

Diseño de plataformas SERS a través de Deposición Electroforética de Nanopartículas de Au sobre Grafeno

Federico Fioravanti^{1*}, David Muñetón Arboleda², Gabriela Lacconi¹, Francisco J. Ibañez²

¹Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Facultad de Ciencias Químicas - UNC, Córdoba, Argentina

²Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA CONICET-UNLP), Diagonal 113 y 64 S/N La Plata, Argentina.

* e-mail: Federico.fioravanti@unc.edu.ar



Resumen

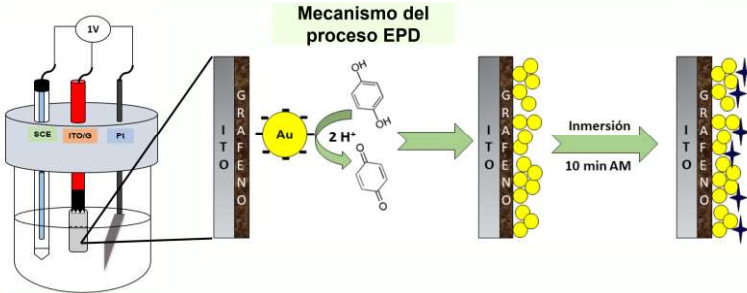
La formación de películas de nanopartículas de Au (AuNPs) por depósito electroforético (EPD) empleando hidroquinona (HQ) se ha realizado para el diseño y construcción de plataformas SERS. Las AuNPs se depositaron exitosamente sobre grafeno transferido previamente sobre ITO, preferencialmente como aglomerados localizados sobre los sitios activos en el grafeno. La detección de azul de metileno (AM) adsorbido demuestra alta sensibilidad de la plataforma ITO/G/AuNPs debido a los centros plasmónicos/electromagnéticos de las AuNPs y a la capacidad del grafeno de atenuar la fluorescencia y fotoluminiscencia de las moléculas activas de Raman y las AuNPs, respectivamente.

Experimental

Deposición electroforética de AuNPs sobre ITO recubierto con Grafeno, en celda de tres electrodos y electrolito acuoso con AuNPs e hidroquinona (HQ) 0.1 M. La aplicación de un pulso de potencial 1.0 V (600 s) permite obtener plataforma ITO/G/AuNPs.

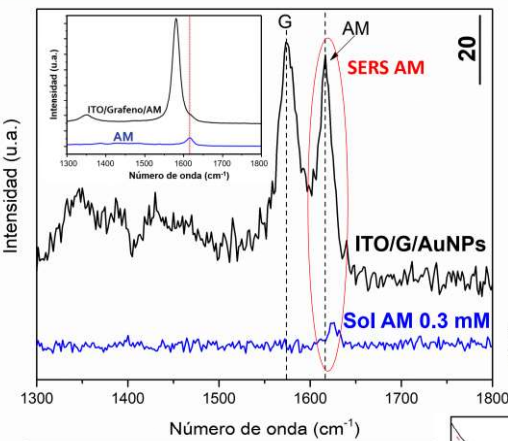
Análisis de la plataforma

- I. SERS de AM luego de inmersión de la plataforma en AM 0.3 mM (10 min.).
- II. Morfología y distribución superficial de NPs mediante imágenes SEM.
- III. Distribución de cantidad y tamaños de AuNPs depositadas mediante ASV (Anodic scan voltammetry).



Resultados

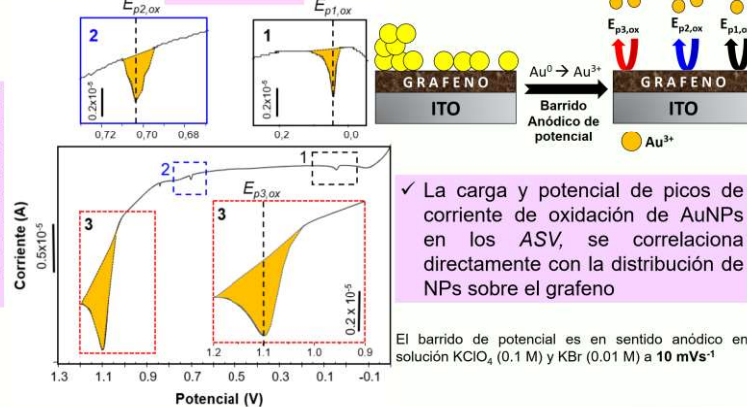
I. Espectros SERS de AM



✓ La intensidad SERS del AM adsorbido sobre ITO-G-AuNPs incrementa en un orden de magnitud respecto a la solución, debido a la oscilación de los electrones libres que incrementan el campo electromagnético en la superficie de las NPs.

Los espectros se adquirieron con un láser de 514.5 nm, lente objetivo 100x (NA=0.9) con 10s de adquisición y promedio.

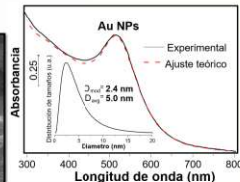
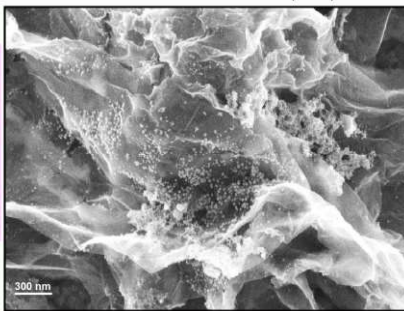
III. ASV



✓ La carga y potencial de picos de corriente de oxidación de AuNPs en los ASV, se correlaciona directamente con la distribución de NPs sobre el grafeno

El barrido de potencial es en sentido anódico en solución KClO₄ (0.1 M) y KBr (0.01 M) a 10 mVs⁻¹

II. SEM / Uv-vis



Ajuste teórico del tamaño de las AuNPs sintetizadas → 5 nm.
Presencia de AuNPs en agregados :
➢ Aglomerados grandes (óptimo sustrato plasmónico para SERS) y
➢ Agregados menores con pocas NPs.

EPD ITO/Grafeno				
Picos de oxidación (V)	Carga (C)	Posible área en SEM	Carga Total (C)	Moles totales Au (mol)
$E_{p1,ox} = 0.04$ V	$8.3e^{-07}$	AuNPs aisladas	$6.5e^{-05}$	$2.2e^{-10}$
$E_{p2,ox} = 0.70$	$5.7e^{-07}$	AuNPs alineadas sobre los defectos		
$E_{p3,ox} = 1.10$	$6.4e^{-05}$	Agglomerados grandes y pequeños		

Conclusiones

- Se consiguió depositar en forma controlada AuNPs sobre G empleando EPD.
- Se observaron zonas de aglomerados sobre grafeno propicio para aplicaciones de SERS.
- La plataforma genera un incremento de un orden de magnitud en la señal SERS de AM adsorbido.
- Las NPs se depositan en distintos aglomerados debido a las características morfológicas locales del grafeno.
- El análisis LSV de los aglomerados se correlaciona con la distribución de NPs depositadas

Agradecemos el apoyo financiero de PICT-2016-1377, SECYTUNC 2018-2021 y Proyectos de Cooperación (CONICET-NSF) para el intercambio de estudiantes y profesores entre la Universidad de Louisville (KY, EE. UU.) y la Universidad de La Plata. Igualmente agradecemos a los laboratorios LAMARX-SNM, LANN-SNM por su asistencia en las medidas SEM y de espectroscopia Raman, respectivamente.