

УДК: 535.37, 541.13, 620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИМИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

*В. С. Васильковський^{1,2}, Я. М. Гнілицький³, Д. В. Сніжко¹,
Ю. Т. Жолудов¹, М. І. Сліпченко², К. М. Музика¹*

¹ Кафедра біомедичної інженерії, Харківський національний університет радіоелектроніки,
просп. Науки 14, 61166, Харків, Україна
dmytro.snizhko@nure.ua, yuriy.zholudov@nure.ua,
kateryna.muzyka@nure.ua

² Інститут скінтіляційних матеріалів Національної академії наук України,
просп. Науки 60, 61072, Харків, Україна
vasylkovskiy.volodymyr@gmail.com, naukovets.big@gmail.com

³ LLC Novinanolab, вул. Пастернака 5, 79015, Львів, Україна
iaroslav.gnilitskyi@novinano.com

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИМИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

*В. С. Васильковський, Я. М. Гнілицький, Д. В. Сніжко, Ю. Т. Жолудов,
М. І. Сліпченко, К. М. Музика*

Анотація. В роботі досліджено можливість використання скловуглецевих електродів, модифікованих лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами, для проведення електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень та створення відповідних аналітичних систем. Модифікація поверхні електродів проводилась за допомогою фемтосекундного лазера. Морфологію поверхні модифікованих електродів досліджено методом атомно-силової мікроскопії, що показала стабільне утворення періодичних поверхневих структур. Електрохемілюмінесцентні дослідження показали можливість ефективного застосування модифікованих електродів для створення відповідних аналітичних систем.

Ключові слова: ЛППС, електрохемілюмінесценція, електрохімія, сенсор

GLOSSY CARBON ELECTRODES WITH LASER-INDUCED PERIODIC SURFACE STRUCTURES FOR ELECTROCHEMILUMINESCENT ANALYSIS

Volodymyr Vasylkovskiy, Iaroslav Gnilytskyi, Dmytro Snizhko, Yuriy Zholudov, Mykola Slipchenko, Kateryna Muzyka

Abstract. In this paper, the possibility of using glassy carbon electrodes modified with laser-induced periodic surface structures for conducting electrochemical and electrochemiluminescent studies and creating appropriate analytical systems is investigated. Modification of the surface of the electrodes is carried out with the help of a femtosecond laser. The surface morphology of the modified electrodes by atomic force microscopy shows the stable formation of periodic surface structures. Electrochemiluminescence studies indicate the possibility of effective use of such modified electrodes for the creation of electrochemiluminescent analytical systems.

Keywords: LIPSS, electrochemiluminescence, electrochemistry, sensor

1. Вступ

Електрохімія – це наука, що вивчає взаємозв'язок електричних величин, таких як струм, потенціал чи заряд з хімічними параметрами речовин. Сучасні напрямки досліджень в електрохімічній галузі направлено на зберігання та перетворення енергії, захист від корозії, хімічний синтез і модифікацію поверхні, електроаналітичні системи та ін. Електроаналітичні методи, такі як електрохімічні (ЕХ) та електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ), відіграють важливу роль у сучасній аналітичній науці завдяки їх універсальності, ефективності, чутливості, швидкості, тощо [1, 2].

Для розробки елементів електроаналітичних систем з новими властивостями та підвищеною продуктивністю, можуть бути застосовані модифікації поверхні електродів [1, 3]. Морфологія поверхні на нано- та мікрорівні є визначальним фактором для її механічних, хімічних, змочувальних та фізичних властивостей. Використання наноматеріалів різної природи для модифікації електродів може запропонувати підвищення стабільності та ефективності робочих електродів для електроаналітичних застосувань та розширити спектр речовин які можливо детектувати. Зазвичай, матеріал для модифікації електродів наноситься на поверхню електроду у вигляді електроактивних тонких плівок, моношарів або товстих покриттів які містять заздалегідь синтезовані наночастинки [4].

У цій роботі було вперше досліджено використання модифікації робочих електродів за допомогою лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) для електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень рідин. Цей спосіб модифікації відрізняється тим, що наноструктури формуються безпосередньо з матеріалу електроду та є інкорпорованими в поверхню електроду.

ЛППС – це самоорганізовані періодичні наноструктури які розташовані у вигляді (квазі)періодичних топографічних ліній, що представляють структуру лінійної поверхневої решітки. ЛППС виникають завдяки наноструктуруванню поверхні матеріалів з використанням ультракоротких лазерних імпульсів у фемтосекундному і наносекундному діапазонах та обумовлене нетермічними механізмами абляції і характеризується відсутністю термальних дефектів на поверхнях різних матеріалів [5, 6]. ЛППС можна класифікувати відповідно до їх просторових періодів і орієнтації лінійної поляризації лазерного променя, яка використовується для їх генерації [7].

Використання ЛППС для модифікації поверхні електродів для ЕХ та ЕХЛ досліджень обумовлене можливістю впливу лазер-індукованої модифікації поверхні на фізико-хімічні властивості і на кінетику електродних процесів [8]. Це, в свою чергу, має позначатись на інтенсивності ЕХ та ЕХЛ сигналів при використанні таких електродів для створення хімічних сенсорів. Варто зазначити, що до те-

перішнього часу відсутні дослідження фізико-хімічних процесів генерації ЕХЛ на електродах модифікованих ЛППС.

2. Матеріали і методи

2.1. ЕХЛ система

ЕХ та ЕХЛ вимірювання проводилися за допомогою електрохімічної робочої станції «Methrohm Autolab PGSTAT 128N'», підключеної до 3-електродної електрохімічної комірки всередині світлонепроникної камери власної розробки. Оптичний ЕХЛ сигнал вимірювали за допомогою фотопомножувача «ФЕУ-136» (багатолужний фотокатод SbNaKCs , 1400 В), що живиться від джерела високої напруги «Hamamatsu Model C9525».

Електрохімічна комірка складалась з робочого дискового електрода; протиелектроду з платинової фольги; і електрода порівняння з Ag/AgCl . У цьому дослідженні використовували дискові робочі електроди власного виробництва зі скловуглецю (СВ) (діаметр робочої зони = 3 мм). Стрижні із СВ були вставлені в тефлонові втулки із зовнішньою різьбою, які загвинчувались в тефлоновий електродотримач, що містить позолочений пружинний контакт (Рис. 1).

2.2. Генерація ЛППС

Для генерації ЛППС на поверхнях електродів використовувався фемтосекундний лазерний комплекс «Pharos» на базовій довжині

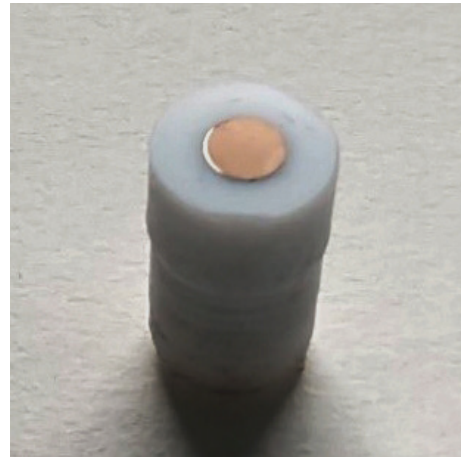


Рисунок 1. Зображення робочого скловуглецевого електрода

хвилі 1030 нм та з тривалістю імпульсу 266 фемтосекунд, для отримання другої та третьої гармонік (515 нм та 355 нм відповідно) застосовувався модулятор гармонік, що під'єднаний в оптичному шляху послідовно до лазера [9]. Потужність та рівномірність інтенсивності лазерного пучка контролювалась вимірювачем потужності «Standa» та швидкодіючим детектором відповідно. Лазерний пучок був заведений в гальвоскануючу головку, яка контролює його траєкторію руху згідно програми мікроконтролера. До гальвоскануючої головки вкручена спеціальна Ф-тета лінза, що дозволяє обробляти зразки великої площі без відхилення від фокусу. Електрод оброблявся сфокусованим лазерним променем на 3-осьовому XYZ моторизованому столику (Рис. 2).

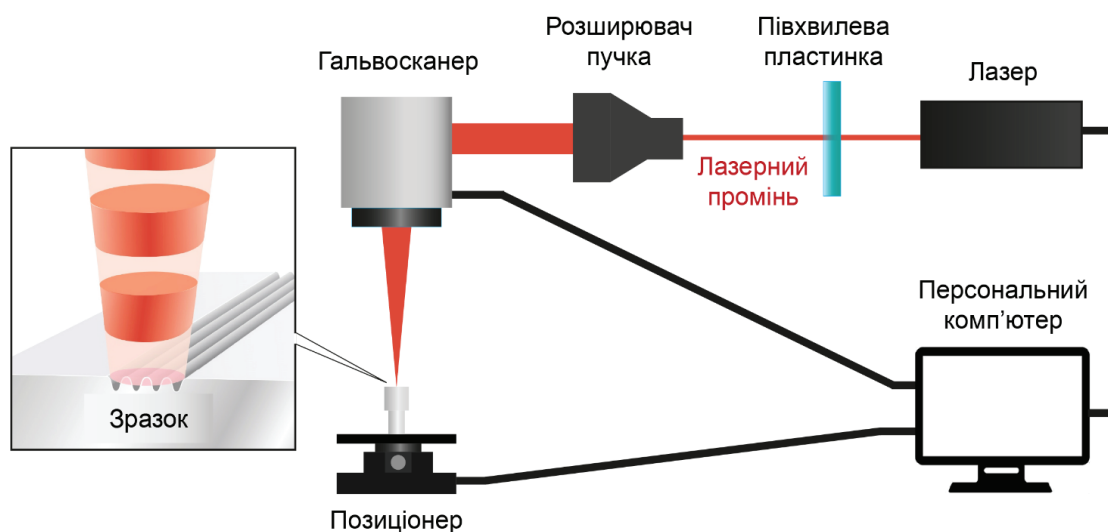


Рисунок 2. Схема формування ЛППС на електродах

2.3. Характеризація ЛППС

З метою встановлення взаємозв'язку морфологічних особливостей ЛППС та їх електрохімічних властивостей було проведено морфологічні дослідження зразків на нанорівні. Для отримання інформації про наноморфологічні особливості ЛППС було використано метод атомно-силової зондової мікроскопії. В роботі використовувався АСМ NT-206 виробництва «Microtestmaschine Co».

2.4. Середовище для ЕХ та ЕХЛ вимірювань

Для ЕХ та ЕХЛ досліджень, в якості фонованого електроліту використовувались: 0,1 М фосфатний буфер (рН 6.8) – 0,1 М фосфату (NaH_2PO_4 , Sigma-Aldrich) і гідрофосфату натрію (Na_2HPO_4 , Sigma-Aldrich) розчинені у дистильованій воді; 1 мМ тригідрат гексаціаноферрату (II) калію ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ > 99%, Sigma-Aldrich) в якості окислювально-відновної пари у 0.1 М фосфатному буфері.

Для ЕХЛ досліджень, в якості люмінофору використовувався гексагідрат трис(2,2'-біпіридил)дихлорутенію(II) (Sigma-Aldrich), а в якості співреагенту використовувався трипропіламін (98%, Fluka).

3. Результати і обговорення

3.1. Морфологія ЛППС-модифікованих електродів

За допомогою АСМ було досліджено СВ робочі електроди, модифіковані ЛППС. Дослідження на малому полі сканування (5×5 мкм) показали, що структури у вигляді борін, які утворились на поверхні електроду, ортогональні до напрямку сканування лазерним променем, мають періодичність близько 867 нм. На профілі перетину поверхні зразка, на фоні субмікронних борін, наявна зерниста структура кристалітів матеріалу розміром 100–200 нм (Рис. 3б).

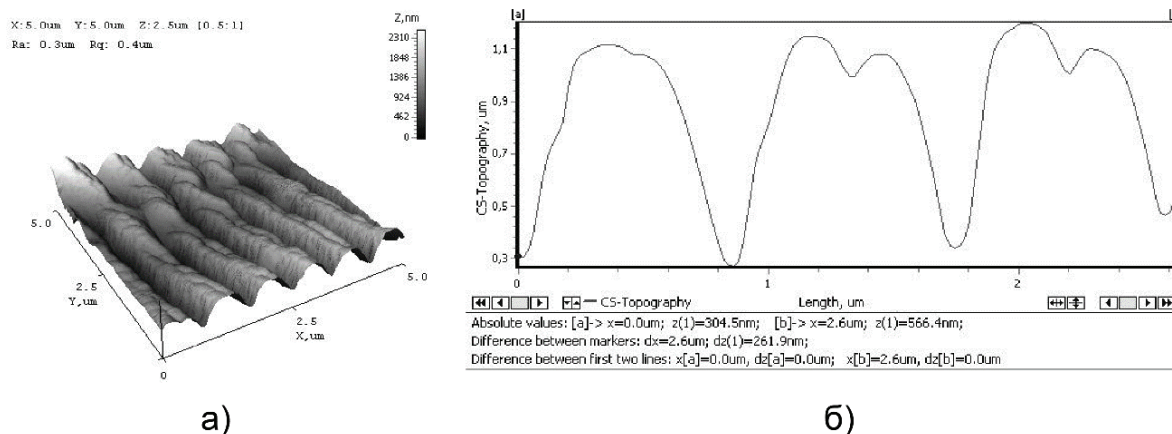


Рисунок 3. 3D топографія поверхні (поле сканування 5×5 мкм) (а) та профіль поверхні (б) ЛППС на скло вуглецевому електроді

3.2. ЕХ дослідження

Для визначення допустимої області ЕХ потенціалів та впливу ЛППС структур на кінетику реакції переносу електрону на електродній поверхні, було проведено ЕХ вимірювання методом циклічної вольтамперометрії (ЦВАМ) на СВ електроді без модифікації та на СВ електроді, модифікованому ЛППС (Рис. 4). Вимірювання були проведені у фосфатному буфері (Рис. 4а) та у фосфатному буфері з вмістом деполяризатора

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Рис. 4б), відповідно. Як видно з Рис. 4а, для електроду модифікованого ЛППС, так і для не модифікованого електроду, область допустимих потенціалів приблизно однакова, однак для електроду з ЛППС значення ємнісних струмів значно більше, що і має бути для розвинутої поверхні модифікованого електроду. На Рис. 4б показано, що на СВ електроді без модифікацій у порівнянні зі СВ електродом, модифікованим ЛППС, спостерігаються досить добре вираже-

ні сигнали електроокислення та відновлення у розчині з деполаризаторами $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ у фосфатному буфері. Було встановлено, що у розчині, що містить деполаризатор $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, на СВ електроді зареєстровані вольтамперограми, які відповідають оборотному протіканню електродного процесу: анодний і катодний піки струмів рівні, залежність струмів піків від швидкості

поляризації і концентрації деполаризатора лінійна, потенціали катодного і анодного піків не залежить від швидкості поляризації, а їх різниця (ΔE_p) = 0.21 В відповідає одноелектронному процесу переносу заряду. Відповідний сигнал на модифікованому електроді має менш виражену форму через високий ємнісний струм та більшу різницю між піками окислення та відновлення.

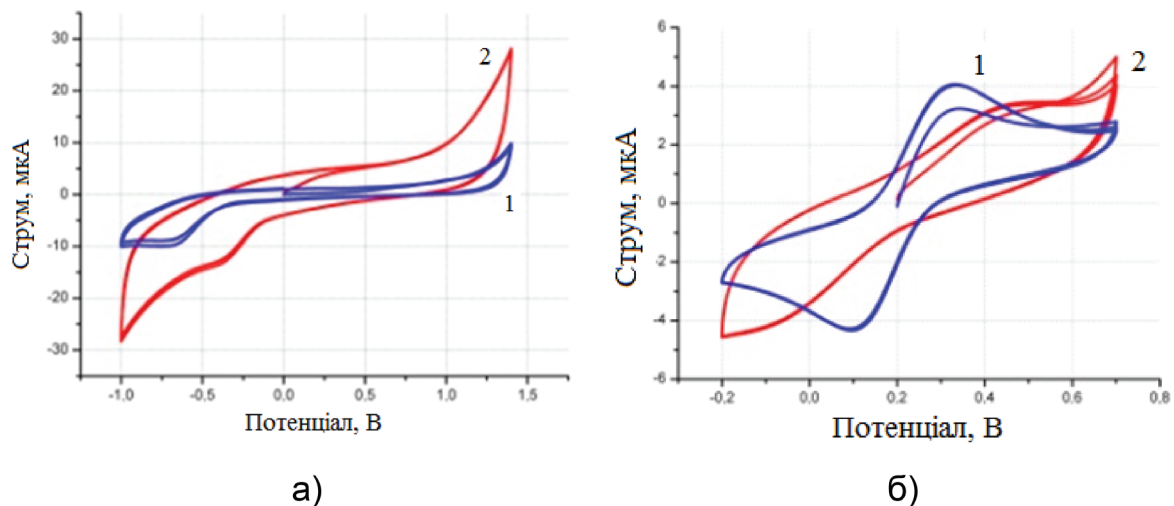


Рисунок 4. (а): ЦВАМ на електродах зі скловуглецю (1) та скловуглецю, модифікованого ЛППС (2) у розчині фосфатного буфера (0.1 М, рН = 6.8) за швидкості розгортки потенціалу $V = 100$ мВ/с; (б): ЦВАМ для СВ електрода (1) та модифікованого ЛППС СВ електрода (2) в розчині фосфатного буфера (рН = 6.8) + 10^{-3} М $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ за швидкості поляризації $V = 100$ мВ/с

3.3. ЕХЛ дослідження

На Рис. 5 показані сигнали ЕХЛ зі співреагентом на СВ електродах з ЛППС, виготовлених за різних тривалостей імпульсу лазера (266 фс, 500 фс, 1 пс, 10 пс) у порівнянні з не модифікованим електродом. З результатів ЕХЛ вимірювань видно, що кінетика ЕХЛ на СВ електроді без модифікацій і СВ електродах модифікованих ЛППС дещо відрізняється. Особливо відмінним є характер зворотного ходу ЕХЛ. При цьому кінетика ЕХЛ на ЛППС структурах подібна, відмінність лише полягає у інтенсивності ЕХЛ-сигналу.

Тут важливо відзначити, що на відміну від ЕХ поведінки електродів з ЛППС, де через високий ємнісний струм їх аналітичне застосування є досить неефективним, в галузі ЕХЛ аналізу наявність ЛППС структури на поверхні електроду не впливає суттєво на

співвідношення сигнал-шум та не обмежує аналітичного застосування таких електродів.

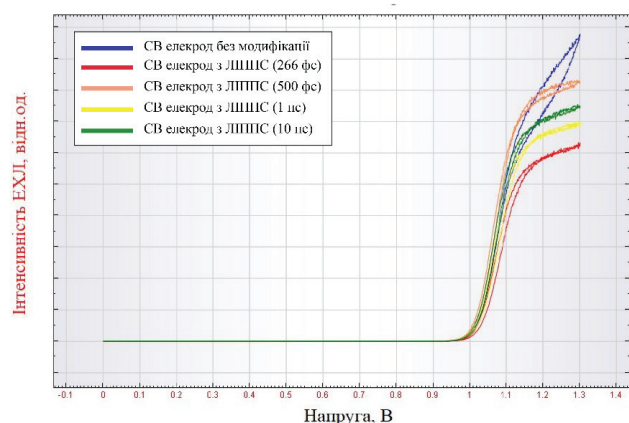


Рисунок 5. Графіки інтенсивності ЕХЛ системи зі співреагентом: 0.1 мМ ТБР + 10 мМ ТПА у фосфатному буфері на СВ електродах без модифікацій та з різними ЛППС модифікаціями.

Висновки

У роботі було встановлено можливість модифікації скловуглецевих електродів лазер-індукованими періодичними поверхневими структурами. АСМ дослідження продемонстрували сформовані субмікронні періодичні структури, ортогональні до напрямку сканування лазерного променя, та зернисті наноструктури на фоні субмікронних борін. Електрохімічні дослідження встановили, що ЛППС модифікація призводить до збільшення ємнісного струму, але не впливає суттєво на область допустимих електродних потенціалів. Електрохемілюмінесцентні вимірювання зі співреагентом продемонстрували, що ЛППС модифікація електродів частково впливає на форму ЕХЛ сигналу, але не змінює потенціал початку ЕХЛ реакції та співвідношення сигнал-шум. Дослідження обумовлюють можливість використання мікро- та наноструктурованих лазером електродів для створення аналітичних ЕХЛ систем та ЕХЛ сенсорів, на що мають бути спрямовані подальші дослідження в цьому напрямку.

Подяка

Роботу було виконано в рамках проекту Національного фонду досліджень України «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (№ 2020.02/0390).

Список використаної літератури

[1] M. Ramya et al., A recent advancement on the applications of nanomaterials in electrochemical sensors and biosensors, *Chemosphere*, vol. 308, p. 136416, (2022)

[2] W. Miao, Electrogenenerated chemiluminescence and its biorelated applications, *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2506–2553, (2008)

[3] Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode, *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, (2008)

[4] V. S. Vasylovskiy, M. I. Slipchenko, O. V. Slipchenko, K. M. Muzyka, Yu. T. Zholudov, Laser-induced nanoparticles in electroanalysis: Review, *Funct. Mater.*, vol. 28, no. 2, (2021)

[5] R. Gattass, E. Mazur, Femtosecond laser micromachining in transparent materials, *Nat. Photonics*, 2, 219 (2008)

[6] C.-Y. Shih, I. Gnilitzkyi, M. V. Shugaev, E. Skoulas, E. Stratakis, and L. V. Zhigilei, Effect of a liquid environment on single-pulse generation of laser induced periodic surface structures and nanoparticles, *Nanoscale*, vol. 12, no. 14, pp. 7674–7687, (2020)

[7] J. Bonse, Quo Vadis LIPSS?—Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures, *Nanomaterials*, 10(10), 1950 (2020)

[8] C. S. Saraj et al., Laser-induced periodic surface structured electrodes with 45% energy saving in electrochemical fuel generation through field localization, *Opto-Electronic Advances*, vol. 5, no. 11, pp. 210105–210105, (2022)

[9] Y. Nykyruy, S. Mudry, I. Shtablavyi, A. Borisyuk, Y. Tsekhmister, and I. Gnilitzkyi, Formation of laser-induced periodic surface structures on amorphous Fe- and Co-based alloys and its impact on magnetic properties, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 287, p. 126317, (2022)

Стаття надійшла до редакції 25.07.2023 р.

UDC: 535.37, 541.13, 620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>

GLOSSY CARBON ELECTRODES WITH LASER-INDUCED PERIODIC SURFACE STRUCTURES FOR ELECTROCHEMILUMINESCENT ANALYSIS

*Volodymyr Vasylovskiy^{1,2}, Iaroslav Gnilitzkyi³, Dmytro Snizhko¹, Yuriy Zholudov¹,
Mykola Slipchenko², Kateryna Muzyka¹*

¹ Department of Biomedical Engineering, Kharkiv National University of Radio Electronics,
Nauky Ave. 14, 61166, Kharkiv, Ukraine

² Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, Nauky Ave. 60, 61072,
Kharkiv, Ukraine

³ LLC Novinanolab, Pasternaka str. 5, 79015, Lviv, Ukraine

Summary

Electroanalytical methods, such as electrochemical (EC) and electrochemiluminescence (ECL), play an important role in modern analytical science due to their versatility and efficiency. To develop elements of electroanalytical systems with new properties and increased productivity, surface modifications of electrodes can be applied.

This paper investigates the use of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) modification of working electrodes for electrochemical and electrochemiluminescence analysis of liquids. This method of modification differs in that the nanostructures are formed directly from the electrode material and are incorporated into the electrode surface.

The Pharos femtosecond laser complex was used to generate LIPSS on the electrode surfaces. An atomic force microscope (AFM) manufactured by “Microtestmachine Co” was used to characterize the surface. EC and ECL measurements were carried out using an electrochemical workstation “Methrohm Autolab” connected to a 3-electrode electrochemical cell inside a light-tight chamber.

In the work, glassy carbon electrodes were successfully modified using LIPSS. AFM studies showed the formation of submicron periodic structures orthogonal to the scanning direction of the laser beam and granular nanostructures against the background of submicron furrows.

Electrochemical studies have shown that LIPSS modification leads to an increase in capacitive current, but does not significantly affect the range of permissible electrode potentials. Electrochemiluminescence measurements with a co-reagent showed that LIPSS modification of the electrodes slightly affects the shape of the ECL signal, but does not change the potential of the start of the ECL reaction and the signal-to-noise ratio.

Keywords: LIPSS, electrochemiluminescence, electrochemistry, sensor

УДК: 535.37, 541.13, 620.3

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.3.288159>

СКЛОВУГЛЕЦЕВІ ЕЛЕКТРОДИ З ЛАЗЕР-ІНДУКОВАНИМИ ПЕРІОДИЧНИМИ ПОВЕРХНЕВИМИ СТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

В. С. Васильковський^{1,2}, Я. М. Гніліцький³, Д. В. Сніжко¹, Ю. Т. Жолудов¹, М. І. Сліпченко², К. М. Музика¹

¹ Кафедра біомедичної інженерії, Харківський національний університет радіоелектроніки, просп. Науки 14, 61166, Харків, Україна

² Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, просп. Науки 60, 61072, Харків, Україна

³ LLC Novinanolab, вул. Пастернака 5, 79015, Львів, Україна

Реферат

Електроаналітичні методи, такі як електрохімічні (ЕХ) та електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ), відіграють важливу роль у сучасній аналітичній науці завдяки їх універсальності та ефективності. Для розробки елементів електроаналітичних систем з новими властивостями та підвищеною продуктивністю, можуть бути застосовані модифікації поверхні електродів.

У цій роботі досліджено використання модифікації робочих електродів за допомогою лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) для електрохімічних та електрохемілюмінесцентних досліджень рідин. Цей спосіб модифікації відрізняється тим, що наноструктури формуються безпосередньо з матеріалу електроду та є інкорпорованими в поверхню електроду.

Для генерації ЛППС на поверхнях електродів використовувався фемтосекундний лазерний комплекс «Pharos». Для характеристики поверхні було використано атомно-силовий зондовий мікроскоп виробництва «Microtestmaschine Co». ЕХ та ЕХЛ вимірювання проводилися за допомогою електрохімічної робочої станції «Methrohm Autolab», підключеної до 3-електродної електрохімічної комірки всередині світлонепроникної камери.

У роботі було модифіковано скловуглецеві електроди за допомогою ЛППС. АСМ дослідження показали сформовані субмікронні періодичні структури, ортогональні до напрямку сканування лазерного променя, та зернисті наноструктури на фоні субмікронних борін.

Електрохімічні дослідження показали, що ЛППС модифікація призводить до збільшення ємнісного струму, але не впливає суттєво на область допустимих електродних потенціалів. Електрохемілюмінесцентні вимірювання зі співреагентом показали що ЛППС модифікація електродів дещо впливає на форму ЕХЛ сигналу, але не змінює потенціал початку ЕХЛ реакції та співвідношення сигнал-шум.

Ключові слова: ЛППС, електрохемілюмінесценція, електрохімія, сенсор