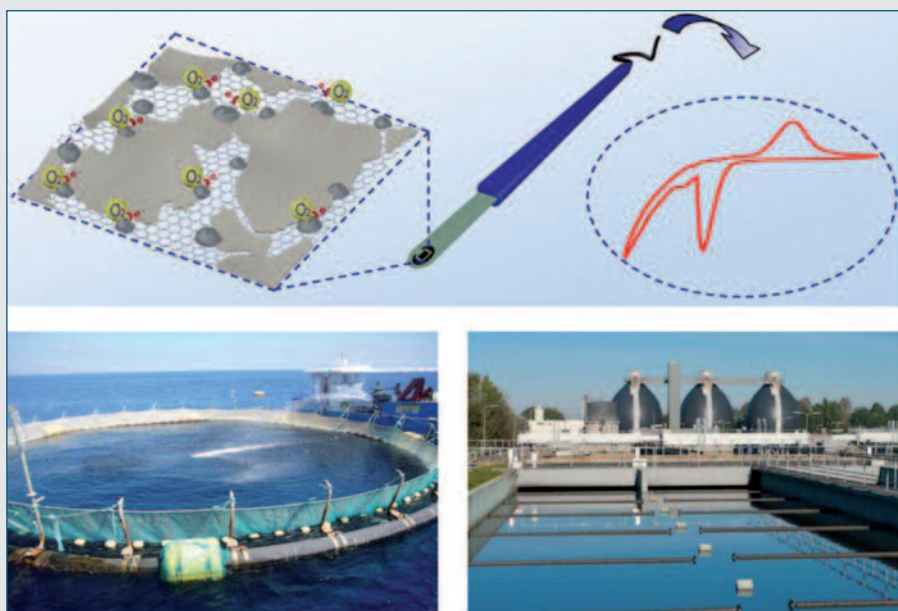




Salvatore Gianluca Leonardi<sup>a</sup>,  
Nicola Donato<sup>b</sup>, Davide Aloisio<sup>b</sup>,  
Luca Lombardo<sup>b</sup>, Emilio Patti<sup>b</sup>,  
Mariangela Latino<sup>a</sup>, Giovanni Neri<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>Dipartimento di Ingegneria Elettronica,  
Chimica e Ingegneria Industriale  
Università di Messina  
<sup>b</sup>Dipartimento di Fisica della Materia  
e Ingegneria Elettronica  
gneri@unime.it

## NUOVI NANOMATERIALI PER (BIO)SENSORI

*Nuovi materiali compositi nanostrutturati a base di platino ed ossidi metallici dispersi su ossido di grafene ridotto (Pt-MOx/RGO), sono stati sintetizzati con una semplice tecnica sol-gel attivata mediante irraggiamento a microonde. I nanocompositi sintetizzati sono stati utilizzati per la realizzazione di un sensore elettrochimico portatile di ossigeno disciolto in acqua.*

I sensori elettrochimici stanno assumendo oggi un ruolo di primario interesse in molte applicazioni analitiche grazie ai vantaggi derivanti dal costo relativamente basso, dall'elevata sensibilità e dalla facilità d'uso. In particolare, nel settore biomedicale questi dispositivi hanno raggiunto prestazioni ed affidabilità finora proprie soltanto di esami specifici di laboratorio eseguiti con strumentazione altamente costosa. La ricerca in questo settore è quindi in forte aumento ed è indirizzata verso lo sviluppo di nuovi sensori elettrochimici sempre più performanti e pronti ad essere inseriti nel circuito commerciale.

In questo articolo l'attenzione è stata focalizzata sul monitoraggio elettrochimico dell'ossigeno disciolto (DO) mediante sensori amperometrici. La misura della concentrazione di ossigeno disciolto nei liquidi (generalmente espressa in mmol/l, mg/l o ppm) è di notevole interesse in molteplici applicazioni, ad esempio nelle attività di controllo ambientale delle acque ad uso potabile, di monitoraggio degli impianti di depurazione e di allevamenti ittici e, infine, in campo industriale, medico, biochimico, microbiologico ed alimentare [1].

Il sensore di Clark, introdotto alcuni decenni fa, è tutt'ora il dispositivo elettrochimico più impiegato per il monitoraggio dell'ossigeno disciolto [2]. Esso si basa sulla rilevazione amperometrica dell'ossigeno ridotto al catodo del sensore. Il flusso di corrente è proporzionale alla concentra-

zione di ossigeno che permea attraverso una membrana gas-permeabile e diffonde al catodo (a base di Pt, Au o Ag) attraverso la soluzione elettrolitica. Tale tipologia di sensore, notevolmente diffuso anche a livello commerciale, pur garantendo ottime prestazioni, quali un basso limite di rilevabilità ed elevata accuratezza, presenta alcune problematiche relative alla complessità della fabbricazione e alle notevoli dimensioni che lo rendono ingombrante e poco maneggevole.

Progressi in questo campo sono stati resi possibili dall'impiego di tecniche di deposizione di film mediante screen-printing, che hanno permesso la realizzazione di sensori amperometrici di ossigeno in formato planare, di tecnologie biochimiche e di micro-fabbricazione fotolitografica. Sono stati pertanto proposti sensori miniaturizzati che impiegano elettrodi o microelettrodi a base di metalli nobili, ossidi metallici ed enzimi [2-4]. Comunque, anch'essi presentano una serie di problematiche e svantaggi, basti pensare per esempio all'instabilità e quindi alla ridotta durata dei sensori enzimatici.

Da molto tempo vengono pertanto compiuti sforzi atti alla ricerca di nuovi materiali con lo scopo di superare le suddette problematiche. In tal senso, l'impiego di materiali nanostrutturati sta suscitando notevole interesse nell'ambito dei sensori elettrochimici [5]. Tali materiali, per via delle dimensioni nanometriche dei grani, presentano caratteristiche, quali ele-

vata superficie specifica, eccellente attività elettrocatalitica e facilità di trasferimento elettronico, che li rendono ideali per la realizzazione degli elettrodi dei sensori elettrochimici. Inoltre, negli ultimi anni sono state sviluppate nuove tecniche di sintesi che consentono di ottenere in maniera molto semplice e poco costosa nanomateriali o strutture complesse di dimensioni nanometriche.

Per la realizzazione di sensori elettrochimici di ossigeno disciolto particolare attenzione è stata finora prestata a nanoparticelle di metalli nobili dispersi su varie matrici elettrodiche [6]. Recentemente, sono stati proposti sensori elettrochimici a base di vari ossidi metallici a struttura nanometrica [7]. Forte interesse hanno suscitato inoltre nanostrutture a base di carbonio (nanotubi di carbonio e grafene in particolare) per via della loro elevata conducibilità elettrica e quindi facilità di trasferimento elettronico. Nanotubi di carbonio, funzionalizzati con ossidi metallici o metalli, sono stati quindi impiegati con successo per la realizzazione degli elettrodi di sensori elettrochimici [8]. Il grafene si è mostrato molto promettente per l'impiego nei sensori di gas [9], ma ha anche ricevuto considerevole interesse per applicazioni nei sensori elettrochimici [10]. Inoltre, opportunamente funzionalizzato con nanoparticelle metalliche, ossidi o enzimi, consente di ottenere superfici elettrochimicamente attive che, favorendo l'adsorbimento di molecole ed accelerando il trasferimento elettronico tra queste ultime e gli elettrodi, consentono di incrementare sensibilità e tempi di risposta dei sensori [11, 12]. In ragione di queste argomentazioni è stato intrapreso uno studio volto ad investigare la sintesi di nanostrutture composite a base di grafene funzionalizzato con ossidi metallici e/o metalli e il loro impiego nella formulazione di elettrodi per sensori elettrochimici. In particolare, lo sviluppo di tali dispositivi è stato finalizzato alla realizzazione di sensori elettrochimici per il monitoraggio dell'ossigeno disciolto in acqua. Una semplice tecnica sol-gel, attivata mediante l'utilizzo di microonde, è stata impiegata per la preparazione di differenti materiali elettrodici a base di Pt-MO<sub>x</sub>/RGO. Successivamente, ne è stata studiata l'attività elettrocatalitica nei confronti della riduzione dell'ossigeno. Allo scopo di realizzare un sistema di misura amperometrico idoneo per applicazioni sul campo, i sensori sono stati fabbricati partendo da un substrato commerciale a due elettrodi, modificando la superficie dell'elettrodo di lavoro con i nanomateriali sintetizzati. È stato quindi realizzato un potenziostato por-

tatile sviluppato ad hoc per il controllo dei parametri operativi del sensore e l'acquisizione del segnale.

## Sintesi e caratterizzazione nanomateriali compositi

La sintesi di nanostrutture composite del tipo Pt-MO<sub>x</sub>/RGO (con MO<sub>x</sub> = SnO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>) è stata condotta mediante una semplice procedura sol-gel in presenza di irraggiamento a microonde. L'impiego delle microonde è stato diretto principalmente ad ottenere una riduzione dei tempi di sintesi ed una migliore distribuzione delle nanoparticelle di ossido metallico e Pt sul grafene.

Il grafene ossido (GO) è stato utilizzato quale materiale di partenza, su cui sono stati dapprima depositati gli ossidi metallici a partire dai rispettivi precursori, SnCl<sub>4</sub> o Ti-isopropossido, in alcool benzilico. La presenza di un agente riducente quale l'alcool benzilico ha portato anche alla contemporanea riduzione del grafene ossido a grafene ossido ridotto (RGO). La tipica nanostruttura dei compositi sintetizzati è riportata nella micrografia acquisita mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) di Fig. 1. L'immagine, relativa al campione SnO<sub>2</sub>/RGO mostra la superficie del gra-

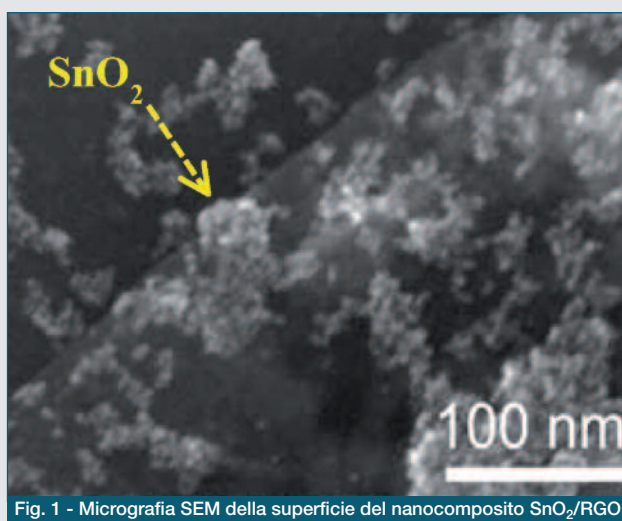


Fig. 1 - Micrografia SEM della superficie del nanocomposito SnO<sub>2</sub>/RGO

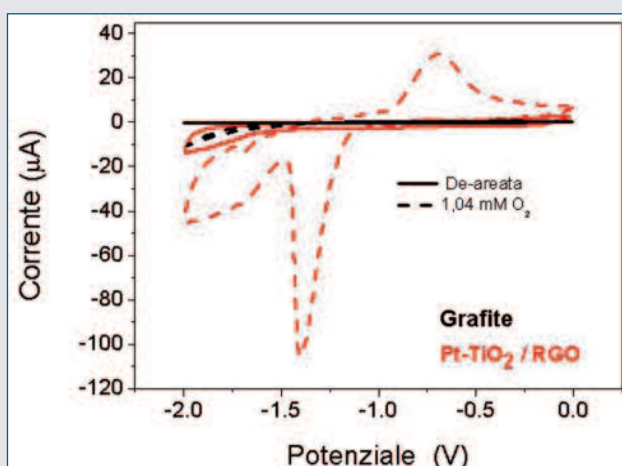


Fig. 2 - Voltammogramma ciclico registrato con elettrodo di lavoro non modificato e modificato con Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO a differenti concentrazioni di O<sub>2</sub>. Elettrolita: KCl 1 M. Velocità di scansione: 100 mV/s

fene ossido ridotto su cui sono disperse le nanoparticelle cristalline di ossido metallico. Le nanoparticelle di platino sono state successivamente depositate mediante riduzione di H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> in glicole etilenico. Il tempo totale di sintesi è stato di circa 15-20 minuti, quindi notevolmente ridotto rispetto alle circa 24 ore necessarie impiegando il metodo sol-gel tradizionale. Una dettagliata descrizione della sintesi dei nanocompositi della serie Pt-MO<sub>x</sub>/RGO e relativa caratterizzazione morfologica/microstrutturale è riportata in un precedente studio [13].

I materiali compositi sono stati inoltre caratterizzati dal punto di vista elettrochimico allo scopo di valutarne l'attività elettrocatalitica nella riduzione dell'ossigeno, mediante l'impiego della voltammometria ciclica (CV). La CV si basa sull'applicazione di un potenziale ciclico a forma di onda triangolare agli elettrodi immersi in una soluzione non agitata. Al variare del potenziale, in presenza di specie che possono essere ridotte (o ossidate) vi è uno scambio di elettroni con l'elettrodo di lavoro, così da dare luogo a una variazione della corrente misurata. Questo è riportato usualmente in un diagramma *corrente-potenziale* (voltammogramma) che mostra l'andamento della corrente misurata in funzione del potenziale applicato, riferito ad un elettrodo standard (per esempio Ag/AgCl).

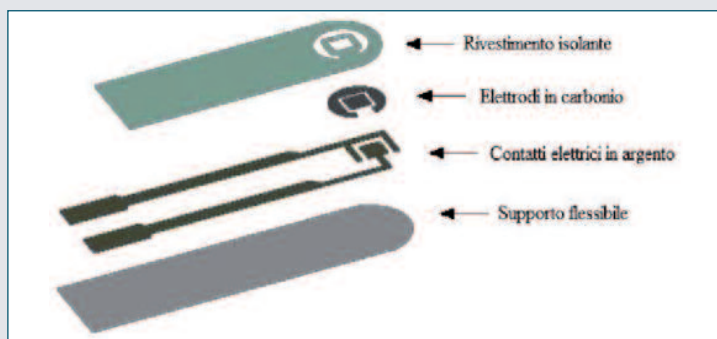


Fig. 3 - Illustrazione schematica del sensore

I test di voltammetria ciclica sono stati eseguiti con velocità di scansione di 100 mV/s, applicando un potenziale tra -2 e 2 V. È da rimarcare che, nel caso di un sistema a due elettrodi, il potenziale riportato non fa riferimento ad un elettrodo standard ma rappresenta semplicemente la tensione applicata tra l'elettrodo di lavoro ed il contro-elettrodo.

I test sono stati condotti in soluzione 1 M di KCl de-aerata insufflando azoto per circa 15 minuti. Le varie concentrazioni di ossigeno disciolto sono state ottenute con miscele gassose ossigeno/azoto a differente rapporto. Confrontando i risultati della caratterizzazione CV per l'elettrodo di lavoro non modificato (grafite) con quello modificato con Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO, in quest'ultimo è ben evidente un forte incremento di corrente nella regione catodica (Fig. 2) che si innesca ad un potenziale di circa -1,4 V in presenza di ossigeno disciolto.

Ulteriori esperimenti hanno mostrato che l'incremento di corrente è influenzato dal carico di Pt, la specie elettrocataliticamente attiva, e dalla natura dell'ossido metallico dispersi sul grafene. Gli aspetti legati al preciso meccanismo della reazione di riduzione dell'ossigeno su questi sistemi elettrochimici non sono del tutto ancora chiari, comunque alcune ragionevoli ipotesi possono essere formulate. Sulla base dei dati preliminari ottenuti si può ipotizzare che il grafene ossido ridotto, in virtù dell'elevata area superficiale, garantisca un'elevata dispersione delle nanoparticelle di Pt [14]. Non può essere escluso, in ogni caso, un effetto promotore di natura elettronica basato sull'interazione metallo-ossido semiconduttore [15]. Infine, il grafene ossido ridotto assicura il rapido trasferimento elettronico verso la superficie dell'elettrodo [16].

Sulla base delle promettenti caratteristiche evidenziate dalle misure CV, l'impiego di questi materiali nanostrutturati a base di Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO è stato quindi finalizzato alla fabbricazione di un sensore elettrochimico di ossigeno disciolto in acqua.

## Realizzazione sensore ed elettronica di controllo

Per la fabbricazione del sensore è stato utilizzato un substrato a due elettrodi commerciale, a tutto vantaggio di semplicità, miniaturizzazione e basso costo. Il dispositivo (Fig. 3) è costituito da un supporto flessibile in materiale plastico al di sopra del quale sono depositati i contatti elettrici in argento. I due elettrodi, con le funzioni di

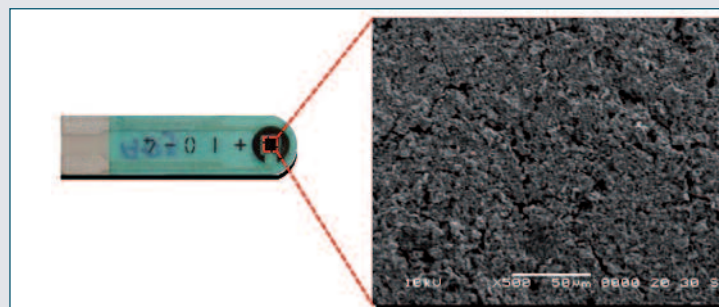


Fig. 4 - Foto del sensore realizzato e micrografia SEM della superficie dell'elettrodo di lavoro modificato con Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO

elettrodo di lavoro e contro-elettrodo aventi superfici rispettivamente pari a 1,8 mm<sup>2</sup> e 6,2 mm<sup>2</sup>, sono realizzati in grafite. L'intero supporto è infine rivestito con un isolante lasciando scoperta la sola superficie degli elettrodi.

La superficie dell'elettrodo di lavoro è stata quindi modificata nel modo seguente: una sospensione è stata dapprima preparata disperdendo in acqua i nanocompositi a base di Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO e successivamente depositata sopra l'elettrodo di lavoro avendo cura di mascherare completamente la superficie sottostante.

Allo scopo di conferire maggiore stabilità meccanica ed allo stesso tempo garantire un'adeguata conducibilità ionica, l'elettrodo modificato è stato rivestito con una membrana elettrolitica polimerica (Nafion®). In Fig. 4 è mostrata una fotografia del sensore e una micrografia al microscopio a scansione elettronica della superficie dell'elettrodo modificato che ne mette in risalto l'elevata porosità.

A supporto delle misure da effettuarsi sul campo, è stato anche progettato e realizzato un dispositivo portatile di misura. Il dispositivo, riportato in Fig. 5, implementa un potenziostato di ridotte dimensioni, portatile e di basso costo. L'hardware è composto da due schede: la prima di controllo ed interfacciamento al PC; la seconda di condizionamento e conversione del segnale proveniente dal sensore. Quest'ultima, controllata dalla prima scheda, polarizza il sensore nelle diverse modalità di misura e condiziona il segnale d'uscita dello stesso amplificandone la corrente e convertendola in un valore digitale. Il software di gestione, realizzato in Python, è un'interfaccia multiplatforma, quindi può essere installata su computer con diversi sistemi operativi. L'intero sistema è interfacciato e alimentato tramite USB.

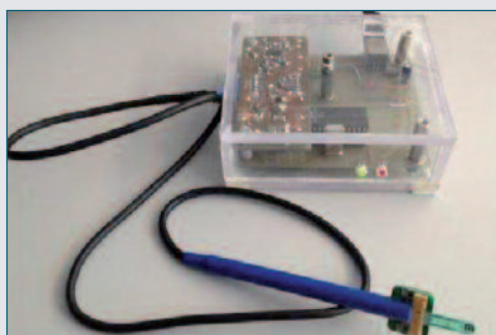


Fig. 5 - Foto del dispositivo portatile di misura

## Monitoraggio dell'O<sub>2</sub> disciolto

Facendo funzionare il sensore in modalità crono-amperometrica, ovvero applicando un potenziale costante agli elettrodi e sotto agitazione, è possibile registrare la corrente in funzione del tempo. Il potenziale è stato settato a -1,5 V. A questo potenziale, in accordo con i dati di voltammetria ciclica, l'entità della corrente in uscita dipende dalla concentrazione di ossigeno disciolto nel liquido. In Fig. 6 è riportata la risposta nel tempo del sensore immerso

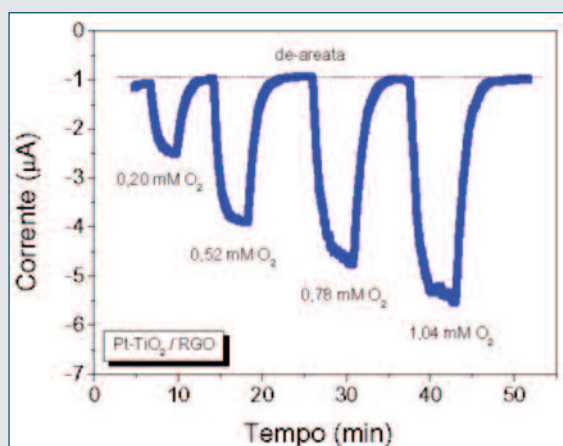


Fig. 6 - Risposta dinamica del sensore Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO a varie concentrazioni di ossigeno disciolto in acqua. Potenziale -1,5 V

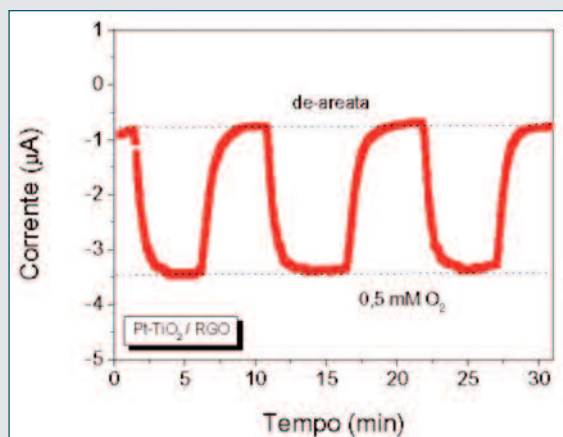


Fig. 7 - Curva di calibrazione del sensore Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO. Potenziale -1,5 V

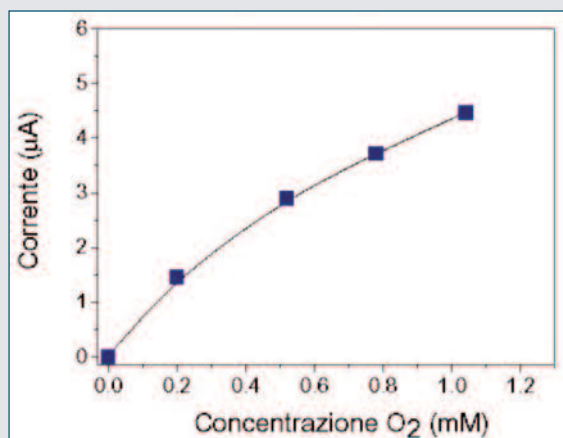


Fig. 8 - Test di riproducibilità del sensore Pt-TiO<sub>2</sub>/RGO

in acqua, in cui la concentrazione di O<sub>2</sub> è stata fatta variare impiegando miscele azoto/ossigeno di differente composizione. Il sensore risponde rapidamente alle variazioni di ossigeno (compatibilmente con i tempi di diffusione di quest'ultimo) recuperando reversibilmente il segnale di base quando la soluzione è de-aerata.

In Fig. 7 è riportata la relativa curva di calibrazione nell'intervallo di concentrazione di O<sub>2</sub> disciolto 0-1 mM. Per gli scopi pratici, la concentrazione massima da rilevare è quella corrispondente all'ossigeno disciolto in acqua saturata con aria (conc. di O<sub>2</sub> disciolto circa 0,2 mmoli/l). In questo intervallo di concentrazione, la sensibilità del sensore è di circa 200 µA/mM x cm<sup>2</sup>. La risposta del sensore a ripetuti puls di O<sub>2</sub> disciolto alla stessa concentrazione (Fig. 8) dimostra inoltre la buona riproducibilità e stabilità del dispositivo, caratteristiche queste, unite alla sensibilità e velocità di risposta, che sono di notevole importanza per le applicazioni pratiche.

## Conclusioni

Nuovi materiali nanostrutturati del tipo Pt-MeO<sub>x</sub>/RGO sono stati sintetizzati per mezzo di una semplice tecnica sol-gel attivata mediante l'impiego di irraggiamento a microonde. Ciò ha consentito di preparare materiali elettrodi che hanno mostrato una buona attività elettrocatalitica nella riduzione dell'ossigeno, permettendo la realizzazione di un semplice sensore elettrochimico di ossigeno disciolto. I test condotti hanno evidenziato le promettenti caratteristiche del dispositivo, quali buona sensibilità, reversibilità, velocità di risposta, riproducibilità e stabilità della risposta. Il sensore fabbricato, implementato di un'elettronica di controllo e misura realizzata *ad hoc*, si configura come una soluzione a basso costo per il monitoraggio in continuo dell'ossigeno disciolto in una varietà di applicazioni che spaziano dall'industria agroalimentare, ittica al controllo ambientale.

## Bibliografia

- [1] M.L. Hichman, *The Measurement of Dissolved Oxygen*, 1978, John Wiley, New York, 255.
- [2] R. Ramamoorthy *et al.*, *J. Materials Science*, 2003, **38**, 4271.
- [3] Y. Lin *et al.*, *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**, 267.
- [4] S. Tsujimura *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **576**, 113.
- [5] R. Seeber, F. Terzi, *J. Solid State Electrochemistry*, 2011, **15**, 1523.
- [6] L.A. Hutton *et al.*, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 1023.
- [7] I. Shitanda *et al.*, *Anal. Sci.*, 2011, **27**, 1049.
- [8] B. Xu *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **20**, 674.
- [9] Y. Zhu *et al.*, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3906.
- [10] Y. Shao *et al.*, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 1027.
- [11] M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4146.
- [12] C.S. Shan *et al.*, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 2378.
- [13] P.A. Russo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, DOI: 10.1002/anie.201204373.
- [14] F. Zhang *et al.*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 1968.
- [15] K.-Won Park, K.-Su Seol, *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**, 2256.
- [16] Y. Fan *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1334.

# ABSTRACT

## Novel Nanomaterials for (Bio)Sensors

Novel composite nanostructures, consisting of graphene sheets above which are dispersed platinum and metal oxides (Pt-MO<sub>x</sub>/RGO) were synthesized by a simple sol-gel method assisted by microwave irradiation. The composite materials were used for the fabrication of a portable electrochemical sensor for monitoring dissolved oxygen in water.