

OPTICKÝ SENZOR FUNKCIONALIZOVANÝ PERIODICKOU 3D SÍTÍ PRO DETEKCI PLYNŮ V KAPALINĚ

*Nové pohledy na analytickou chemii**

POLINA BAINOVÁ^a, ELENA MILIUTINA^{a,b},
VASILII BURTSEV^a, ZDEŇKA KOLSKÁ^c,
VÁCLAV ŠVORČÍK^a a OLEKSIY LYUTAKOV^{a,b}

^a Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Tomská Polytechnická Univerzita, Výzkumná škola chemie a aplikovaných biomedicínských věd, Tomsk, Rusko,

^c Ústecké materiálové centrum, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České Mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem

vaclav.svorcik@vscht.cz

Došlo 24.4.21, přijato 18.5.21.

Klíčová slova: plazmonová katalýza, optické vlákno, senzor, detekce CO₂

Úvod

Kovalentní organické struktury (COF – Covalent Organic Frameworks) jsou novou skupinou krystalických porézních organických třídímenčních polymerů s řízenou pórovitostí a vysoce uspořádanou strukturou^{1,2}. COF dnes našly širokou škálu aplikací v katalýze, separaci a absorpci plynů³. Příprava COF však vyžaduje složité a náročné experimentální podmínky (např. vysoký tlak, inertní atmosféra, vysoká teplota)^{4,5}. Navíc – následně roubování vrstvy COF na funkční povrchy stále zůstává náročným a dodnes nevyřešeným úkolem^{6,7}. Proto je jednou z klíčových otázek v materiálovém inženýrství vývoj technologií roubování COF na pevné povrchy.

Právě v oblasti povrchové chemie je velmi perspektivní využití plazmonové rezonance pro subdifrakční fokusování světelné energie v povrchovém prostoru^{8–12}. Tento jev již našel velmi široké uplatnění v povrchově zesíleném Ramanovském rozptylu pro detekci velmi nízkých koncentrací organických a bioorganických sloučenin^{13–15}. Další aplikace plazmonové rezonance spočívá v aktivaci chemických transformací, které za běžných podmínek vyžadují vysokou teplotu nebo tlak^{16–19}.

Hlavním cílem této práce je studium alternativní metody přípravy COF na povrchu optického vlákna za normálního tlaku a teploty. Experimentální postup je založen na růstu COF struktury na povrchu vlákna působením povrchového plazmonu. V dalším kroku byla studována možnost detekce přítomnosti oxidu uhličitého v organických rozpouštědlech pomocí vytvořených struktur COF na optickém vlákně.

Experimentální část

Materiály

Mnohovidové křemenné optické vlákno obalené polymerem (PCS, průměr pláště 200 a 230/500 μm, CeramOptec, Au target., 99,99 %, Safina a.s.), methanol, aceton, epoxybutan, monohydrát *p*-tosylsulfonové kyseliny, 4-dikyanobenzen (vše Sigma Aldrich), CO₂ (SIAD), 4-kyanobenzendiazonium tosylát (ADT-CN) byl připraven podle dříve popsaného postupu²⁰. Dále byla používána deionizovaná voda.

Příprava vzorku

Na úseku optického vlákna o délce cca 2 cm byl termicky odstraněn polymerní plášť a jádro optického vlákna bylo promyto deionizovanou vodou, acetonem a methanolem. Poté byl na jádro vlákna vakuovým naprašováním naprašen tenký film Au o tloušťce 40 nm.



Ing. Polina Bainová od roku 2018 studuje na Ústavu inženýrství pevných látek VŠCHT Praha, kde vypracovala bakalářskou a diplomovou práci, kterou obhájila v červnu 2021. V současné době se věnuje studiu funkčních optických senzorů na bázi plazmon aktivních optických vláken. Je spoluautorkou tří vědeckých publikací v mezinárodních časopisech. Výsledky své práce prezentovala na Studentské vědecké konferenci (2018, 2019, 2020), na mezinárodních konferencích (Nano Today 2019, CHISA 2019, Nanocon 2020) a na celostátní soutěži „O cenu Karla Štulíka“ (2021). Polina Bainová získala za tuto práci zvláštní cenu poroty v celostátní soutěži o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie „O cenu Karla Štulíka 2021“.

Modifikace optického vlákna

Pozlacené optické vlákno bylo spontánně modifikováno ponořením do čerstvě připraveného vodného roztoku ADT-CN o koncentraci $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ po dobu 30 min. Po modifikaci byly vzorky promyty vodou, methanolem a acetonem a sušeny v exikátoru po dobu 2 h. Pro plazmou iniciovaný růst COF byl připraven roztok obsahující 0,16 g aktivačního činidla (monohydrát *p*-toluensulfonové kyseliny) a 0,26 g monomerní jednotky COF (1,4-dikyanobenzen) rozpouštěných v 12 ml chloroformu. Optické vlákno bylo ponořeno do tohoto roztoku a připojeno k laserovému zdroji (vlnová délka 590 nm, výkon laseru v rozsahu 0,1–1 mW) po dobu 3 h pro excitace plazmonů na povrchu vlákna. Schematické znázornění postupu je uvedeno na obr. 1.

Metody měření

Ramanova spektra byla měřena pomocí spektrometru ProRaman-L (výkon laseru 40 mW) s excitační vlnovou délkou 785 nm. Spektra byla získána 30krát s integračním časem 3 s.

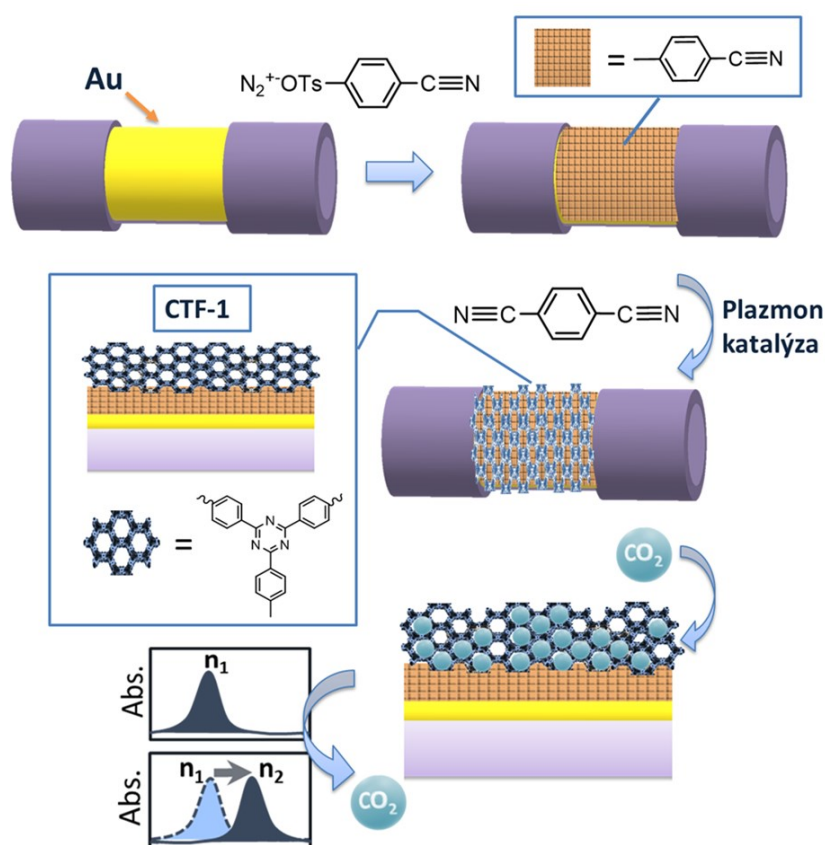
UV-Vis absorpční spektra vzorků byla zaznamenána pomocí spektrometru HR2000 (Ocean Optics) v rozsahu vlnových délek 400–800 nm s použitím světelného zdroje AvaLight-DHS (Avantes).

Skenovací elektronová mikroskopie byla prováděna na přístroji Tescan s použitím urychlovacího napětí 2 kV.

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) byla prováděna na spektrometru Omicron Nanotechnology ESCAProbeP vybaveného monochromovaným rentgenovým zdrojem Al K Alpha pracujícím při 1486,6 eV.

Výsledky a diskuse

Příprava CTF-1 (cit.¹⁸) (obr. 1) byla sledována pomocí metod XPS, Ramanovské a UV-Vis vláknové spektroskopie. Obr. 2 ukazuje XPS spektra pozlaceného povrchu, povrchu roubovaného skupinou Ph-CN a vzorku s imobilizovanou vrstvou CTF-1. Obr. 2D uvádí z XPS spektra zjištěné koncentrace jednotlivých prvků v závislosti na stupni povrchové úpravy vlákna. Je zřejmé, že postupně dochází ke zvyšování koncentrace uhlíku, kyslíku a dusíku a současně se snižuje povrchová koncentrace Au. To potvrzuje tvorbu vrstvy CTF-1.



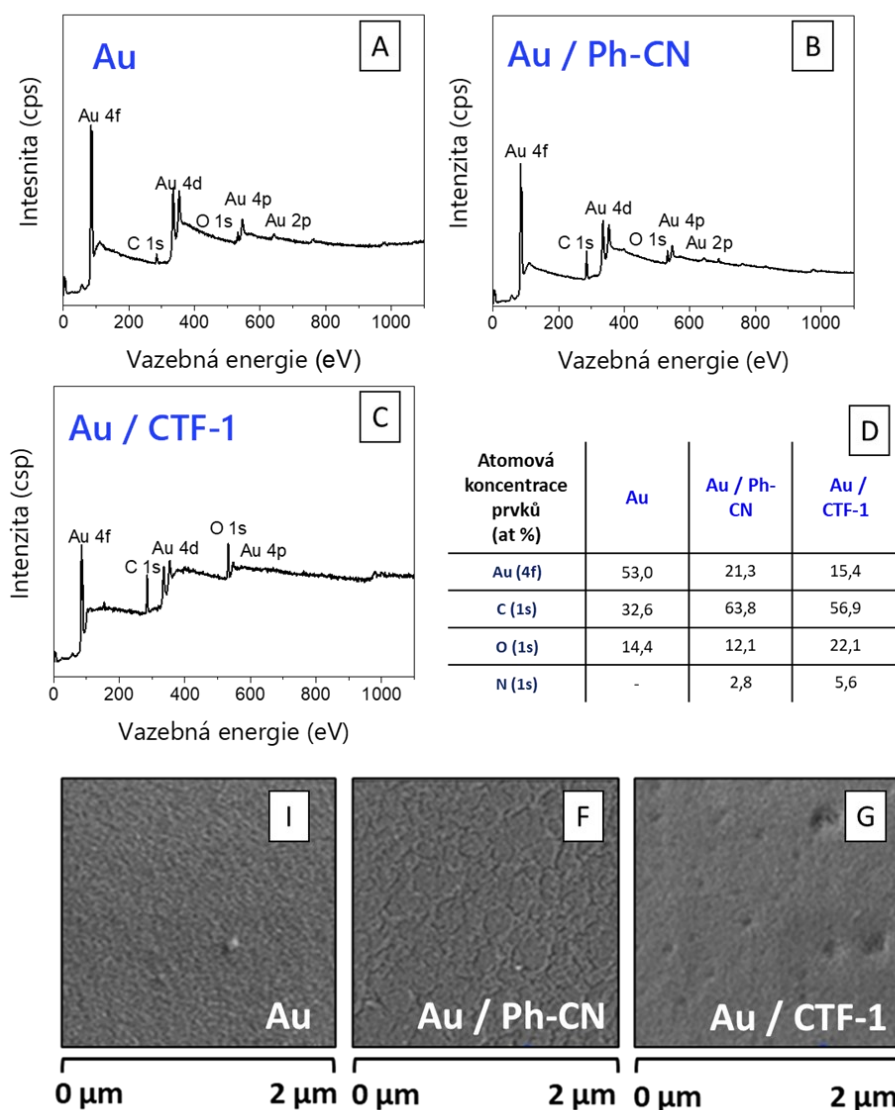
Obr. 1. Schematické znázornění přípravy senzoru CO₂ na bázi plazmon aktivního vlákna s naroubovanou vrstvou CTF-1 a znázornění principu detekce CO₂ pomocí vytvořeného senzoru. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy).

Dále byla povrchová morfologie vzorků před a po modifikaci CTF-1 studována pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Výsledky uvedené na obr. 2 I, F, G ukazují, že původní povrch (po depozici Au) má „mírně drsnou“ morfologii. Tato morfologie je zachována i po naroubování Ph-CN. Po růstu vrstvy CTF-1 byly pozorovány viditelné změny v morfologii povrchu (obr. 2G). To potvrzuje, že vrstva COF je vytvořena na celém povrchu vzorku.

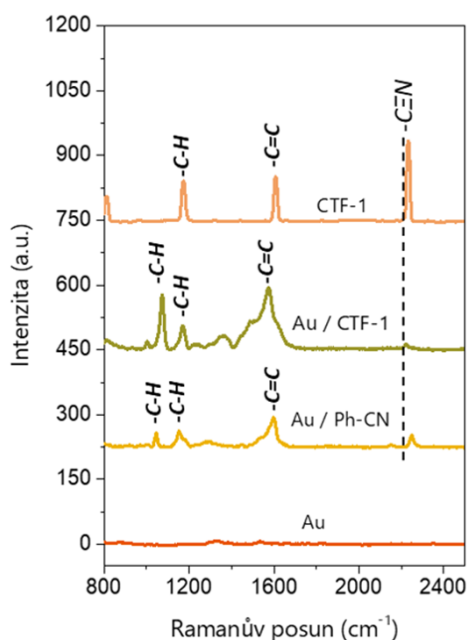
Obr. 3 shrnuje výsledky studia povrchu vzorků pomocí Ramanovské spektroskopie. Podle očekávání původní povrch vzorku (s Au vrstvou) nevykazuje žádné píky

SERS ve sledovaném spektrálním rozsahu. Roubování vzorku pomocí ADT-CN vede k výskytu několika píků SERS, které odpovídají benzenovým jádrům a kyanoskupinám. Další růst CTF-1 vede k výskytu několika dalších Ramanových pásů, jejichž spektrální poloha je v dokonalé shodě s chemickou strukturou roubovaných skupin obsahující CTF-1.

Funkcionalita připravených optických vláken s naroubovanou vrstvou CTF-1 byla studována a ověřena z hlediska jejich možného použití jako senzorů. Se zřetelem na velkou afinitu COF-1 vůči CO₂ byla zvolena detek-



Obr. 2. Studium povrchu optického vlákna v jednotlivých fázích jeho modifikace. XPS spektra: (A) – povrch optického vlákna pokrytý deponovaným Au; (B) – Au povrch roubovaný pomocí ADT-CN; (C) – Au/ADT-CN roubovaný vrstvou CTF-1; (D) – procentuální koncentrace prvků na povrchu po jednotlivých fázích modifikace; SEM snímky povrchu: (I) – pokrytého Au; (F) po roubování ADT-CN, (G) po roubování vrstvy CTF-1. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy).



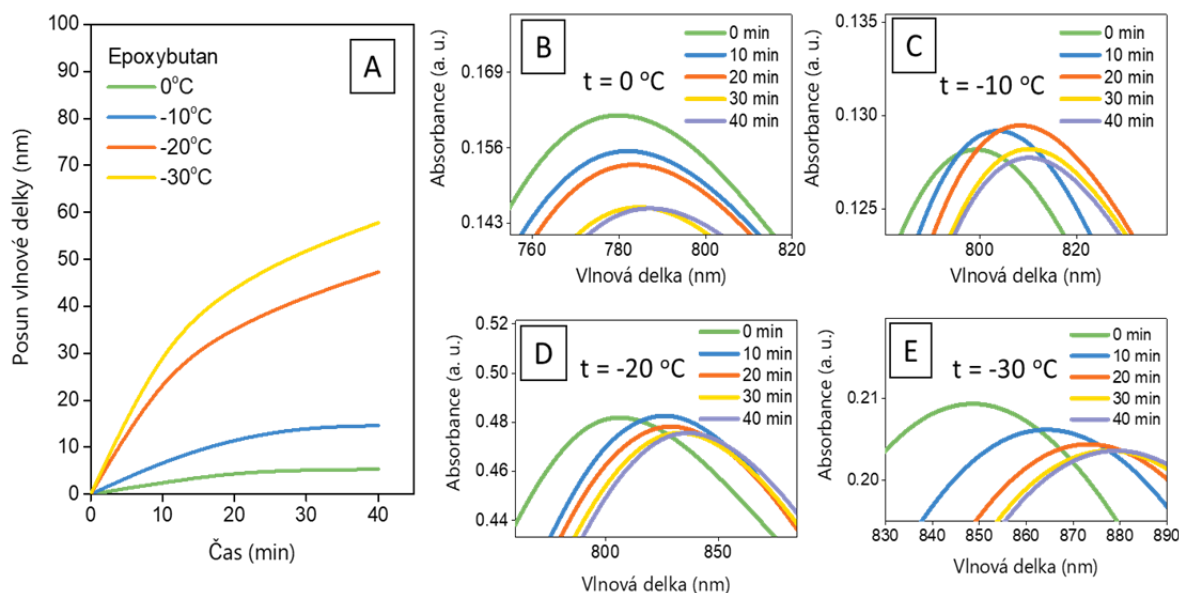
Obr. 3. Ramanova spektra Au povrchu, Au povrchu roubovaného ADT-CN a Au povrchu modifikovaného CTF-1 ve srovnání s práškem CTF-1. (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy).

ce CO_2 v určitém organickém rozpouštědle. Vzorky plazmon aktivních vláken byly testovány z hlediska jejich citlivosti na přítomnost různých koncentrací CO_2 v epoxybutanu. Na obr. 4 jsou uvedena UV-Vis spektra v epoxybutanu při různých teplotách a různých časech probublávání CO_2 . Posun polohy absorpčních píků plazmonu odpovídá zachycení molekul CO_2 vrstvou COF. Je patrné, že s klesající teplotou se zvyšuje citivost senzoru a s rostoucí dobou probublávání CO_2 dochází k saturaci senzoru (obr. 4A). Po zastavení probublávání CO_2 v epoxybutanu se plazmonový absorpční pik vrací na původní polohu po 24 h. To ukazuje na možnost opakovaného použití senzoru.

Závěr

V této práci byl navržen a uskutečněn nový postup přípravy vrstvy COF na povrchu optického vlákna působením plazmonu za pokojových podmínek bez použití vysoké teploty nebo tlaku. Na povrchu vlákna vytvořená vrstva COF má velmi dobrou afinitu k CO_2 , což bylo využito k přípravě senzoru, který umožňuje detekci CO_2 v organických rozpouštědlech. Byla prokázána možnost opakovaného použití senzoru.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu GAČR č. 20-01639S a projektu OP VVV NANOTECH ITI II. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/0010045.



Obr. 4. Spektrofotometrické sledování CO_2 v epoxybutanu. (A) posun maxima absorpčního píku plazmonu v závislosti na době probublávání CO_2 při různých teplotách (0 až -30°C); UV-Vis spektra zaznamenaná v epoxybutanu při různých dobách probublávání a relaxace (0 až 40 min) při teplotě: (B) 0°C , (C) -10°C , (D) -20°C a (E) -30°C . (Barevná verze obrázku je dostupná na webových stránkách časopisu Chemické listy).

LITERATURA

- Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., Tao S., Gong Y., Jiang D.: *Chem. Rev.* 120, 16 (2020).
- Yao B., Zhang X. M., Li F., Li C., Dong Y. B.: *ACS Appl. Nano Mater.* 3, 10 (2020).
- Guselnikova O., Kalachyova Y., Elashnikov R., Cieslar M., Kolská Z., Sajdl P., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O.: *Microporous Mesoporous Mater.* 309, 110577 (2020).
- Li X., Yang C., Sun B., Cai S., Chen Z., LV Y., Zhang J., Liu Y.: *J. Mater. Chem. A* 8, 32 (2020).
- Díaz U., Corma A.: *Coord. Chem. Rev.* 311, 562 (2013).
- Miliutina E., Guselnikova O., Soldatova N. S., Bainova P., Elashnikov R., Fitl P., Kurten T., Yusubov M. S., Švorčík V., Valiev R. R., Chehimi M. M., Lyutakov O., Postnikov P. S.: *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 14 (2020).
- Bi S., Yang C., Zhang W., Xu J., Liu, L., Wu D., Wang X., Han Yu., Liang Q., Zhang F.: *Nat. Commun.* 10, 1 (2019).
- Kalachyova Y., Guselnikova O., Elashnikov R., Panov I., Žádný J., Círka V., Storch J., Sykora J., Záruba K., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 1555 (2019).
- Kalachyova Y., Erzina M., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O.: *Appl. Surf. Sci.* 458, 95 (2018)
- Guselnikova O., Postnikov P., Pershina A., Švorčík V., Lyutakov O.: *Appl. Surf. Sci.* 470, 219 (2019).
- Fajstavr D., Slepíčka P., Kolská Z., Švorčík V.: *Chem. Listy* 112, 762 (2018).
- Kvítek O., Slepíčka P., Lyutakov O., Švorčík V.: *Chem. Listy* 110, 922 (2016).
- Guselnikova O., Trelin A., Skvortsova A., Ulbrich P., Postnikov P., Pershina A., Sykora D., Švorčík V., Lyutakov O.: *Biosens. Bioelectron.* 145, 111718 (2019).
- Tuma J., Lyutakov O., Švorčík V.: *Chem. Listy* 113, 373 (2019).
- Krajcar R., Lyutakov O., Kolská Z., Švorčík V.: *Chem. Listy* 114, 770 (2020).
- Guselnikova O., Trelin A., Miliutina E., Elashnikov R., Sajdl P., Postnikov P., Kolská Z., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 28110 (2020).
- Elashnikov R., Zahorjanova K., Miliutina E., Kolská Z., Cieslar M., Švorčík V., Lyutakov O.: *Nanoscale* 12, 12068 (2020).
- Miliutina E., Guselnikova O., Kushnarenko A., Bainova P., Postnikov P., Hnatowicz V., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Sensors* 5, 50 (2020).
- Miliutina E., Guselnikova O., Bainova P., Kalachyova Y., Elashnikov R., Yusubov M.S., Zhdankin V.V., Postnikov P., Švorčík V., Lyutakov O.: *ACS Adv. Mater. Interfaces* 5, 1800725 (2018).
- Guselnikova O., Postnikov P., Kolská Z., Záruba K., Kohout M., Elashnikov R., Švorčík V., Lyutakov O.: *Appl. Mater. Today* 20, 100666 (2020).

P. Bainova^a, E. Miliutina^{a,b}, V. Burtsev^a, Z. Kolská^c, V. Švorčík^a, and O. Lyutakov^{a,b}
^aDepartment of Solid State Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague; ^bTomsk Polytechnic University, Research School of Chemistry and Applied Biomedical Sciences, Tomsk, Russian Federation; ^cFaculty of Science, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem): **Optical Sensor Functionalized by Periodic 3D Network for Gases Detection in Liquid**

The paper describes a fabrication of a covalent organic frameworks (COF) structure on the surface of an optical fiber. The growth of COF on the surface was initiated by the action of a plasmon. A thin film of gold was deposited on the surface of the optical fiber and a layer of 4-cyanobenzene diazonium tosylate (ADT-CN) was grafted. The plasmon on the surface was excited by a laser source. By immersion of the fiber in a solution of organic monomers, a COF growth reaction took place. The surface was characterized by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The surface morphology was studied by scanning electron microscopy. Due to the affinity of COF for CO₂ the designed sensor can be used for the detection of CO₂ in organic solvents, namely in 1,2-epoxybutane at various temperatures by UV-Vis spectrophotometry.

Keywords: plasmon catalysis, optical fiber, sensor, CO₂ detection

Acknowledgements

This work was supported by the project GACR No. 20-01639S and OP VVV Project NANOTECH ITI II. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/18_069/001/0045.