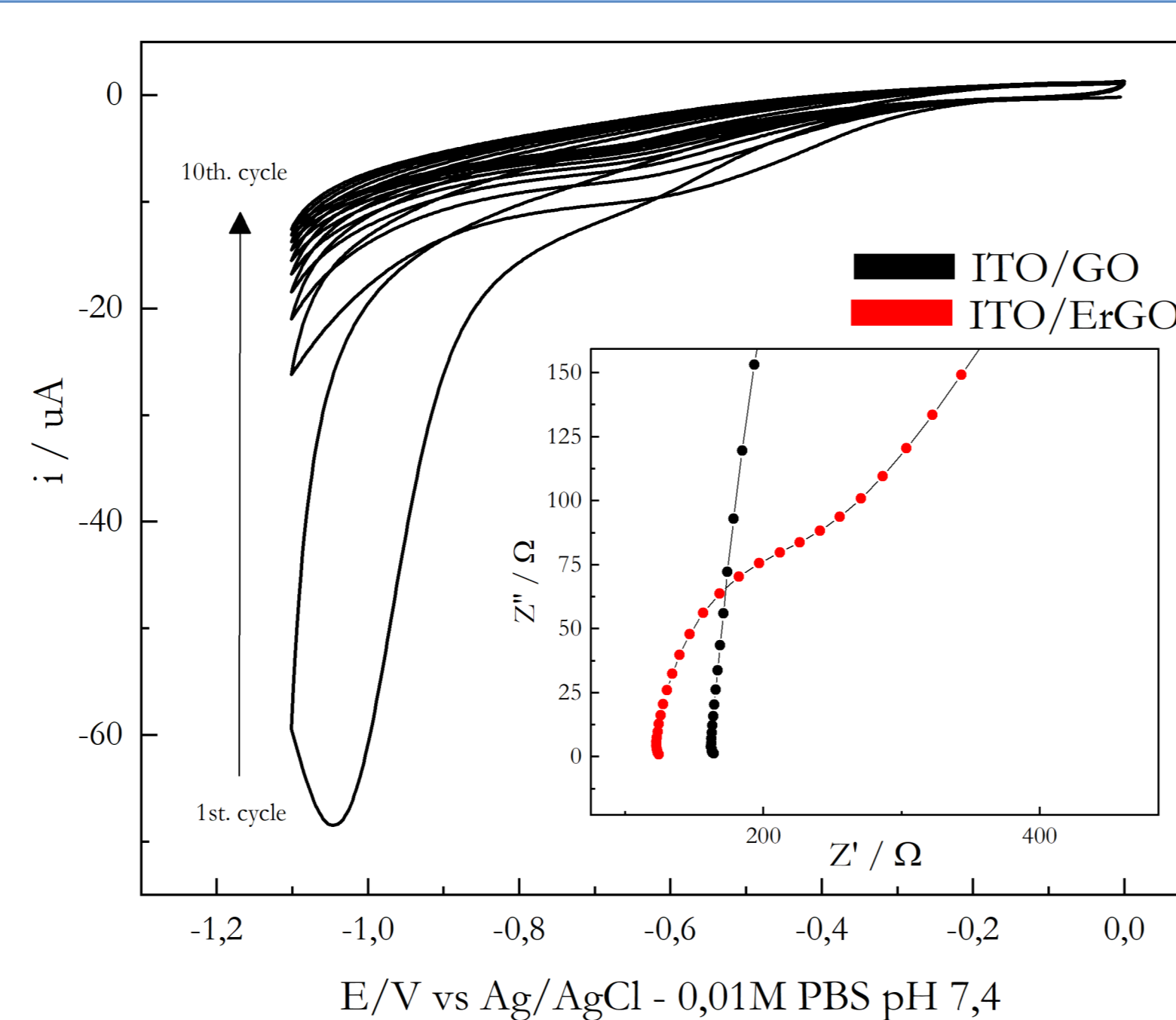
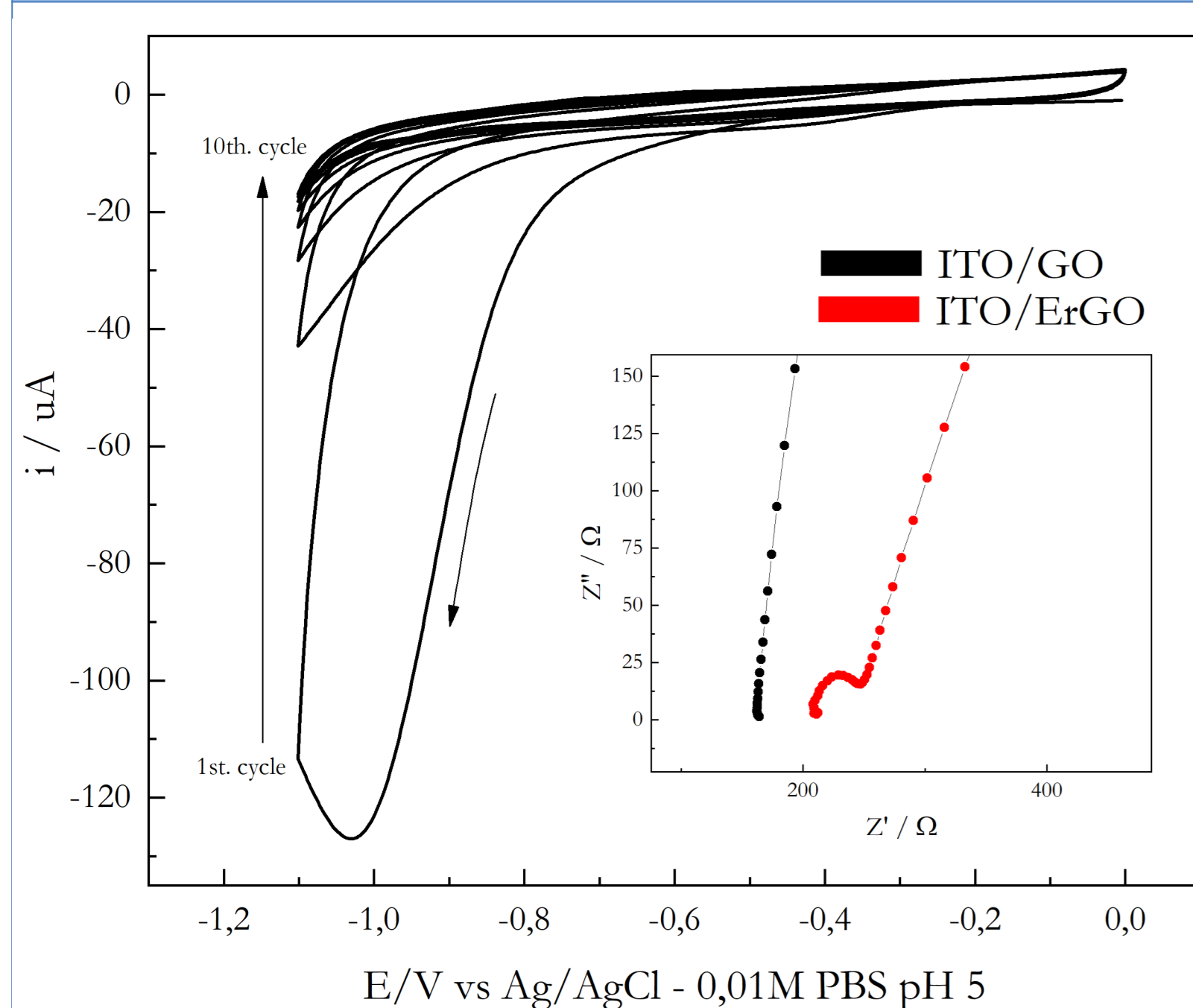
Se observa una reducción notable de las componentes de C-1s atribuibles a enlaces C-O en distinto grado de oxidación. A su vez, es posible que la reducción, mayoritariamente de los enlaces carbonilos, sea parcial hacia enlaces C-O y C-C con hibridación sp³, con un bajo grado enlaces C-C con hibridación sp².

AFM (Atomic Force Microscopy)



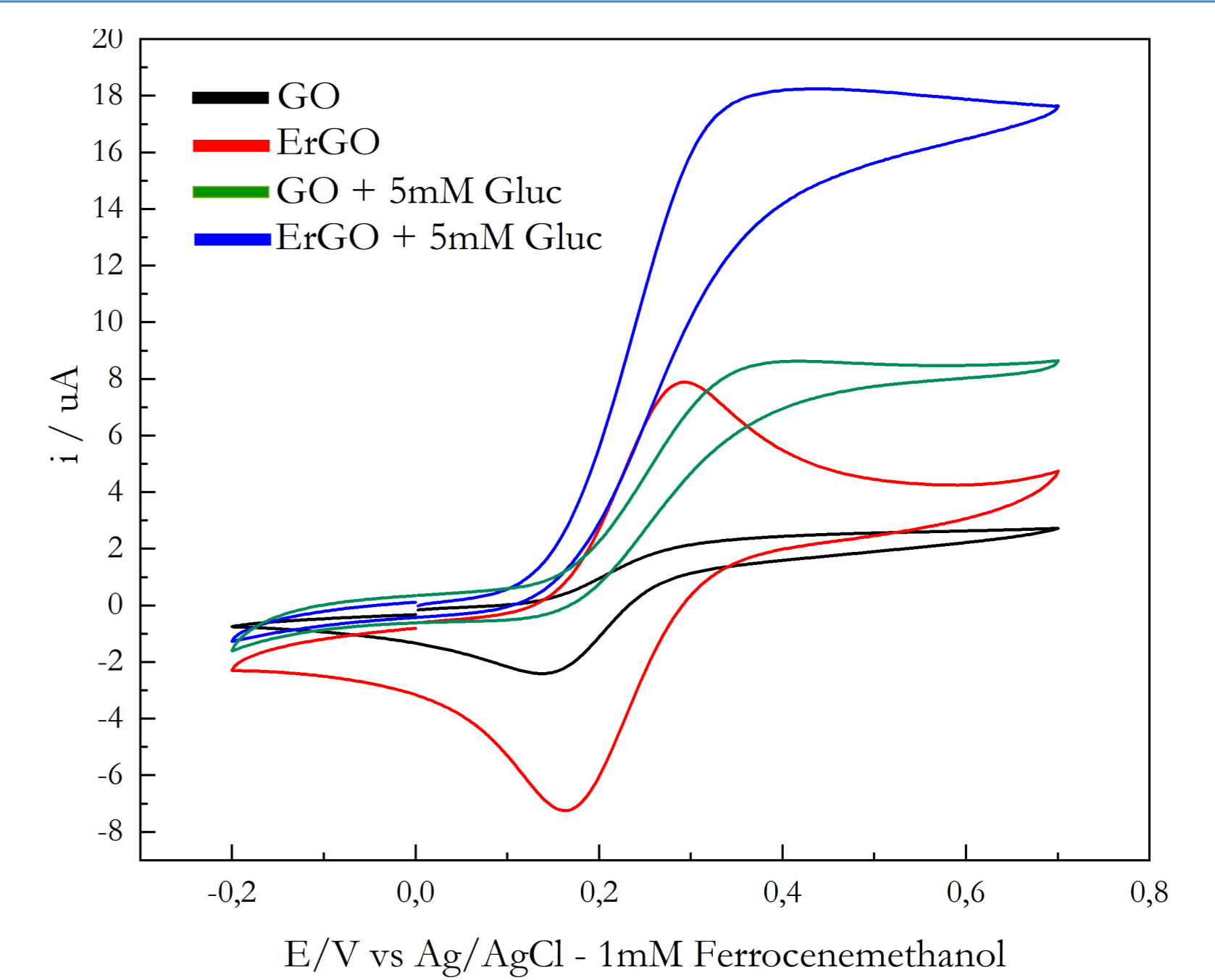
Imágenes AFM de films de GO y ErGO sobre ITO. En el caso de los films de GO se pueden observar parches con menos interacciones entre sí, y visiblemente mejor ordenados. En el caso de los films de ErGO se observa un mayor grado de interacción entre sí, que se atribuye al cambio de la naturaleza en las interacciones

CARACTERIZACIONES ELECTROQUÍMICAS (VOLTAMPEROMETRÍAS CÍCLICAS Y DIAGRAMAS DE NYQUIST)



IZQUIERDA Voltamperogramas cíclicos para el tratamiento reductor, de films de GO a pH 5 (A) y pH 7.4(B). Como *inset* en cada figura se encuentran los diagramas de Nyquist para evaluar la impedancia antes y luego de los ciclos de reducción. Se observa una reducción en la corriente frente al mismo potencial reductor aplicado, que se traduce en una impedancia mayor para el caso de los ensayos realizados a pH 7.4.

DERECHA Voltamperogramas cíclicos de los films de GO y ErGO y su variantes con glucosa oxidasa inmovilizada, y su respuesta catalítica frente al agregado de glucosa. Se observa una mayor respuesta electrocatalítica, que podría ser atribuible a una mayor conductividad de los films producto de la reducción electroquímica, ya que es favorable que la inmovilización enzimática sea más favorable para el caso de los films de GO, debido a la presencia de más grupos funcionales para interactuar.



CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos concluir que la reducción electroquímica del GO es un método con muchas ventajas frente a otros métodos de reducción. El resultado final de las reacciones muestra un grado de reducción comparable, en sustancialmente menos tiempo, y sin contaminaciones químicas. Por otro lado, existe una dependencia de pH en el estado final del ErGO que favorecería la reducción a pH menores. Sin embargo, hemos encontrado que en algunos casos el ITO es modificado a los potenciales utilizados (no se muestra) por lo que la utilización de la reducción a pH 7,4 resultaría mas apropiada para nuestro sistema. Por otra parte, se observó un mejoramiento sustancial en la respuesta electrocatalítica de la glucosa al utilizar ErGO, que muestra ser un potencial nanomaterial para la aplicación como plataforma de biosensado y biotransducción.

REFERENCIAS

- [1] Agarwal, V. and Zetterlund, P. B. Chem. Eng. J. 2021, 405.
- [2] Cote, L. J., Kim, F.; Huang, J. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 3.
- [3] Marrani et al. Appl. Nano Mater. 2019, 2.
- [4] Gao et al. Electroanalysis 2016, 28, 1377 – 1382

AGRADECIMIENTOS

Las medidas de AFM fueron realizadas con la colaboración del Dr. Eduardo Prieto y la Dra. M. Ana Huergo. Este trabajo fue financiado por la ANPCyT a través del PICT 2015-2285 y PICT 2017-3944

OTROS CONTACTOS

Página del grupo de trabajo: www.nano.fisica.unlp.edu.ar
Instagram: @sunsetinifta