



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Fabrication and biosensing with graphene edges

Gao, J.

Citation

Gao, J. (2026, September 16). *Fabrication and biosensing with graphene edges*. *Materials Today*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/4309933>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/4309933>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Fabricage en biosensing met grafeenranden

Grafeendefecten in de vorm van lijn- en puntdefecten zijn geclassificeerd op basis van hun moleculaire structuur en geëvalueerd met betrekking tot hun lokale elektronische eigenschappen en chemische reactiviteit, met als doel hun potentiële toepasbaarheid voor het ontwerpen van op grafeen gebaseerde sensoren te beoordelen (Hoofdstuk 1). Grafeenranden vormen eveneens een type lijndefect en werden geïntegreerd in grafeen-veldeffecttransistor (GFET)-biosensoren voor de detectie van microRNA (miRNA) (Hoofdstuk 2). In dit hoofdstuk is randgedomineerde diëlektroforese met grafeen-nanoribbon-veldeffecttransistoren onderzocht om de fundamentele beperkingen van diffusie te overwinnen en een uitzonderlijk hoge sensitiviteit te bereiken. Vervolgens werden een millimeter dikke epoxy-inkapseling van monolaaggrafeen en mechanische breuk toegepast om een biosensor te construeren die gebruikmaakt van de karakteristieke kwantumcapaciteit van monolaaggrafeenranden (Hoofdstuk 3). Om herbruikbaarheid van randgebaseerde sensoren mogelijk te maken, werd een keramisch ingekapseld platform op basis van meerlaags grafeen ontwikkeld, waarmee een robuuste en herbruikbare kwantumcapacitatieve biosensor kon worden vervaardigd waarbij uitsluitend de grafeenranden werden gefunctionaliseerd (Hoofdstuk 4). Ten slotte werd een elektrochemische biosensor ontwikkeld op basis van monolaaggrafeen dat polyaniline (Gr-PANI) overbrugt, waarbij het elektrochemische signaal van de doelbiomoleculen werd versterkt door gebruik te maken van het veldeffect in grafeen (Hoofdstuk 5).

Hoofdstuk 2 beschrijft het gebruik van een grafeenrand langs een grafeen-nanoribbon (GNR) om ruimtelijk gelokaliseerde elektrische veldgradiënten voor diëlektroforetische verrijking te genereren. Dankzij de atomair scherpe geometrie van de grafeenrand produceert een aangelegde wisselspanning (AC) een niet-uniform elektrisch veld met een sterke veldconcentratie aan de rand. De combinatie van deze scherpe kromming en de 12 nm dikke HfO_2 -back-gate diëlektrische laag versterkt de lokale elektrische veldgradiënt ($\nabla|E|^2$), die de drijvende kracht vormt voor diëlektroforese. Hierdoor ondervinden polariseerbare biomoleculen een positieve diëlektroforetische kracht (DEP), waardoor zij naar het gebied met de hoogste veldgradiënt aan de grafeenrand worden getransporteerd. Door elektrochemische enting van aryldiazonium-intermediären, gevolgd door nucleofiele substitutie op een NHS-ester, werd een met NHS geëindigde aryllaag gevormd. Deze laag reageerde vervolgens via amidekoppeling met aminogemodificeerde DNA-probes, waardoor plaats specifieke immobilisatie van de probes uitsluitend aan de grafeenrand werd gerealiseerd. In combinatie met door het AC-veld geïnduceerde diëlektroforetische krachten maakten deze gefunctionaliseerde randen detectie van doel-miRNA op attomolair niveau mogelijk door diffusiebeperkte kinetiek te overwinnen.

Hoofdstuk 3 onderzoekt een door een polymeer gemedieerde breukmethode om grafeenranden

te creëren voor biosensortoepassingen. Hierbij werd monolaaggrafeen ingebed in een millimeterdikke epoxymatrix en mechanisch gebroken in vloeibare stikstof, zodat uitsluitend de grafeenranden werden blootgelegd terwijl het basale vlak volledig werd ingekapseld, waardoor de bijdrage van het basale vlak aan de gemeten capaciteit werd geëlimineerd. Elektrische karakterisering van de blootgestelde randen liet een karakteristiek Λ -vormig kwantumcapaciteitsprofiel zien, met een maximum bij het Dirac-punt, in tegenstelling tot het conventionele V-vormige gedrag van het basale vlak. Dit Λ -vormige profiel wijst op een hoge dichtheid van rand gelokaliseerde elektronische toestanden nabij het Fermi-niveau, waardoor de elektrische respons op moleculaire bindingen rechtstreeks wordt versterkt en de signaalamplitude bij kleine verstoringen toeneemt. Voor moleculaire herkenning werden de randen gefunctionaliseerd via elektrochemisch-geactiveerde diazoniumzouten, waarbij NHS-estergroepen werden geïntroduceerd voor covalente immobilisatie van aminogemodificeerde DNA-probes. Met miRNA-21 als modelanalyt bereikte de sensor een sensitiviteit tot 1 fM, waarmee werd aangetoond dat de combinatie van kwantumcapaciteit aan de rand en selectieve randfunctionalisatie resulteert in een zeer gevoelig biosensorplatform.

Hoofdstuk 4 beschrijft de ontwikkeling van een biosensorplatform gebaseerd op meerlaags-grafeenranden door gereduceerde grafeenoxidevlokken (rGO) in een keramische matrix in te bedden, waardoor een structuur ontstond met een hoge dichtheid aan toegankelijke grafeenranden. De rGO/SiO₂-poedernanocomposieten werden eerst bereid door met hexylamine geïntercalculeerd GO-poeder te mengen met tetra-ethylorthosilicaat (TEOS), gevolgd door hydrolyse, filtratie, droging en calcinatie onder een stikstofatmosfeer, waarbij GO gedeeltelijk werd gereduceerd en de silicaprecursor werd omgezet in SiO₂. Het verkregen poeder werd vervolgens verdicht tot bulk-nanocomposieten met behulp van spark plasma sintering bij 1350 °C onder gecontroleerde druk, zodat de basale vlakken van het grafeen volledig in de keramische matrix werden ingekapseld terwijl de randen toegankelijk bleven. De blootgestelde grafeenranden werden daarna selectief gefunctionaliseerd via reversibele elektrochemische enting van aryldiazoniumzouten. Metingen van de kwantumcapaciteit toonden aan dat de edge-enhanced graphene quantum capacitor (eGQC)-sensoren gedurende meer dan 100 opeenvolgende detectiecycli van miRNA een zeer reproduceerbare respons vertoonden, waarmee de robuustheid en reversibiliteit van deze randgebaseerde sensortoepassing werden bevestigd.

In Hoofdstuk 5 werd een organische elektrochemische transistorbiosensor ontwikkeld op basis van polyaniline (PANI) dat door monolaaggrafeen wordt overbrugd. Verticaal georiënteerde PANI-nanosamenstellingen werden door electropolymerisatie op een monolaaggrafeenkanaal aangebracht met behulp van een cyclisch gepulseerd spanningsprotocol (−0,1 V gedurende 1 s, 0,4 V gedurende 2 s en 0,8 V gedurende 0,1 s per cyclus) in een elektrolyt bestaande uit 0,1 M aniline en 1 M HClO₄, waarbij na 200 cycli vrijwel volledige oppervlaktebedekking werd bereikt. DNA-probes complementair aan miRNA-21 werden vervolgens covalent geïmmobiliseerd op het PANI-oppervlak via door NHS-esters gemedieerde amidatie, waarna het oppervlak werd

gepassiveerd met 0,05% Tween-20 om niet-specifieke adsorptie te blokkeren. De biosensor bereikte een uiterst lage detectielimiet van 1 fM voor miRNA. Deze hoge gevoeligheid is het gevolg van redoxgestuurde modulatie van PANI tijdens de hybridisatie van miRNA, waardoor de lokale protonering en gatdichtheid veranderen, terwijl de hoge ladingsdragersmobiliteit van het grafeenkanaal deze veranderingen snel omzet in een meetbaar elektrisch signaal.