

# САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

Образовательная программа: *Химия*

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Изучение аналитических характеристик электродов, модифицированных наноструктурами соединений железа, полученных методом ионного наслаивания, на примере определения пероксида водорода

Студент 4 курса

Стеколыщикова Анна Андреевна

Уровень/ступень образования:

Бакалавриат

Научный руководитель:

Профессор, д.х.н.

Ермаков Сергей Сергеевич

Санкт-Петербург

2017 г.

# Содержание

Введение .....	3
1 Литературный обзор .....	4
1.1 Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода .....	4
1.2 Пероксид водорода как важный аналит для современного анализа .....	4
1.3 Методы определения пероксида водорода .....	5
1.4 Электрохимическое определение пероксида водорода .....	7
1.4.1 Ферментные электрохимические сенсоры .....	7
1.4.2 Бесферментные электрохимические сенсоры .....	8
1.5 Электрокатализ .....	9
1.6 Сенсоры на основе берлинской лазури .....	9
1.6.1 Структура и свойства берлинской лазури .....	11
1.6.2 Стабилизация берлинской лазури .....	14
1.7 Методы модификации электродов .....	16
1.7.1 Суть методик ПХС .....	16
1.8 Методы исследования модифицированных электродов .....	19
1.8.1 Рентгенография .....	19
1.8.2 Сканирующая электронная микроскопия .....	20
1.8.3 Метод циклической вольтамперометрии .....	21
1.9 Постановка цели работы .....	25
2 Экспериментальная часть .....	27
2.1 Растворы и реактивы .....	27
2.3 Приборы и оборудование для проведения эксперимента .....	28
2.3.1 Приборы и параметры измерений .....	28
2.3.2 Химическая посуда .....	28
2.3.3 Электроды .....	28
2.3.4 Электрохимическая ячейка .....	29
2.3.5 Обработка экспериментальных данных .....	30
3 Результаты эксперимента и их обсуждение .....	31
3.1 Синтез наноструктур соединений железа .....	31
3.2 Выбор условий измерений .....	34
3.3 Изучение электрохимических свойств электродов, по отношению к пероксиду водорода .....	36
3.3.1 Электрод, модифицированный берлинской лазурью .....	36
3.3.2 Электрод, модифицированный берлинской лазурью и магнетитом .....	41
Выводы .....	64
Благодарности .....	65
Список литературы .....	66

## **Введение**

Определение концентрации пероксида водорода является важной аналитической задачей в медицинской диагностике, контроле состояния окружающей среды и в различных областях промышленности.

Пероксид водорода, как достаточно мощный окислитель может служить индикатором оксидативного стресса и процессов воспаления организма [1].

К тому же пероксид водорода является биологически активным веществом, являясь продуктом деятельности фермента оксидазы [2].

С точки зрения высокой чувствительности, селективности, малого времени отклика, простоты и низкой стоимости конструкции, электрохимические сенсоры на основе наночастиц представляются наиболее перспективными и удобными для детектирования пероксида водорода.

Берлинская лазурь является наиболее перспективным материалом для конструирования сенсоров на пероксид водорода, так как обладает высокой каталитической активностью к данному аналиту, и обеспечивает высокую селективность в присутствии кислорода. Однако, берлинская лазурь обладает недостаточной стабильностью при высоких концентрациях пероксида водорода [3].

В настоящее время ведутся исследования, направленные на увеличение стабильности берлинской лазури различными способами.

Применение методов послойной химической сборки позволяют получать стабильные и воспроизводимые пленки берлинской лазури [4].

Также для повышения стабильности берлинской лазури, получают неорганические композиты на ее основе.

В данной работе исследуются электроды, модифицированные наноструктурами магнетита и берлинской лазури, полученные методом ионного наплавления.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода

Пероксид водорода является активным и реакционноспособным веществом. Разложение пероксида водорода на кислород и воду является экзотермическим процессом и сопровождается выделением большого количества энергии.

Степень окисления кислорода в пероксиде водорода равна -1, т.е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в воде (-2) и в молекулярном кислороде (0). Поэтому пероксид водорода обладает свойствами как окислителя, так и восстановителя, т.е. проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Все же для него более характерны окислительные свойства.

Преобладание окислительных свойств пероксида водорода можно объяснить исходя из значений стандартных потенциалов электрохимических полуреакций [5].

В полуреакции (1)  $\text{H}_2\text{O}_2$  выступает как окислитель,  $E^0 = 1,776\text{В}$ :



В качестве восстановителя  $\text{H}_2\text{O}_2$  выступает в полуреакции (2),  $E^0 = 0,682\text{В}$



Таким образом, пероксид водорода может окислять вещества, стандартный окислительно-восстановительный потенциал которых не превышает 1,776 В, а восстанавливать только те, для которых стандартный окислительно-восстановительный потенциал больше 0,682 В. В первую группу входит больше веществ, поэтому чаще пероксид водорода выступает в качестве окислителя.

## 1.2 Пероксид водорода как важный анализ для современного анализа

Содержание пероксида водорода необходимо определять в грунтовых водах и атмосферных осадках, куда он попадает в результате выбросов промышленности [6].

В пищевой промышленности необходимо контролировать содержание пероксида водорода в растворах, которые применяются для дезинфекции технологических поверхностей оборудования, непосредственно соприкасающихся с продукцией [7].

Благодаря высокой активности и свойствам подавлять рост и ингибировать фотосинтезирующую способность различных быстро- и медленно растущих бактерий растворы пероксида водорода широко применяются в медицинской практике, как антисептическое средство.

Пероксид водорода играет особую роль в регуляции клеточной активности. Это связано с тем, что он относительно стабильно генерируется клетками как побочный продукт метаболизма и легко проникает через биологические мембраны, что позволяет ему участвовать как во внутриклеточной, так и межклеточной сигнализации [8].

Современная биология и медицина уделяют большое внимание проблеме оксидативного (окислительного) стресса – процесса повреждения клетки в результате воздействия активных форм кислорода (АФК), наиболее известными и распространенными из которых являются собственно пероксид водорода,  $H_2O_2$ , и радикал супероксида  $\bullet O_2^-$  [1].

Оксидативный стресс рассматривается как один из основных факторов риска развития целого спектра патологий, включая нейродегенеративные (болезнь Паркинсона, болезнь Альцгеймера), сердечно-сосудистые заболевания (атеросклероз, сердечная недостаточность, инфаркт миокарда), нефрологические расстройства, глазные болезни, синдром хронической усталости, а также обуславливает старение организма [9].

### **1.3 Методы определения пероксида водорода**

Существует множество способов определения концентрации пероксида водорода. Методы различаются по точности, сложности и диапазону определяемых концентраций. Среди наиболее распространенных можно отметить перманганатометрию, спектрофотометрические методы, люминесцентные методы, электрохимические методы [10].

Наиболее простой метод для количественной оценки пероксида водорода – титрование перманганатом калия [11].

Этот метод может быть использован в относительно широком диапазоне концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$ , но основное его требование, чтобы концентрация пероксида не изменялась с течением времени.

Спектрофотометрические методы в основном позволяют определять концентрацию пероксида на уровне  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  М (пероксидазным методом).

В работе [12] использовали растворимый в воде комплекс оксо[5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирин]-титана (IV)  $[\text{TiO}(\text{trypH}_4)_4^{4+}]$ , который при взаимодействии с пероксидом водорода образует пероксо-комплекс. Данный метод был использован для анализа пероксида водорода в дождевой воде и в воде из-под крана, диапазон определяемых концентраций составил от  $1.0 \cdot 10^{-8}$  до  $2.8 \cdot 10^{-6}$  М.

В работе [13] предложен флуориметрический метод определения  $\text{H}_2\text{O}_2$  с использованием фолиевой кислоты. Окисление фолиевой кислоты под действием ультрафиолета в присутствии пероксида водорода и ионов  $\text{Cu}$  (II) приводит к образованию птерин-6-карбоновой, которая способна флуоресцировать, в отличие от фолиевой кислоты. В данной работе диапазон определяемых концентраций составил от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Особо низким пределом обнаружения отличается люминесцентный метод анализа концентрации пероксида водорода, основанный на его реакции с люминолом в щелочной среде. Так в исследовании [14] использовали реакцию люминола с пероксидом водорода и хлоридом кобальта (II) (со-окислитель) с образованием 3-аминофталат иона в возбужденном состоянии, который излучает голубой свет по возвращении в основное, в миниатюрной аналитической системе. Предел обнаружения составил  $4.7 \cdot 10^{-9}$  М  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Метод ВЭЖХ [15] с амперометрическим детектированием позволяет обнаруживать  $7 \cdot 10^{-7}$  М пероксида водорода.

В таблице 1 приведены инструментальные методы определения пероксида водорода, с указанием пределов обнаружения.

Однако с точки зрения высокой чувствительности и селективности, малого времени отклика, низкой стоимостью и простотой проведения анализа, электрохимические методы наиболее удобны.

**Таблица 1.** Инструментальные методы определения пероксида водорода

Метод	Предел обнаружения, моль/л	Литература
Спектрофотометрический	$1 \cdot 10^{-8}$	[12]
Флуориметрический	$5.0 \cdot 10^{-7}$	[13]
Хемилюминесцентный	$4.7 \cdot 10^{-9}$	[14]
Метод ВЭЖХ с амперометрическим детектированием	$7.0 \cdot 10^{-7}$	[15]

## 1.4 Электрохимическое определение пероксида водорода

### 1.4.1 Ферментные электрохимические сенсоры

Биосенсоры состоят из двух компонентов: системы биохимического распознавания и преобразователя первичного сигнала (трансдюсера). Как правило, в качестве биораспознающего реагента используют ферменты и другие специфические биологические объекты — антитела или антигены, отдельные клетки, микроорганизмы, срезы тканей — в иммобилизованном состоянии. Элемент биологического распознавания должен находиться в прямом контакте с преобразователем [16].

До недавнего времени единственной системой, в которой осуществлялось селективное восстановление пероксида водорода при низком потенциале, был ферментный электрод на основе пероксидазы [17] с пределом обнаружения  $1 \cdot 10^{-8}$  М, однако линейный диапазон определяемых концентраций никогда не превышал трех порядков. В работе [18] был предложен сенсор с пероксидазой, иммобилизованной совместно с поливинилпиридином и  $[\text{Os}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+/2+}$  редокс-центрами в гидрофильную проницаемую мембрану на основе эпоксидной смолы. Токовый сигнал имел линейную зависимость от концентрации пероксида водорода в фосфатном буферном растворе от  $1 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  М (при 0 мВ).

В настоящее время разрабатываются пероксидазные электроды, реализующие как медиаторный, так и прямой перенос электронов между ферментом и электродом [16].

Несмотря на широкую распространенность электрохимических биосенсоров, существует ряд недостатков, которые ограничивают их практическое применение. Так, процесс иммобилизации и сохранения стабильности фермента очень сложен.

Кроме того, на активность фермента влияют температура, рН, влажность и токсичные соединения, что приводит к ухудшению стабильности и низкой воспроизводимости электрохимического биосенсора. Вследствие этого требуется создание новых высокочувствительных, селективных и экспрессных сенсоров, исключающих применение ферментов для таких биологически значимых объектов как глюкоза и пероксид водорода [19].

#### **1.4.2 Бесферментные электрохимические сенсоры**

В бесферментных электрохимических сенсорах детектирование пероксида водорода проводится за счет реакций его окисления, катализируемых на поверхности электрокатализаторов.

Наиболее перспективными электрокатализаторами в настоящее время являются материалы на основе наночастиц [20].

Применение наночастиц в электрохимических сенсорах - наиболее быстро развивающаяся область электроаналитической химии, о чем говорит значительное число работ, посвященных этой теме. Многообразие свойств электродов достигается благодаря большому количеству способов синтеза наночастиц на поверхности электродов. Как установлено за счет электрокатализа удается существенно увеличить аналитический сигнал сенсора и, соответственно, повысить чувствительность определения аналита [19].

Наночастицы металлов осуществляют три важных функции в электроанализе, а именно, они существенно увеличивают величину проводящей поверхности, проявляют каталитические свойства, обусловленные их малыми размерами и осуществляют контакт непосредственно с редокс центрами ферментов [21]. Следует отметить, что электрокаталитический эффект, выражающийся в увеличении константы скорости переноса электрона может достигать шести порядков [20].

## 1.5 Электрокатализ

Электрокатализ предполагает специфические взаимодействия между реагентом и материалом электрода или твердым покрытием модификатора на поверхности электрода [22]. Когда этот процесс связан с переносом электронов, приходится иметь дело с гетерогенным окислительно-восстановительным процессом катализа.

Механизм окислительно-восстановительного катализа описан на рис.1.

Реагент X ( $H_2O_2$ ) в растворе подвергается окислению путем переноса электроном в Ох-центр модификаторной пленки, что приводит к превращению этого центра в восстановительную форму Red. Далее Red-центр передает электрон в электрод и возвращается обратно в Ох-состояние. Таким образом, электрон Ох акцепторного центра рециркулирует и может взаимодействовать с другой X-молекулой.

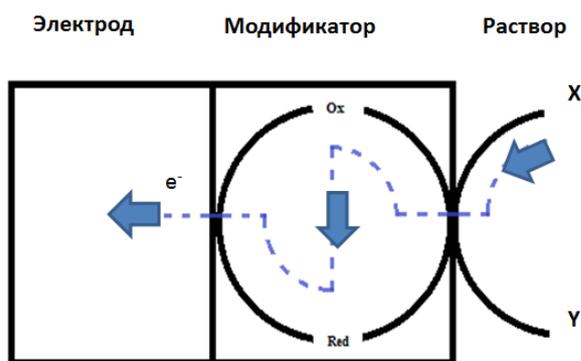


Рис. 1. Механизм гетерогенного окислительно-восстановительного катализа.

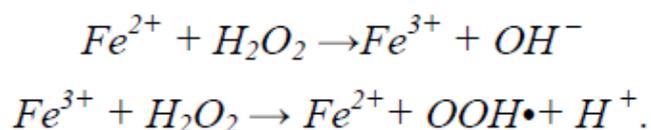
Пунктирными линиями указаны пути электрона от реагента X в электрод [22]

Электрокаталитическое действие на восстановление пероксида водорода оказывают различные наночастицы: оксиды меди [23], оксиды никеля, фуллерен, золото, серебро [24], платина, а также соединения железа (берлинская лазурь [25], магнетит [26]) и др.

## 1.6 Сенсоры на основе берлинской лазури

Наиболее совершенным методом анализа концентрации пероксида водорода является амперометрическая регистрация на электроде, модифицированном берлинской лазурью (БЛ).

Эффективность восстановления пероксида водорода берлинской лазурью объясняет специфичная для катионов железа реакция Фентона:



При сравнении с платиновыми электродами [27] берлинская лазурь в качестве электрокатализатора реакций как окисления, так и восстановления пероксида водорода оказывается по величине электрохимической константы в 1000 раз более активной [28]. Коэффициент селективности в реакции восстановления пероксида водорода по отношению к восстановлению кислорода для берлинской лазури также на 3 порядка выше по сравнению с платиной, что открывает перспективы определения пероксида водорода по его восстановлению даже в присутствии  $O_2$  [28].

В работе [29] исследовались стеклоуглеродные дисковые электроды, модифицированные берлинской лазурью. В ходе данной работы были достигнут предел обнаружения определяемых концентраций пероксида водорода  $1 \cdot 10^{-8}$  М, чувствительность  $0.06 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ . Позднее, за счет использования силоксанов в качестве матриц для роста наночастиц БЛ, удалось увеличить чувствительность анализа до  $0.7 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ , и понизить предел обнаружения до  $1 \cdot 10^{-9}$  М [30].

В связи с растущим интересом к сенсорам на основе берлинской лазури, ведутся работы по созданию высокоэффективных микроэлектродов для анализа пероксида водорода в биологических средах [10]. Авторами данных исследований изучались золотые микроэлектроды, модифицированные наночастицами БЛ. Предел обнаружения составил  $8 \cdot 10^{-9}$  М, коэффициент чувствительности  $1 \cdot \text{А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ , общее время отклика 20-30 секунд.

Литературные данные, характеризующие различные амперометрические системы на основе берлинской лазури представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Сенсоры на основе берлинской лазури

Электрод	Чувствительность мА*л*моль <sup>-1</sup> *см <sup>-2</sup>	ПО, М	Потенциал, мВ	Литература
БЛ/СУЭ	60	1*10 <sup>-8</sup>	50	29
БЛ/СУЭ	700	1*10 <sup>-9</sup>	50	30
БЛ/FTO	58	5*10 <sup>-5</sup>	-200	31
БЛ/ПЭ	137	4*10 <sup>-7</sup>	0	32
БЛ/ЗДМ	1000	8*10 <sup>-9</sup>	0	10
СУЭ – стеклоуглеродный электрод, ПЭ – печатный электрод, FTO – оксид олова, легированный фтором, ЗДМ – золотой дисковый микроэлектрод				

Берлинская лазурь так же интересна с точки зрения применимости ее в биосенсорном анализе, в качестве медиатора электронного переноса. Помимо обладания классическими свойствами медиаторов (низкий редокс-потенциал, не зависящий от рН среды, химическая устойчивость в растворе), она является катализатором разложения пероксида при потенциале близком к 0 В [3].

Таким образом, БЛ может использоваться как медиатор в оксидазных биосенсорах, что подтверждается большим количеством публикаций, посвященных разработке биосенсоров на основе печатных электродов, модифицированных берлинской лазурью. Так, разработаны печатные электроды, модифицированные глюкозооксидазой, включенной в состав графитовой пасты [33].

### 1.6.1 Структура и свойства берлинской лазури

Берлинская лазурь  $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$  (БЛ) представляет собой гексацианоферрат (II) железа(III), в котором атом железа (III) координирован с атомами азота, а атом железа (II) – с атомом углерода цианидной группы [91].

Структура берлинской лазури представляет собой основную кубическую решетку, в которой каждый атом железа (III) находится в октаэдрическом окружении атомов азота, а атом железа (II) окружен атомами углерода (рис.2). Длина ребра кубической ячейки решетки составляет 10.2 Å [22].

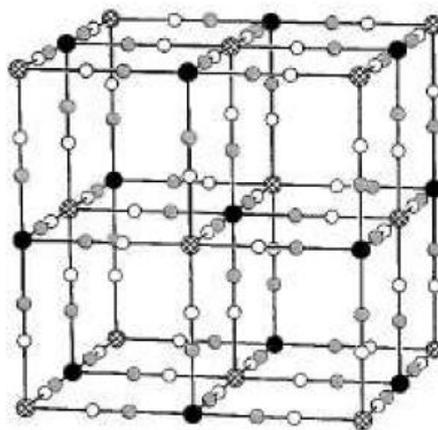


Рис. 2. Фрагмент кристаллической решетки берлинской лазури. Черные кружки - атомы Fe(II), серые – атомы углерода, белые – атомы азота, заштрихованные – атомы Fe(III).

В работе [34] был показан механизм электрохимического осаждения берлинской лазури из водных растворов, содержащих  $Fe^{3+}$  и  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$  ионы, в гальваностатическом режиме с одновременным контролем потенциала рабочего электрода.

Электрохимическое поведение полученной тонкой пленки берлинской лазури демонстрируется на рис. 3, который отображает циклическую вольтамперограмму, записанную на электроде, покрытом берлинской лазурью.

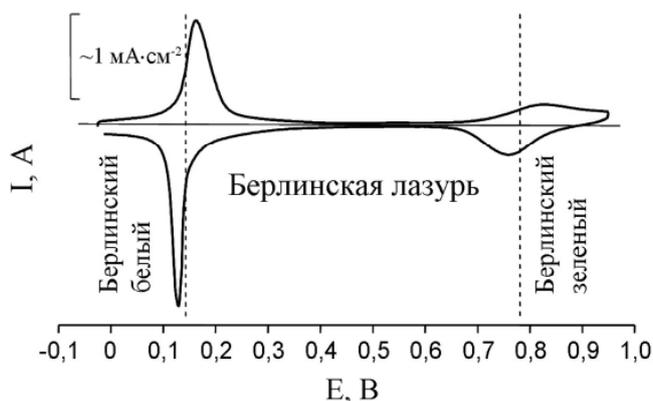


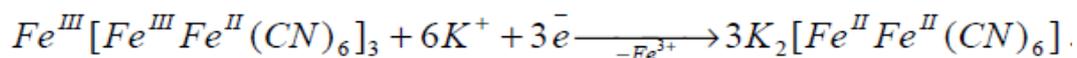
Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма берлинской лазури [34].

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) можно выделить две пары пиков редокс-активности электрокатализатора. При потенциале 0.15 В берлинская лазурь переходит в восстановленную бесцветную форму, именуемую берлинский белый. При формальном потенциале равном 0.8 В происходит переход берлинской лазури в окисленную форму, называемую берлинский зеленый. Другими словами, берлинская

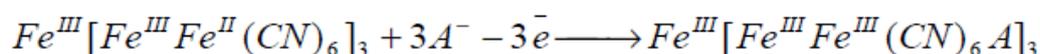
лазурь может пройти либо электрохимическое восстановление, либо окисление в зависимости от потенциала электрода.

В интервале потенциалов 0.2-0.8 В неорганический поликристалл существует в виде ярко-окрашенной берлинской лазури.

В ходе восстановления берлинской лазури до берлинского белого на электроде процесс переноса электронов сопровождается компенсацией заряда электрода путем поглощения катионов калия из рабочего раствора:

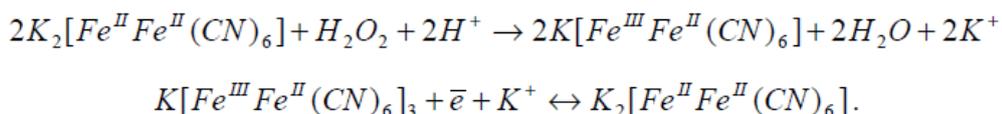


Для процесса окисления берлинской лазури при потенциале 0.8 В сохраняется закономерность компенсации заряда при переносе электрона путем отщепления катиона или присоединения аниона  $A^-$  [34]:



По полученной ЦВА можно судить о высокой степени обратимости процесса перехода берлинская лазурь/берлинский белый, так как пики редокс-переходов разнесены по шкале потенциалов на 15-30 мВ. Этот факт свидетельствует о регулярности структуры поликристалла и равномерном распределении скоростей переноса заряда внутри пленки.

Принцип работы берлинской лазури как электрокатализатора восстановления пероксида водорода: при потенциале 0 мВ устойчивой формой поликристалла является берлинский белый, который эффективно отдает электроны субстрату, восстанавливая его тем самым до воды. Далее берлинская лазурь вновь восстанавливается до берлинского белого, принимая электроны от электрода. Компенсация заряда происходит за счет включения в пленку катионов калия. Электрокатализ описывается следующей парой уравнений:



## 1.6.2 Стабилизация берлинской лазури

Берлинская лазурь как электрокатализатор восстановления пероксида водорода не лишена одного недостатка, ограничивающего ее применение в электроанализе. Это недостаточная стабильность. Так, берлинский белый – восстановленная форма БЛ, образующаяся в ходе катализа, – термодинамически нестабилен, кроме того, комплексоны железа и даже гидроксил-ион, являющийся продуктом электровосстановления пероксида водорода на берлинской лазури, эффективно смывают электрокатализатор с поверхности электрода.

При малых концентрациях пероксида водорода его влияние на свойства сенсора незначительно. Однако при больших концентрациях  $H_2O_2$  может образовываться значительное количество гидроксид-ионов, которое приводит к постепенному растворению пленки берлинской лазури с поверхности электрода.

Продолжительность работы такого сенсора (время, в течение которого ток реакции уменьшается не более чем на 5%) составляет не более 8 мин [10]. Эти данные были подтверждены экспериментально (рис. 4).

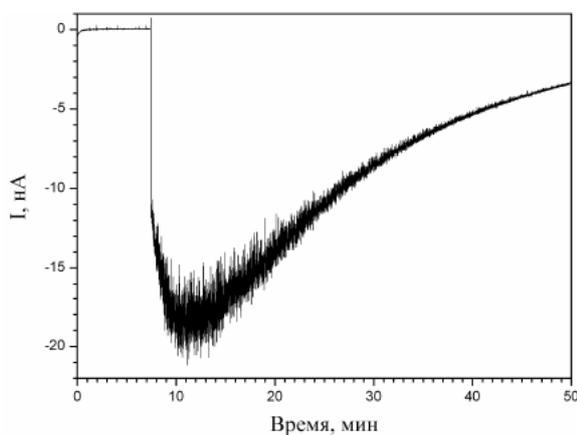


Рис. 4. Изменение токового сигнала микросенсора на добавление пероксида водорода ( $C=1 \cdot 10^{-3}$  М) с течением времени [10].

Основными подходами к увеличению стабильности берлинской лазури являются: покрытие электрокатализатора мембраной Nafion, электроосаждение непроводящих полимеров на поверхности берлинской лазури и ее включение в золь-гель или проводящие полимерные матрицы [35].

В работе [10] в качестве стабилизаторов берлинской лазури использовали гексацианоферраты никеля ( $NiHCF$ ). Была предложена методика послойного

осаждения берлинской лазури и гексацианоферрата никеля из отдельных ростовых растворов на поверхность одного и того же электрода.

Рост пленок проводили в потенциодинамическом режиме. Для этого золотой микроэлектрод циклировали поочередно в ростовых растворах.

В ходе электрохимического эксперимента осаждали многослойную пленку на поверхность микроэлектрода: первый слой наносили из растворов хлорида железа(III) и гексацианоферрата(III) калия, второй слой – из растворов хлорида никеля и гексацианоферрата(III) калия, затем снова слой берлинской лазури и т.д.

В таблице 3 приведено сравнение аналитических характеристик двух типов микросенсоров, со сплошной пленкой берлинской лазури и многослойной пленкой БЛ+NiHCF

**Таблица 3.** Аналитические характеристики микросенсоров на основе берлинской лазури [10].

Характеристика	Микросенсор со сплошной пленкой БЛ	Микросенсор с многослойной пленкой БЛ+NiHCF
Чувствительность, $A \cdot l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$	1.00	0.40
Предел обнаружения, М	$8 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Линейный диапазон определяемых концентраций, М	$1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$
Стабильность, ч (C = $10^{-3}$ М)	<0.1	>3

В ходе работы [10] было показано, что послойное осаждение берлинской лазури и гексацианоферрата никеля на поверхность микроэлектродов приводит к значительному увеличению операционной стабильности микросенсоров без значительного ухудшения их аналитических характеристик.

В качестве стабилизаторов берлинской лазури также возможно использование наночастиц магнетита. Так как данные наночастицы обладают электрокаталитической активностью и способны участвовать в электрокатализе восстановления пероксида

водорода [26], тем самым придавая пленкам берлинской лазури большую операционную стабильность.

## **1.7 Методы модификации электродов**

Для синтеза и нанесения на поверхность электрода наноразмерных материалов используют различные физические и химические методические приемы, в том числе напыление в вакууме, золь-гель метод, осаждение из растворов, методику Лэнгмюра-Блоджет, физическую адсорбцию, ковалентное связывание, капельное нанесение с последующей сушкой (drop casting) и т.д. [4].

Однако данные методы не позволяют на требуемом уровне контролировать состав и морфологию нанослоев. В этом отношении особое значение приобретают методы «последовательной химической сборки» (ПХС). Так как применение данного метода позволяет прецизионно задавать толщину синтезируемого слоя и получать необходимые компоненты на поверхности электрода [19].

### **1.7.1 Суть методик ПХС**

Метод ПХС на поверхности подложки слоя с точностью задания его толщины может быть выполнен при соблюдении следующих условий [4]:

- наличия на поверхности подложки необходимого числа активных центров, которые могут вступать в реакции с реагентами с образованием слоя, толщина которого ограничена так называемым эффектом “самонасыщения”,

- каждый новый синтезированный слой должен проявлять свойства реакционно-способной подложки при синтезе слоев на последующих циклах обработки,

- в процессе многостадийного последовательного синтеза требуется обязательное удаление избытка реагентов и продуктов реакций после каждой стадии обработки ими подложки.

Если не удалять избыток реагента, то синтез слоя будет проходить в условиях «смесового режима», что не позволит прецизионно контролировать толщину синтезируемого слоя [36].

Важное место при послойном синтезе занимают методики синтеза с использованием реагентов в жидкой фазе, к которым относятся растворы солей металлов, коллоидных частиц и полиэлектролитов.

Если синтез слоев выполняют с использованием диссоциированных в растворе солей реагентов, то такую методику синтеза называют ионным наслаиванием (ИН), если коллоидных растворов - коллоидным (КН), если коллоидных растворов и растворов солей, то ионно-коллоидным наслаиванием (ИКН) [36].

Многообразие условий послойного синтеза методом ИН можно показать на примере рис.5, на котором схематично показана последовательность обработок подложки растворами реагентов с условными обозначениями 1 и 2 в качестве которых при синтезе методом ИН могут выступать, например, растворы солей, которые при взаимодействии на поверхности подложки дают слой труднорастворимого соединения [4].

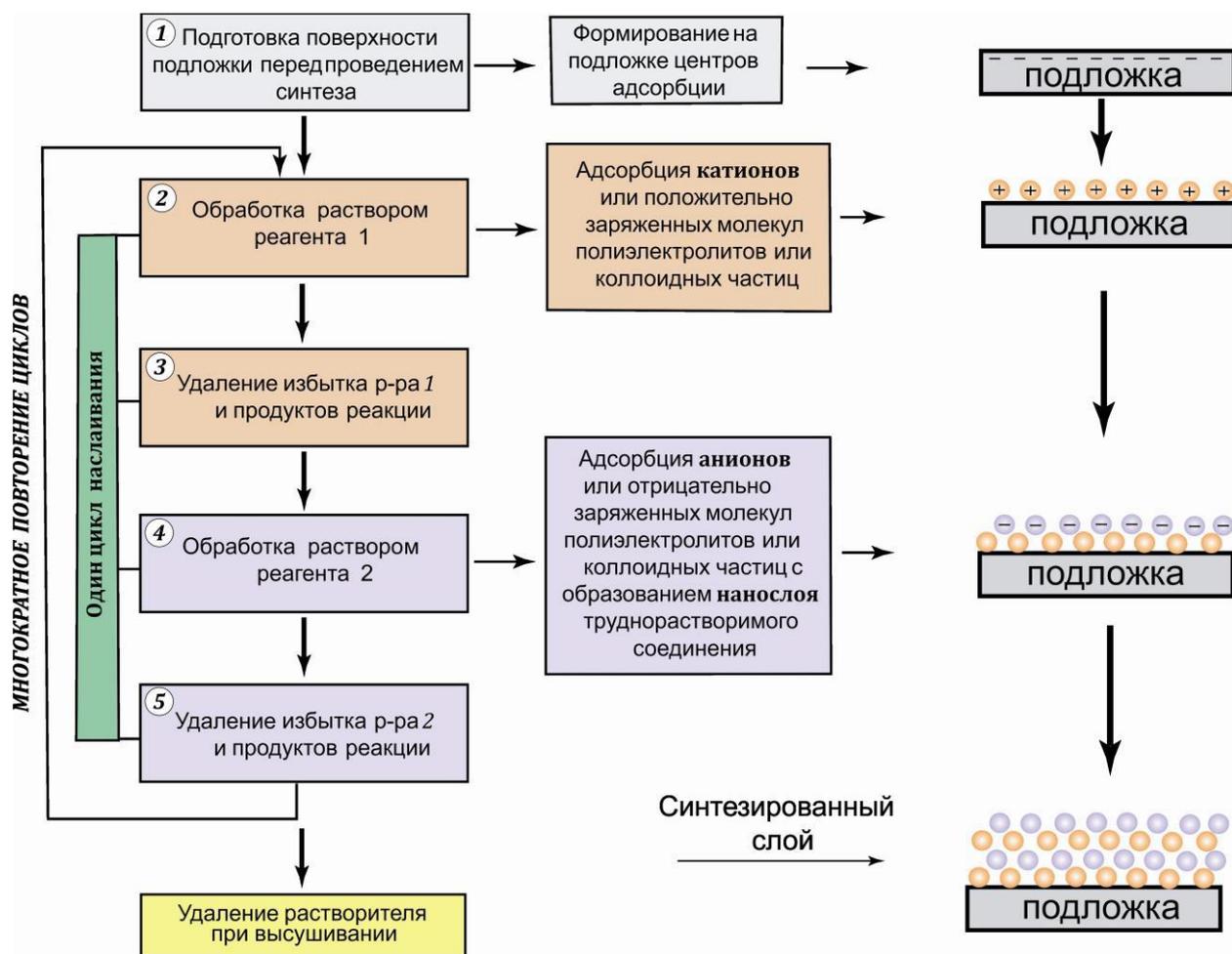


Рис. 5. Схематическое изображение последовательности обработок подложки реагентами при ПХС [4].

Обработка подложки раствором реагента, содержащий катион из состава будущего растущего слоя, промывка растворителем, для удаления избытка реагента, затем обработка раствором реагента, содержащий анион из состава будущего растущего слоя и снова удаление избытка реагента промывкой растворителем, составляет один цикл ионного наслаивания. Число таких циклов повторяют исходя из задачи синтеза.

Таким образом, при обработке подложки в каждом из растворов реагентов следует выбрать растворитель, концентрацию реагента, его состав, фоновый электролит, значение pH раствора, его температуру и время обработки.

С этой точки зрения рост слоя на поверхности в процессе ПХС будет наблюдаться, если на первом цикле наслаивания произошла на подложке адсорбция катион- или анион-содержащего реагента, входящего в структуру растущего слоя и данный адсорбированный слой устойчив при промывке от избытка этого реагента, далее адсорбция противоположно заряженного иона при обработке в растворе второго реагента и образовавшийся слой также оказался устойчив при промывке от избытка второго реагента. Причем, в результате этих реакций на поверхности должен образоваться слой, имеющий новые центры для адсорбции первого реагента на поверхности при втором и последующих циклах наслаивания.

При сравнении методов послойного синтеза с использованием растворов, можно сказать, что методы ИН, ИКН и КН существенно отличаются от других методик послойного синтеза. В случае золь-гель метода можно также многократно обрабатывать подложку в растворах реагентов и фиксировать образование на поверхности слоя, но толщина такого слоя будет зависеть также и от времени обработки подложки реагентами и их концентрации и именно это уменьшает точность задания толщин синтезируемых слоев, в отличие от методов ПХС [4, 36].

Кроме того, методы ПХС позволяют прецизионно задавать толщину одного из слоев в мультислой и варьировать соотношение реагентов.

Изменяя организацию наночастиц на поверхности электрода, их состав и окружение, можно управлять селективностью и чувствительностью сенсора [37].

## **1.8 Методы исследования модифицированных электродов**

### **1.8.1 Рентгенография**

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения кристаллических веществ является рентгенография. Рентгенография делится на 2 типа: 1. рентгеноструктурный анализ (РСТА); 2. рентгенофазовый анализ (РФА). Первый метод является наиболее общим и информативным и позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов и т.д.). Объектом исследования в РСТА является монокристалл. Второй метод позволяет идентифицировать вещество и определить некоторые параметры кристаллической структуры. Объектами исследования РФА являются поликристаллические образцы [38].

#### Рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) – это метод определения состава вещества посредством регистрации характеристического рентгеновского излучения. Исследуемый объект подвергается воздействию высокоэнергетического электронного пучка, который и вызывает рентгеновское излучение

Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами (10-15 кэВ) и образцом. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов: эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового, или тормозного излучения [39].

Характеристическое излучение обусловлено переходами электронов между внутренними или внешней и внутренней оболочками атома. Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке [40].

Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 6. Рентгеновские

линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию [41].

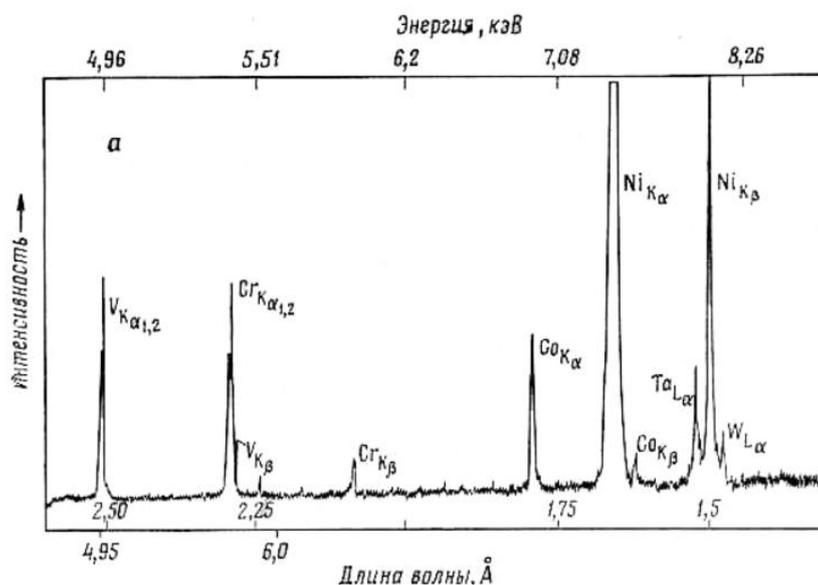


Рис. 6. Фрагмент спектра при рентгеноспектральном микроанализе [41].

Расшифровка спектров представляет собой идентификацию линий. Положения (длины волн) всех линий для каждого элемента известны. Поэтому идентификация представляет собой сравнение положения линии спектра с положениями линий разных элементов в специальной таблице.

### 1.8.2 Сканирующая электронная микроскопия

Способ сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) в настоящее время приобрел широкое распространение. С помощью СЭМ изучают морфологию частиц, кристаллическую структуру поверхности и локальный химический состав (методами рентгеновской и электронной спектроскопии).

Сканирующий электронный микроскоп, как и оптический микроскоп, имеет линзовую систему, но функция этой системы состоит в том, чтобы получить пучок электронов предельно малого сечения (зонд), обеспечивающий достаточно большую интенсивность ответного сигнала от участка объекта, на который падает этот пучок. Разного рода сигналы представляют информацию об особенностях соответствующего участка объекта. Размер этого участка определяется сечением зонда, который в существующих конструкциях сканирующих электронных микроскопов может достигать 10 – 100 Å [42].

Сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в катодно-лучевой трубке, которая используется в качестве оптического дисплея. Оба электронных пучка управляются одним и тем же генератором сканирования. Масштаб изображения на экране катодно-лучевой трубки определяется отношением размера сканируемой области на поверхности образца и размера изображения.

В СЭМ регистрируются вторичные электроны и обратно рассеянные электроны. Те и другие электроны улавливаются коллектором и преобразуются в электрический сигнал, который усиливается и направляется к электронно-лучевой трубке, где он модулирует яркость электронного луча, строящего изображение на экране этой трубки.

Так же, современные модели СЭМ имеют устройства для анализа рентгеновского характеристического излучения с помощью кристалл-анализаторов или бескристалльным методом [42].

### **1.8.3 Метод циклической вольтамперометрии**

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) один из самых распространенных и часто применяемых электрохимических методов исследования, поскольку позволяет получить экспериментальную информацию о кинетике и термодинамике многих химических систем [43].

Особенность данного метода исследования, в том, что потенциал, приложенный к системе, изменяется циклически (т.е. в конце цикла измерения возвращается к первоначальному значению).

Скорость изменения потенциала в прямом и обратном направлениях обычно одна и та же, так что форма поляризующего сигнала представляет собой равнобедренный треугольник (рис. 7).

Таким образом в ЦВА фиксируется изменение во времени тока, протекающего через изучаемую систему при наложении на нее напряжения, изменяющегося во времени по закону треугольника [44].

Получаемые вольтамперограммы состоят из отдельных пиков, характеризующих процессы окисления или восстановления. Окислительно-

восстановительные процессы, происходящие на поверхности электрода, можно описать следующей парой уравнений реакций:



Графическим отображением происходящих на рабочем электроде электрохимических реакций является циклическая вольтамперограмма (рис.8), которая состоит из двух ветвей: анодной и катодной. Вид циклической вольтамперограммы зависит от многих факторов и особенностей, происходящих в ячейке: геометрии электрода, параметров ячейки, особенности строения двойного электрического слоя исследуемого вещества и др.



Рис. 7. Поляризующий сигнал [44].

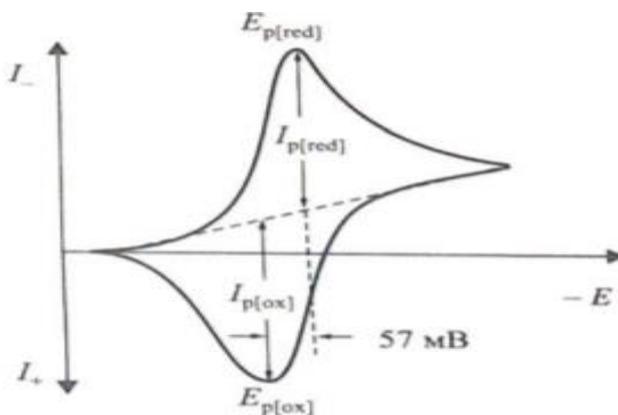


Рис. 8. ЦВА, для обратимого, электрохимического процесса, где  $E_{p[red]}$ ,  $I_{p[red]}$  и  $E_{p[ox]}$ ,  $I_{p[ox]}$  – потенциалы и токи процессов восстановления и окисления, соответственно [43].

Анализ и методология получения характеристических параметров циклических вольтамперограмм показаны на рисунке 9.

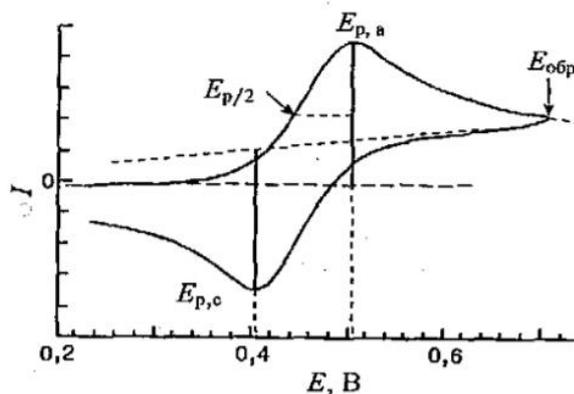


Рис. 9. Экспериментальная циклическая вольтамперограмма, где  $E_{p,a}$  и  $E_{p,c}$  – потенциалы пиков для анодного и катодного процессов, соответственно, а  $E_{p/2}$  – потенциал полувольты [43].

Нулевая линия тока при сканировании в прямом направлении является базовой линией для определения величины тока анодного пика. При сканировании в обратном направлении линия, проведенная из точки пересечения линии тока при развертке в прямом направлении с линией тока обратного направления (содержит дополнительные емкостные составляющие), служит базовой линией для определения величины тока катодного пика. Если токи пиков  $I_{p,a}$  и  $I_{p,c}$  и потенциалы пиков  $E_{p,a}$  и  $E_{p,c}$  для анодного и катодного процессов, соответственно, определены, то можно рассчитать потенциал полувольты  $E_{1/2}$  как  $\frac{1}{2}(E_{p,c} + E_{p,a})$ . Потенциал полувольты можно определить и из потенциалов пиков, как потенциал, при котором ток равен половине максимального тока пика,  $E_{p/2,a}$  или  $E_{p/2,c}$  (рис. 9).

Другим важным параметром при анализе вольтамперограмм является отношение токов пиков  $I_{p,a}/I_{p,c}$ , которое может быть определено экспериментально. Это отношение должно быть равно 1,0 для обратимого вольтамперометрического сигнала [43].

Циклические вольтамперограммы при малой скорости сканирования имеют разницу потенциалов пиков, близкую к теоретически ожидаемой величине для обратимого процесса,  $\Delta E_p = 2,218 \cdot RT/F = 57$  мВ при 298 К, и токи пиков, возрастающие прямо пропорционально корню квадратному из скорости сканирования потенциала. В этих условиях электродный процесс контролируется диффузией и называется «электрохимически обратимым» или «нернстовским» в пределах временной шкалы, применяемой в рассматриваемом эксперименте.

Для необратимых процессов разность  $E_p[\text{red}]$  и  $E_p[\text{ox}]$  больше, чем для обратимых. Кроме того, она зависит от скорости развертки. Если с заметной скоростью протекает только катодный процесс, то анодный пик может вообще отсутствовать (аналогично при малой скорости катодного процесса отсутствует катодный пик). На рисунке 10 изображены типичные циклические вольтамперограммы для обратимых, квазиобратимых и необратимых электродных процессов [43]. Циклические вольтамперограммы с единственным катодным пиком можно наблюдать и тогда, когда за электрохимическим восстановлением следует быстрая химическая реакция с образованием продукта, не способного к окислению [43].

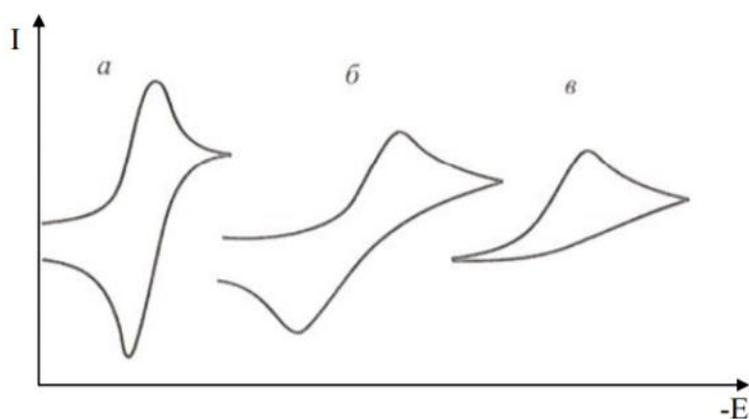


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы для обратимого (а), квазиобратимого (б) и необратимого (в) электродного процессов [43].

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения (рис. 11, а). Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов. Поскольку площадь поверхности микроэлектрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на микроэлектроде во много раз больше, чем на электроде сравнения. Поэтому налагаемое извне напряжение заметно влияет на микроэлектрод, и он поляризуется. Плотность тока на электроде сравнения значительно ниже и полагают, что он не поляризуется (потенциал его остается постоянным). Однако при регистрации вольтамперограмм может протекать довольно заметный ток, поэтому в исследовательских работах, особенно если целью является измерение потенциала

полувольты, рекомендуется применять трехэлектродную ячейку (рис. 11, б). Кроме указанных электродов она содержит еще вспомогательный электрод (чаще, платиновая проволока), служащий токоотводом от индикаторного электрода. В этом случае ток через электрод сравнения не протекает, и он сохраняет потенциал постоянным [45].

В качестве электродов сравнения чаще всего применяют насыщенный каломельный, а также хлоридсеребряный.

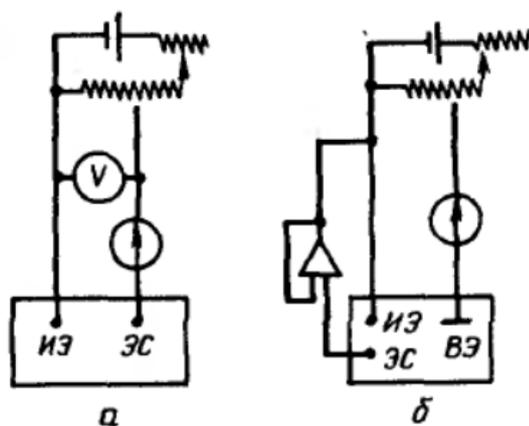


Рис. 11. Двухэлектродная (а) и трехэлектродная (б) ячейка для вольтамперметрических измерений: ИЭ – индикаторный электрод; ЭС – электрод сравнения; ВЭ – вспомогательный электрод

## 1.9 Постановка цели работы

Исходя из приведенных литературных сведений следует, что берлинская лазурь является широко используемым при определении пероксида водорода электрокатализатором, но покрытия берлинской лазури нестабильны в области высоких концентраций аналита. Добиться стабильности и увеличения чувствительности сенсоров, на основе берлинской лазури представляется возможным, за счет введения в пленку других электрокатализаторов, например, магнетита. Оптимальным методом синтеза таких пленок является метод ПХС.

Таким образом, **целью работы** являлось: изучить аналитические характеристики электродов, модифицированных берлинской лазурью и магнетитом,

полученных методом ионного напыления, и оценить влияние магнетита на стабильность берлинской лазури.

Достижение данной цели предусматривало решение следующих **задач**:

1. Подобрать оптимальную толщину и составы модифицирующих слоев, обеспечивающие наилучшие аналитические характеристики электродов.

2. Найти аналитические характеристики разработанных модифицированных электродов, на примере определения пероксида водорода.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Растворы и реактивы

В работе использованы реактивы следующей квалификации:

1. Пероксид водорода по ГОСТ 177-88;
2. Хлорид калия по ГОСТ 4234-77, о.с.ч;
3. Вода дистиллированная по ГОСТ 6907-72;
4. Вода деионизованная не менее 16,6 МОм/см;
5. Аргон в/ч по ТУ 2114-005-00204760-99.

### 2.2 Приготовление растворов

#### Приготовление фонового электролита – раствора хлорида калия 0,1 моль/л

Хлорид калия 0,1 моль/л раствор: навеску хлорида калия массой 1,49 г растворяют в небольшом количестве деионизованной воды, полученный раствор вносят в мерную колбу вместимостью 200 мл и доводят до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают.

#### Приготовление основного раствора пероксида водорода 0,1 моль/л

Приготовление основного раствора пероксида водорода 0,1 моль/л осуществлялось разбавлением пероксида водорода 11,6 моль/л. Для приготовления раствора 0,8 мл концентрированного пероксида водорода вносят в колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки деионизованной водой.

Раствор хранят в холодильнике не более 10 дней.

#### Приготовление растворов пероксида водорода $10^{-2}$ , $10^{-4}$ и $10^{-6}$ моль/л

Растворы с указанными концентрациями готовили методом последовательного разбавления основного раствора пероксида водорода 0,1 моль/л в 10, 100 и 100 раз соответственно.

## 2.3 Приборы и оборудование для проведения эксперимента

### 2.3.1 Приборы и параметры измерений

1. Весы аналитические “ОНАУС” AR 2140, НПВ 210 г, цена деления 0,0001г, класс 1 специальный;
2. Потенциостат – гальваностат Р-30SM (ООО «Элинс», г. Черноголовка)  
Аппарат обеспечивает работу в постоянно токовом режиме.  
Параметры измерений: скорость развертки – 40 мВ/с, диапазон тока – 100 и 2000 мкА, диапазон потенциалов – 15 В, измерение проходило в режиме циклической вольтамперометрии, число циклов - 3-10.
3. Ультразвуковая ванна
4. Микроскоп марки «AQUILON»
5. Сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO-40EP с катодом LaB<sub>6</sub>
6. Дифрактометр Rigaku MiniFlex II для CoK $\alpha$ -излучения

### 2.3.2 Химическая посуда

1. Колбы мерные по ГОСТ 10394-74 объемом 50, 100, 200, 500 мл;
2. Пипетки градуированные (ГОСТ 20292-74) объемом 1, 10 мл;
3. Пипетки переменного объема для дозирования жидкости в пределах 2 – 20 мкл, 20 – 200 мкл, 100 – 1000 мкл, 1 – 5 мл.;
4. Цилиндры мерные вместимостью 15, 500 мл;
5. Стаканы мерные вместимостью 50, 100, 150 мл.

### 2.3.3 Электроды

1. В качестве рабочих использовались электроды, синтезированные на кафедре Химии твердого тела СПбГУ.

Электроды, модифицированные наноструктурами соединений железа, полученные методом ионного наслаивания. В качестве подложки использовалось стекло, покрытое оксидами индия и олова (ИТО) поверхностное сопротивление <10 Ом/см («НиКоль») и Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au (300нм) (Германия).

2. Электрод сравнения – хлоридсеребряный ( $E = 0,203 \pm 0,001 \text{ В}$ )
3. Вспомогательный электрод – Pt.

### 2.3.4 Электрохимическая ячейка

Конструкция электрохимической ячейки ( $V_{\text{ячейки}} = 20 \text{ мл.}$ ), в которой проводились измерения электродов, модифицированных наночастицами соединений железа методом ионного наплаивания, приведена на рис. 12. На рисунке 13 представлена фотография трехэлектродной ячейки, используемой в работе.

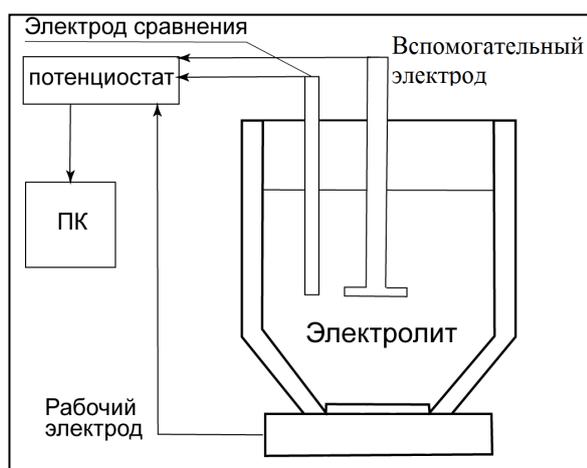


Рис. 12. Схема электрохимической ячейки

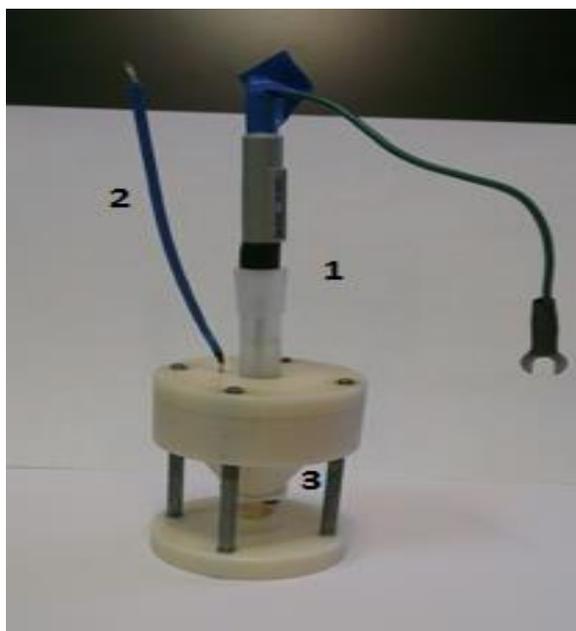


Рис. 13. Вид трехэлектродной ячейки, используемой в работе: 1) электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный; 2) вспомогательный электрод – Pt; 3) место крепления рабочего электрода

### **2.3.5 Обработка экспериментальных данных**

Математическая обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программы «OriginPro 8».

## 3 Результаты эксперимента и их обсуждение

### 3.1 Синтез наноструктур соединений железа

В качестве подложек при синтезе наночастиц использовали тонкие пленки ИТО на поверхности стекла (Россия) и Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au (300нм) (Германия).

Перед синтезом наночастиц, подложки ИТО в течение 10 мин промывались в изопропанолe и 10 мин в деионизованной воде под воздействием ультразвука для удаления загрязнений.

Наночастицы соединений железа на поверхности подложек были синтезированы методом ионного наслаивания (ИН) в результате многократной и последовательной обработки подложек растворами реагентов. Важным условием синтеза являлась промывка подложек деионизованной водой (в течение 30 сек) после каждой стадии ее обработки реагентом (30 сек). Одна последовательность обработки подложек растворами реагента 1, водой, реагента 2 и вновь водой составляла один цикл ИН. Количество циклов и соотношение реагентов при синтезе варьировались.

Для синтеза нанослоев состава Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (берлинская лазурь – БЛ), в качестве реагента 1 использовали соль Мора (FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), концентрации 0,01 моль/л, в качестве реагента 2 использовали красную кровяную соль (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]), концентрации 0,01 моль/л.

При синтезе нанослоев состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, в качестве реагента 1 выступал коллоидный раствор магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), pH=4, в качестве реагента 2 использовали красную кровяную соль (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]), концентрации 0,01 моль/л. Коллоидные растворы магнетита готовились по методике [46].

Схематическое изображение последовательности обработок подложки реагентами на примере синтеза БЛ на поверхности подложки (ИТО) представлено на рис. 14.

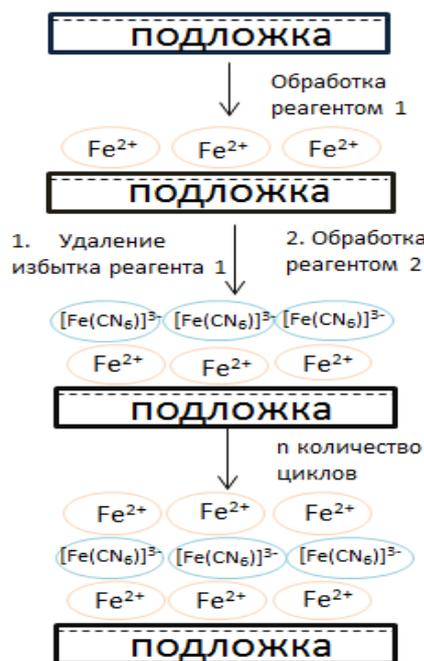


Рис. 14. Схематическое изображение последовательности обработок подложки (ИТО) реагентами на примере синтеза берлинской лазури

В таблице 4 приведены составы полученных электродов, число слоев модификатора, и некоторые особенности синтеза.

**Таблица 4.** Состав модифицированных электродов

Состав, модифицированных электродов	Число слоев модификатора	Особенности синтеза
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$	20, 30	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$	20,30,50	БЛ:магнетит = 1:1
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$	50 слоев БЛ и 5 слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4$	5 слоев БЛ ( $\rightarrow 1 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 10 \text{БЛ})_4 \rightarrow 1 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 5 \text{БЛ}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$	50 слоев БЛ и 7 слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4$	3 слоя БЛ ( $\rightarrow 1 \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6 \text{БЛ})_7 \rightarrow 5 \text{БЛ}$

На рис.15 изображены фотографии модифицированных электродов, сделанных при 40-кратном увеличении.

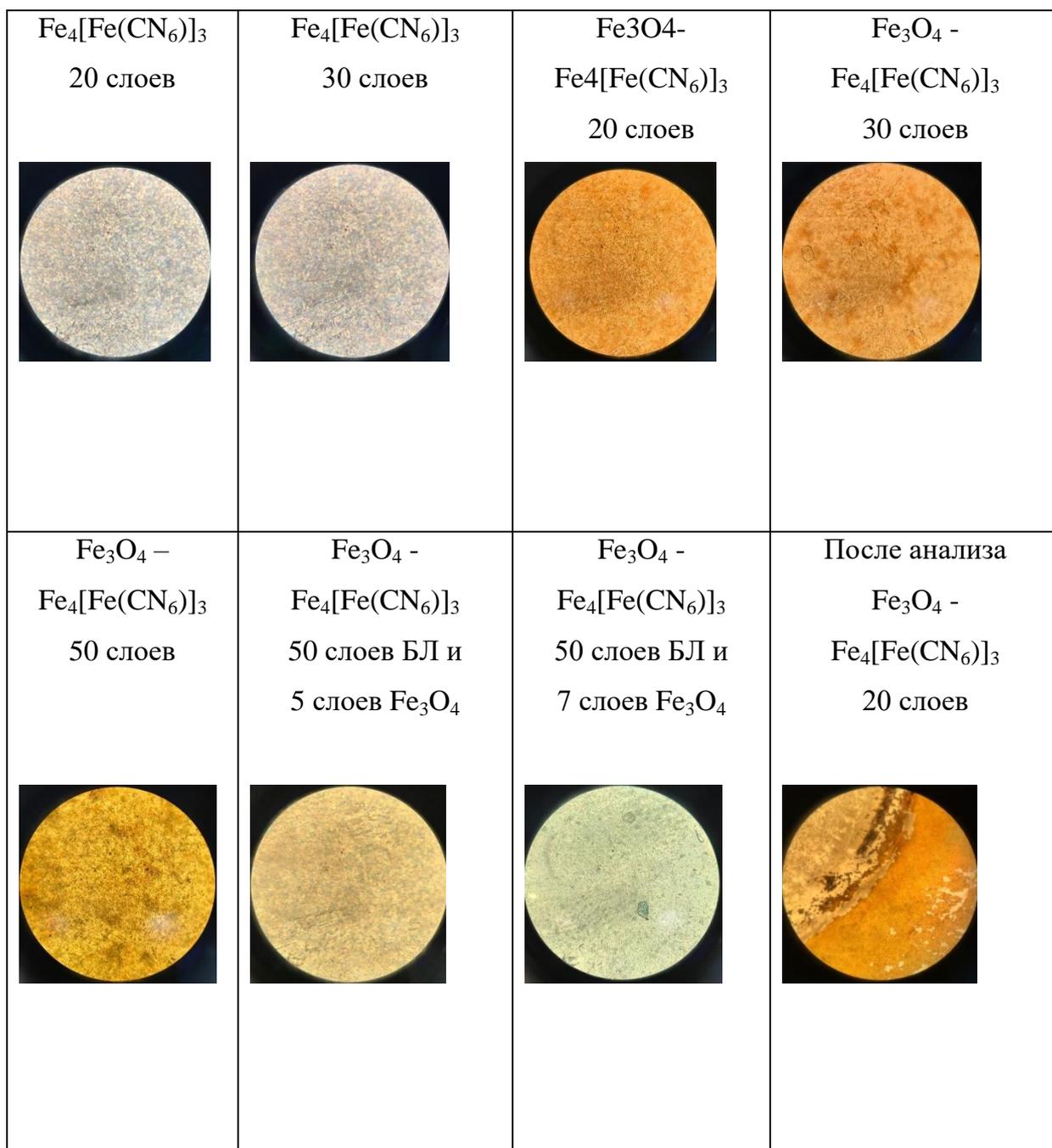


Рис. 15. Фотографии модифицированных электродов, при 40-кратном увеличении.

Состав синтезированных слоев был охарактеризован методом РСМА (рис. 16) и было установлено отсутствие в образцах атомов калия, которые могли бы включаться в состав слоёв на этапе обработки в растворе  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Исследование морфологии синтезированных слоев с использованием раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 17) показало, что слои образованы совокупностью наночастиц размером около 10 нм.

В результате 30 циклов ионного наплаивания был получен слой толщиной ~ 300 нм, что отвечает приросту толщины слоя в результате одного цикла ИН равному 10 нм.

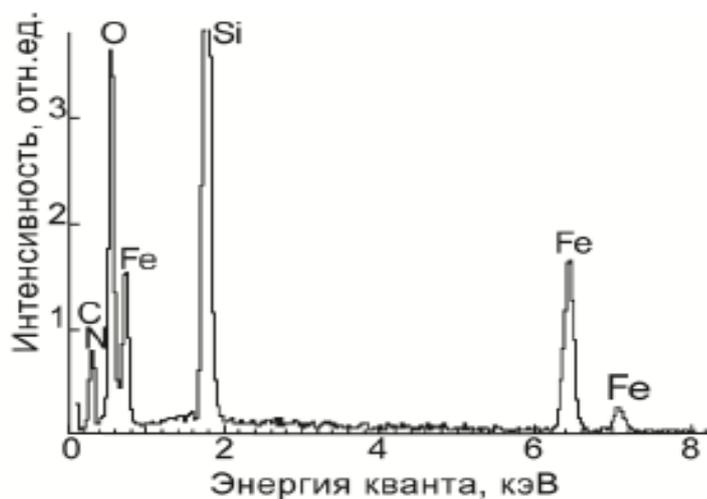


Рис. 16. Энергодисперсионные рентгеновские спектры слоёв, синтезированных на поверхности кремния в результате 30 циклов ИН с использованием слабокислого коллоидного раствора  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [47].

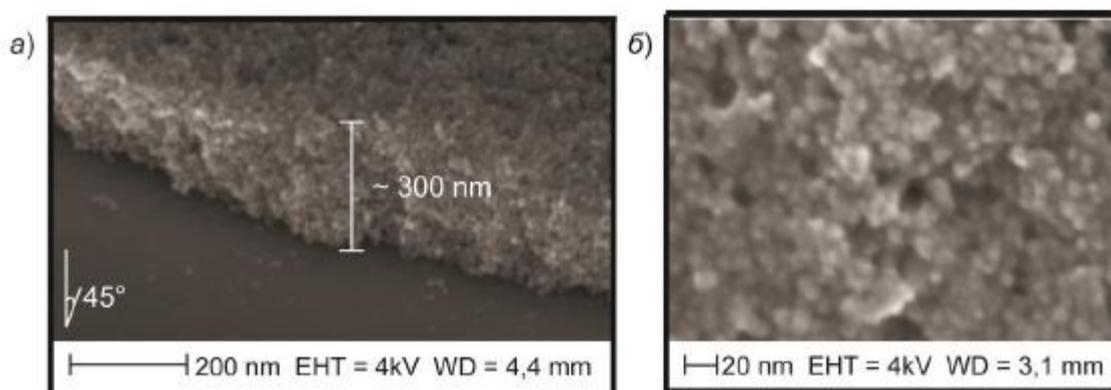


Рис.17. Электронные микрофотографии слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 30 циклов ИКН с использованием раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и слабокислого коллоидного раствора  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . а) – вид под углом 45 градусов на скол слоя, б) - вид сверху [47].

### 3.2 Выбор условий измерений

Перед исследованием электрохимических свойств электродов, модифицированных наночастицами соединений железа, необходимо было подобрать условия проведения измерений, приводящих к максимальному значению токов.

Основываясь на литературных данных [48, 49] в качестве фонового электролита был выбран 0.1 М КСl, скорость развертки потенциала составила 40 мВ/с.

#### Выбор рабочей области потенциалов

В ходе анализа необходимо было установить оптимальную рабочую область потенциалов, в которой проводились измерения.

Для электродов, с различным составом слоев модификатора необходим был индивидуальный подбор рабочей области потенциалов. Поэтому область потенциалов варьировалась: [-1400:1000], [-1300:1200], [-1000:1200], [-600:500] мВ.

Точность задания потенциала:  $\pm 2$  мВ.

#### Влияние растворенного кислорода

Для проверки влияния растворенного кислорода фоновый раствор продували аргоном в течении 10 мин и регистрировали циклические вольтамперограммы до и после продувки.

На примере электрода состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  с 30 слоями модификатора получены циклические вольтамперограммы в 0.1 М КСl. Как видно из рисунка 17, вид ЦВА зависит от продувки раствора. Поэтому необходимо продувать раствор аргоном перед проведением измерений.

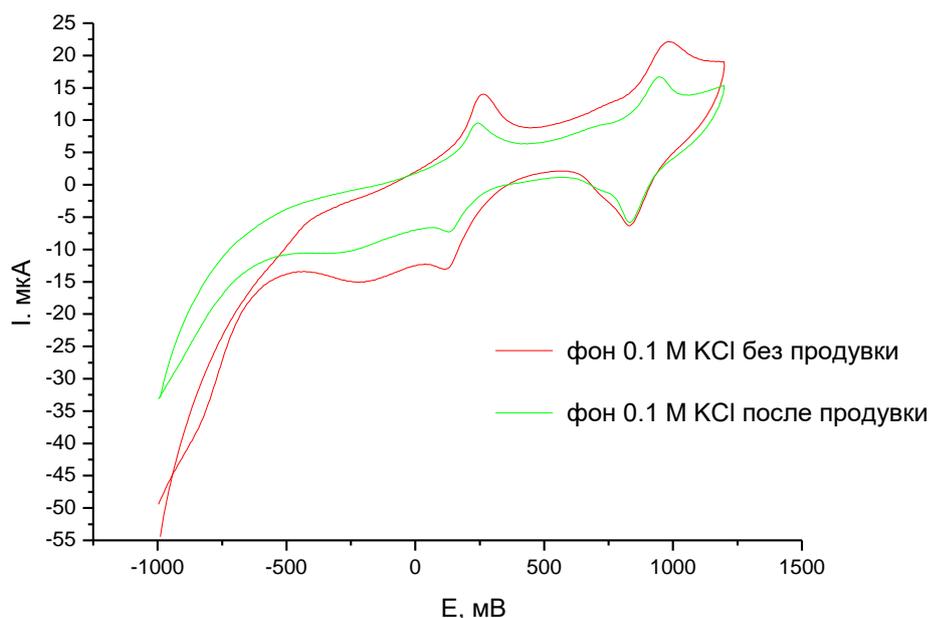


Рис.17. Циклические вольтамперограммы для электрода  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3]_{30}$ , 30 слоев модификатора в 0.1 М КСl.

Выбранные условия измерений представлены в таблице 5.

**Таблица 5.** Условия проведения измерений

Рабочая область потенциалов	$[-1400:1000]\text{мВ}$ , $[-1300:1200]\text{мВ}$ , $[-1000:1200]\text{мВ}$ , $[-600:500]\text{ мВ}$
Скорость развертки потенциала	40 мВ/с
Состав фонового электролита	0.1 КСl
Продувка раствора	Аг, в течении 10 мин

### 3.3 Изучение электрохимических свойств электродов, по отношению к пероксиду водорода

#### 3.3.1 Электрод, модифицированный берлинской лазурью

На первом этапе работы необходимо было изучить аналитические характеристики электродов, модифицированных только БЛ, с 30 слоями модификатора.

Для исследования электрохимических свойств электродов, модифицированных

берлинской лазурью рабочая область потенциалов составила [-1000:1200] мВ. Полученные ЦВА представлены на рис. 18.

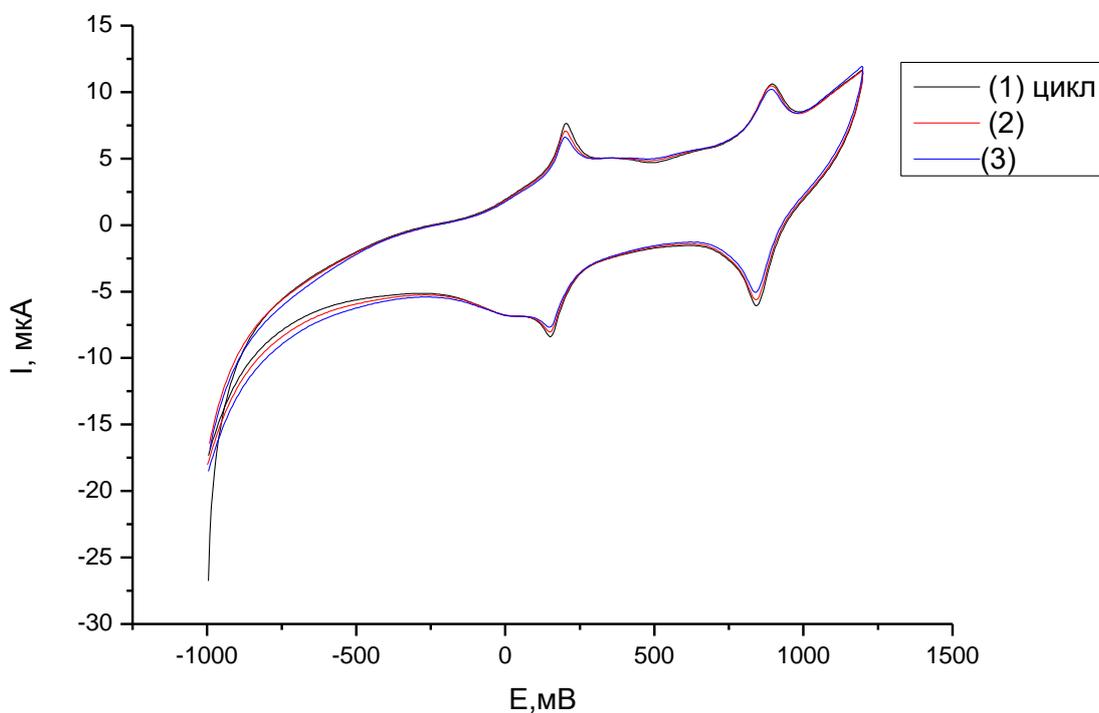


Рис. 18. ЦВА электрода, модифицированного БЛ, 30 слоев модификатора.

На ЦВА модифицированных электродов берлинской лазурью можно выделить две пары пиков редокс-активности: положение первой пары соответствует формальному потенциалу 212 мВ и характеризует переход берлинской лазури в восстановленную бесцветную форму, именуемую прусский белый [22].

Формальный потенциал второй пары пиков равен примерно 900 мВ и соответствует переходу берлинской лазури в окисленную форму, называемую берлинский зеленый. В интервале потенциалов 0.20 – 0.90 В неорганический поликристалл существует в виде яркоокрашенной берлинской лазури [22].

Механизмы восстановления и окисления берлинской лазури на поверхности описаны в соответствующих разделах литературного обзора.

Пики редокс-переходов берлинская лазурь/прусский белый разнесены по шкале потенциалов на 50 мВ, что соответствует о высокой степени обратимости процесса. Этот факт свидетельствует о регулярности структуры поликристалла и равномерном распределении скоростей переноса заряда [22].

Изучение аналитических характеристик электродов, модифицированных наноструктурами БЛ, по отношению к пероксиду водорода проводилось в области потенциалов [-600:500] мВ.

Полученные ЦВА имеют явно выраженные анодный и катодный пики при  $E_a = 228$  мВ и  $E_k = 138$  мВ соответственно (рис. 19). Как уже говорилось выше, согласно литературным данным [22] анодный пик соответствует окислению Fe(II) до Fe(III), катодный – восстановлению Fe(III) до Fe(II). При добавлении пероксида водорода происходит уменьшение высоты анодного и катодного пиков.

Электрокатализ восстановления пероксида водорода описывается в соответствующих разделах литературного обзора.

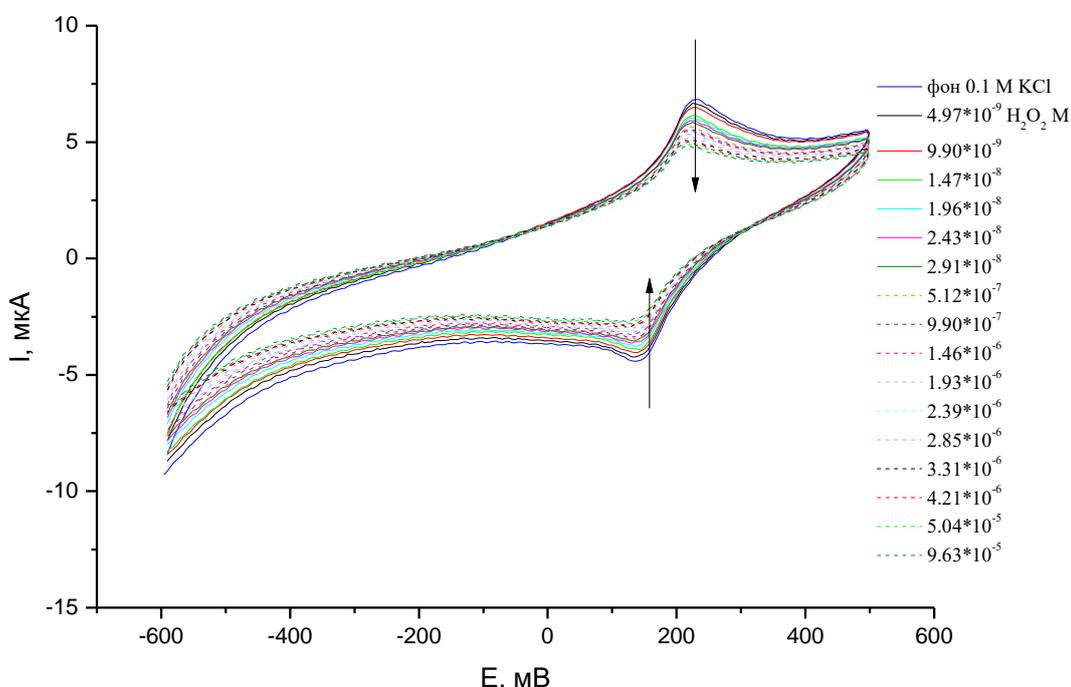


Рис. 19. Влияние добавок пероксида водорода на ЦВА электрода, модифицированного БЛ, полученные в 0,1М KCl,  $E=[-600:500]$  мВ,  $v=40$  мВ/с, 30 слоев модификатора

На основании результатов экспериментов в модельных растворах строили градуировочные зависимости изменения высоты пиков от концентрации аналита.

Из графиков зависимостей (рис. 20) изменения высоты анодного и катодного пиков от концентрации пероксида водорода в растворе следует, что в области больших концентрациях  $\approx n \cdot 10^{-5}$  значение тока выходит на плато, это может быть связано, с тем, что может образовываться значительное количество гидроксид-ионов,

которое приводит к постепенному растворению пленки берлинской лазури с поверхности электрода.

Изменение высоты катодных и анодных пиков рассчитывались по формуле 1:

$$\Delta h = |h (\text{пик с } \text{H}_2\text{O}_2) - h (\text{фоновый пик после э/х подготовки})| \quad (1)$$

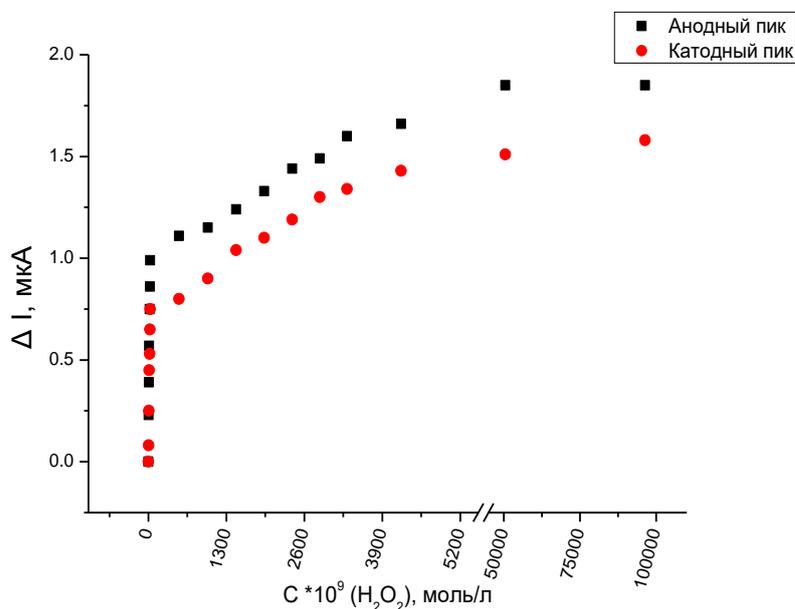


Рис. 20. Зависимости изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода для электрода, модифицированного БЛ с 30 слоями модификатора.

Далее были построены зависимости изменения высоты анодного и катодного пиков от концентрации пероксида в диапазоне концентраций от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  М до  $4.2 \cdot 10^{-6}$  М (рис. 21).

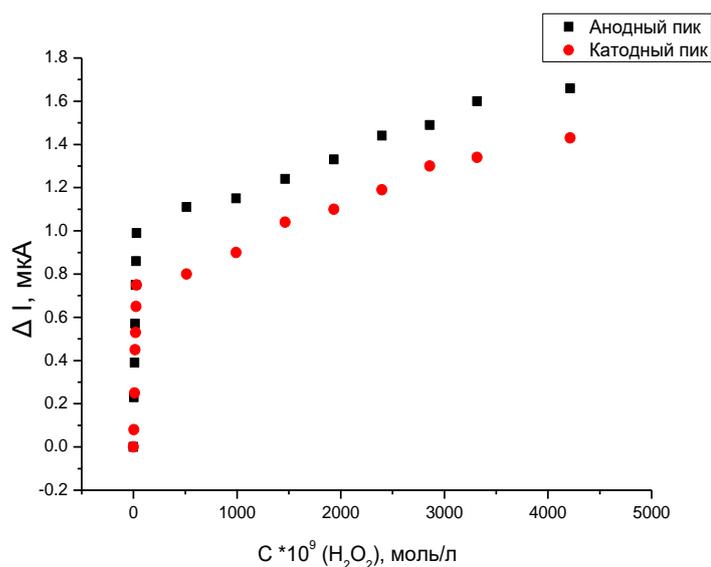


Рис. 21. Зависимости изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода для электрода, модифицированного БЛ с 30 слоями модификатора

Из полученных зависимостей видно, что можно выделить два линейных диапазона (ЛД) концентраций: от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.9 \cdot 10^{-8}$  М и  $2.9 \cdot 10^{-8}$  до  $4.2 \cdot 10^{-6}$  М. Для каждого линейного диапазона были построены линейные участки зависимости высоты пиков от концентрации и (рис. 22 - 23) и для каждого линейного диапазона каждого пика были рассчитаны коэффициент корреляции, тангенс угла наклона, который характеризует чувствительность электрода, и предел обнаружения. Результаты занесены в таблицу 6.

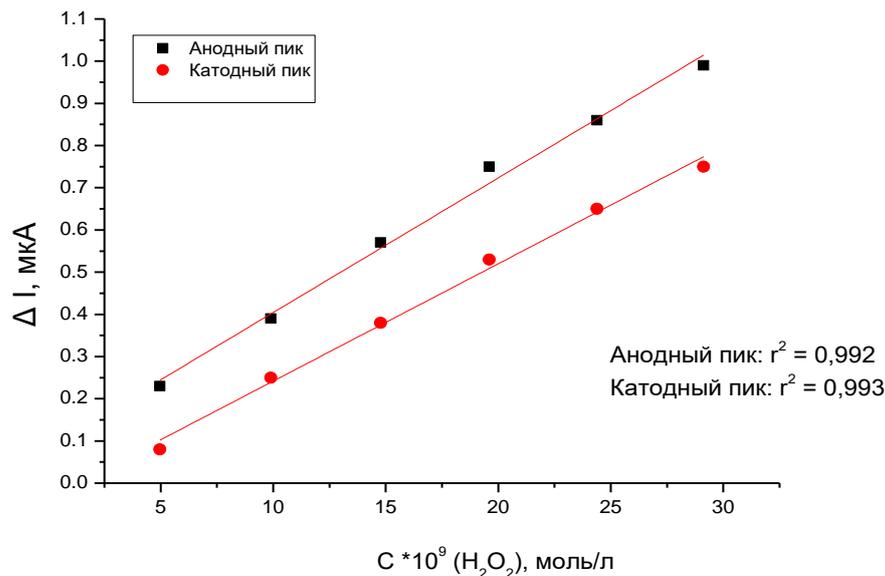


Рис. 22. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.9 \cdot 10^{-8}$  М

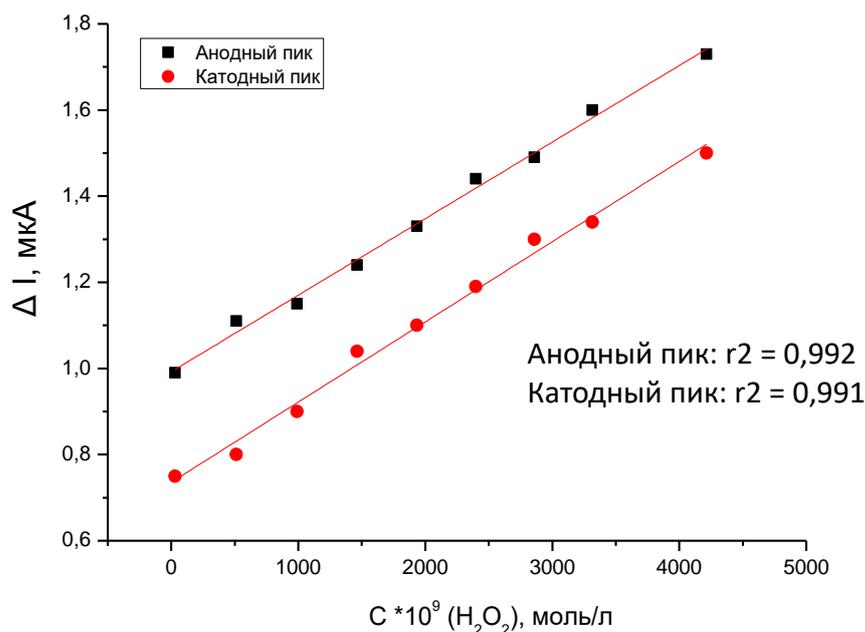


Рис. 23. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $2.9 \cdot 10^{-8}$  до  $4.2 \cdot 10^{-6}$  М

**Таблица 6.** Аналитические характеристики электрода состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ , с 30 слоями модификатора

Аналитический сигнал	Потенциал, мВ	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Чувствительность, $\text{А*л/моль*см}^2$
Анодный пик	207	$4.9*10^{-9} - 2.9*10^{-8}$	$2.3*10^{-9}$	245
		$2.9*10^{-8} - 4.2*10^{-6}$		1.3
Катодный пик	153	$4.9*10^{-9} - 2.9*10^{-8}$	$2.0*10^{-9}$	214
		$2.9*10^{-8} - 4.2*10^{-6}$		1.4

Таким образом, при анализе экспериментальных данных для электрода, модифицированного берлинской лазурью с 30 слоями модификатора, можно сделать вывод, что в области малых концентраций от  $4.9*10^{-9}$  до  $2.9*10^{-8}$  М электрод более чувствительный ( $\text{tg } \alpha = 245 \text{ А*л/моль*см}^2$  (анодный пик)), чем в области больших концентраций от  $2.9*10^{-8}$  до  $4.2*10^{-6}$  М ( $\text{tg } \alpha = 1.36 \text{ А*л/моль*см}^2$ ).

При сравнении полученных данных с ранее описанными в литературе (таблица 3) был сделан вывод, что применение метода ионного наслаивания для синтеза наночастиц берлинской лазури позволило достичь более низких пределов обнаружения, однако верхний предел определения концентрации пероксида ниже, чем для аналогичных исследований, что объясняется малой толщиной слоя катализатора и химической нестойкостью берлинской лазури в присутствии больших концентраций пероксида водорода.

### 3.3.2 Электрод, модифицированный берлинской лазурью и магнетитом

Для увеличения химической стойкости берлинской лазури к действию аналита возможно введение оксидов железа в пленку берлинской лазури.

В данной работе предложено использовать наночастицы магнетита, как стабилизатор БЛ. Обладая меньшей электрокаталитической активностью, они в то же время способны формировать смешанные поликристаллические покрытия с

берлинской лазурью, и участвовать в электрокатализе восстановления пероксида водорода, таким образом, придавая пленкам БЛ высокую операционную и даже механическую стабильность.

*Электрод состава  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  и  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  в соотношении 1:1.*

Методика послойного синтеза берлинской лазури и магнетита из отдельных ростовых растворов на поверхность одного и того же электрода описана в подразделе 3.1.

В результате осаждения получали многослойную структуру (20, 30, 50 слоев), в которой слои берлинской лазури закрыты слоями магнетита.

Сравнение ЦВА электрода, модифицированного БЛ и магнетитом с электродом, модифицированным только БЛ проводились в тех же условиях, что и предыдущие исследования (рис.24).

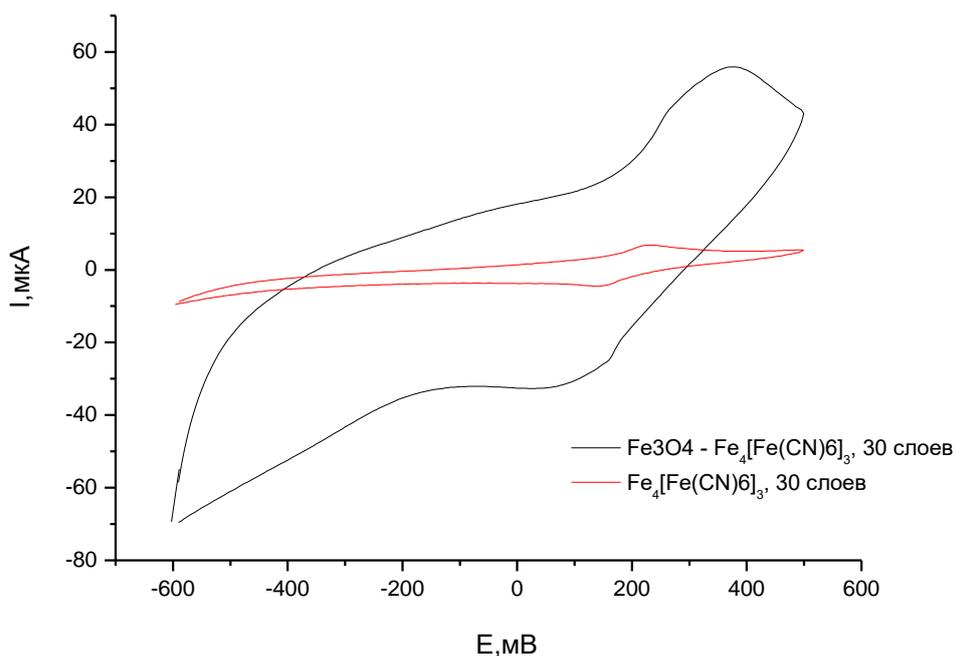


Рис. 24. ЦВА модифицированных электродов различного состава:  $Fe_3O_4 - Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  и  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ , 30 слоев модификатора

Из графиков, представленных на рис. 24, можно определить значение емкостных токов, по разнице значения токов анодной и катодной волны, например, при  $E = -182$  мВ. Величина емкостного тока прямо пропорциональна емкости конденсатора, в свою очередь емкость конденсатора прямо пропорциональна

площади истинной поверхности электрода. Результаты нахождения емкостного тока представлены в таблице 7.

**Таблица 7.** Значение емкостных токов

Электрод	I емкостной, мкА (E = -182 мВ)
Fe <sub>4</sub> [Fe(CN <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ] (30 слоев)	4.00
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Fe <sub>4</sub> [Fe(CN <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> ] (30 слоев)	43.92

Из полученных данных следует, что наибольший интерес представляют электроды состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)<sub>3</sub>], так как характеризуются большим значением емкостного тока, следовательно, более развитой истинной поверхностью, чем электроды, модифицированные только Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)<sub>3</sub>].

Для выбора оптимального количества слоев модификатора, были сняты циклические вольтамперограммы для модифицированных электродов состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)<sub>3</sub>] (рис. 25) с разным количеством слоев модификатора.

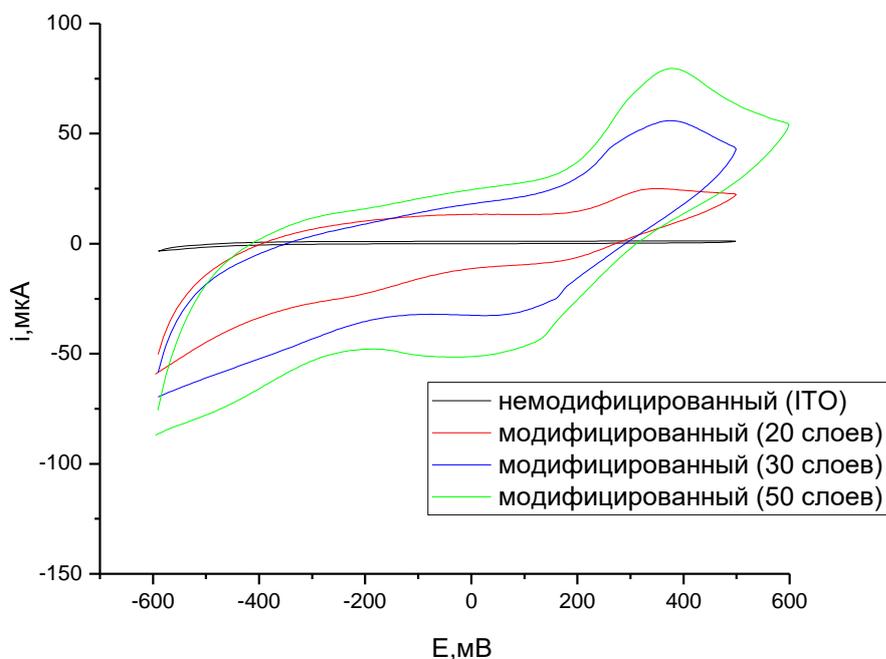


Рис. 25. ЦВА электродов состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)<sub>3</sub>] с разным количеством слоев модификатора.

Исходя из полученных ЦВА можно сказать, что из серии электродов состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  наибольший интерес представляют электроды с 50 слоями модификатора, так как обладают максимальным значением токов. Поэтому изучение аналитических характеристик проводилось на данном электроде.

Электрод состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  в соотношении: 25 слоев БЛ и 25 слоев магнетита на ИТО

На полученных циклических вольтамперограммах (рис. 26) можно наблюдать наличие двух пиков. Полагаясь на литературные данные [26], можно сказать, что переход при  $E_a = -455$  мВ соответствует окислению  $\text{Fe}(\text{II})$  до  $\text{Fe}(\text{III})$ , а при  $E_k = -1300$  мВ происходит восстановление  $\text{Fe}(\text{III})$  до  $\text{Fe}(\text{II})$ . Данные потенциалы характерны для перезарядки наночастиц железа, входящих в состав магнетита.

При добавлении пероксида водорода происходит увеличение высоты анодного и катодного пиков.

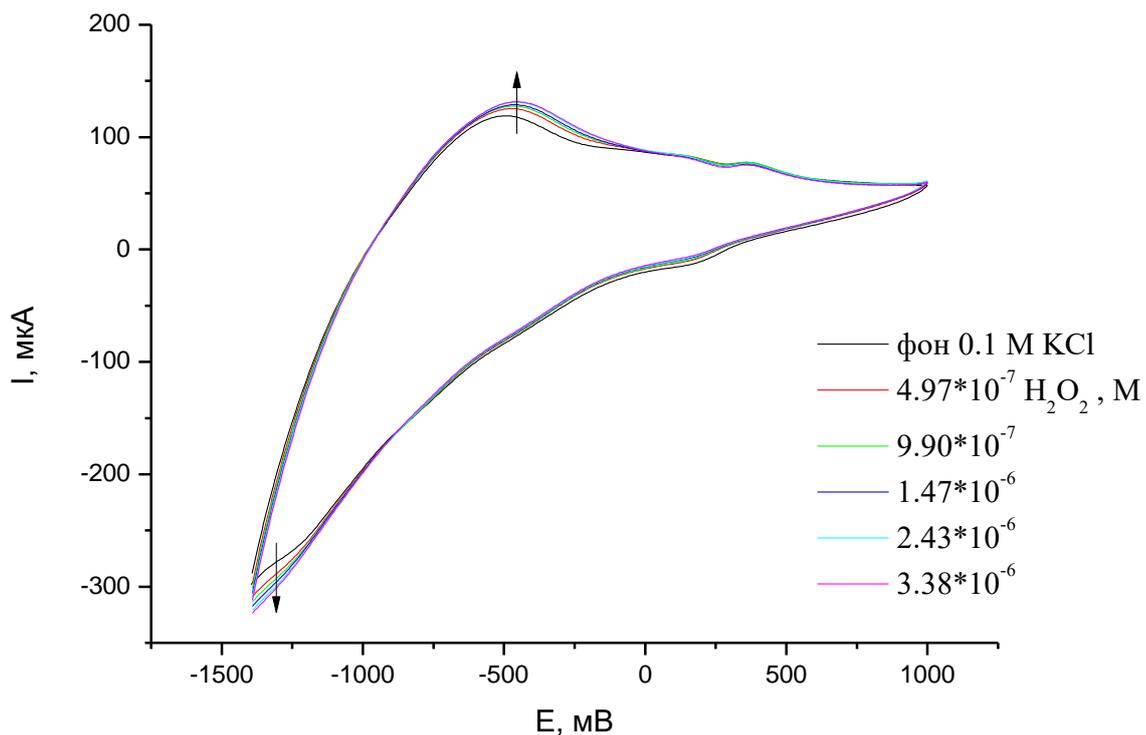


Рис. 26. Влияние добавок пероксида водорода на ЦВА электрода состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ , полученные в 0,1М КСl,  $E=[-1400:1000]$  мВ,  $v=40$ мВ/с, 50 слоев модификатора

Несмотря на то, что электрод, модифицирован и БЛ и магнетитом, предоставляется возможность построить зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода только для анодного и катодного пика окисления и восстановления железа, входящего в состав магнетита.

По полученному градуировочному графику видно (рис. 27), что зависимость изменения высоты пика от концентрации имеет логарифмический вид, поэтому она была перестроена в логарифмических координатах. Таким образом, получена прямолинейная зависимость с коэффициентом корреляции  $r^2 = 0.987$  для анодного пика, и  $r^2 = 0.994$  для катодного пика (рис. 28). Так же были рассчитаны аналитические характеристики для данного электрода, результаты представлены в таблице 8.

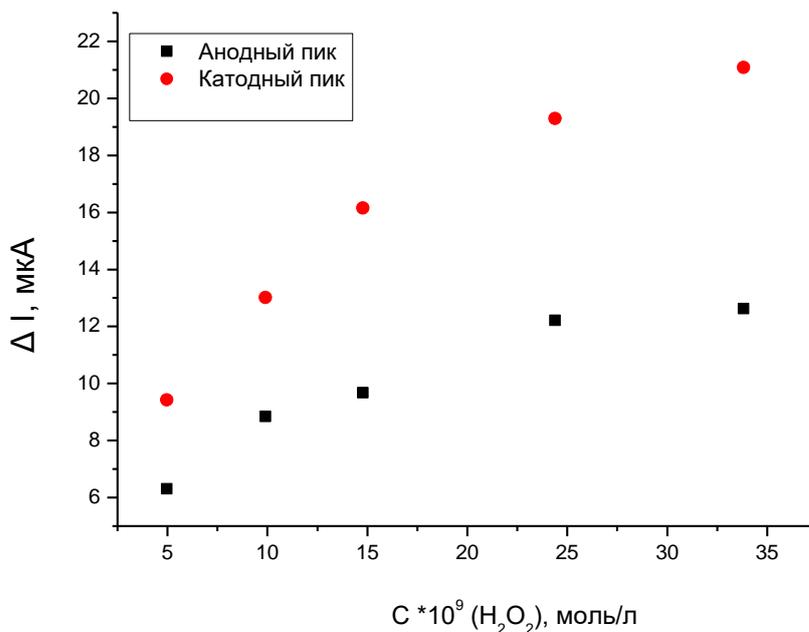


Рис. 27. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода анодный и катодный пик, электрод состава  $Fe_3O_4 - Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ , 50 слоев модификатора

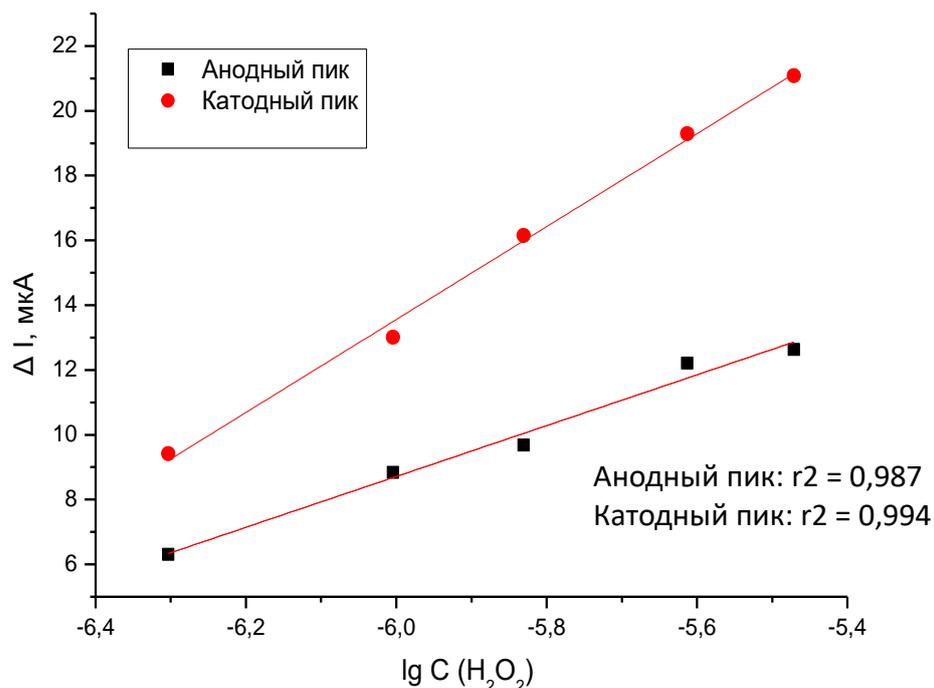


Рис. 28. Зависимость изменения высоты пика от логарифма концентрации пероксида водорода, электрод состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ , 50 слоев модификатора

**Таблица 8.** Аналитические характеристики электрода состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ , с 50 слоями модификатора

Аналитический сигнал	Потенциал, мВ	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Чувствительность, А/см <sup>2</sup>
Анодный пик	482	$4.9 \cdot 10^{-7} - 3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.35 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Катодный пик	-1285		$3.01 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что чередование слоев берлинской лазури и магнетита при синтезе не стабилизировало берлинскую лазурь. И при добавлении пероксида водорода, не происходило электрокаталитического восстановления пероксида водорода на поверхности наночастиц берлинской лазури.

**Электроды состава  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  и  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  в различном соотношении.** Далее были продолжены попытки стабилизации БЛ магнетитом, с варьированием количества слоев БЛ и магнетита и их распределения на электроде.

Таким образом, были синтезированы электроды состава  $Fe_3O_4 - Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ :

1. 50 слоев БЛ и 5 слоев магнетита, по схеме:

5 слоев БЛ → (1 слой магнетита → 10 слоев БЛ)<sub>4</sub> → 1 слой магнетита → 5 слоев БЛ

2. 50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита, по схеме:

3 слоя БЛ → (1 слой магнетита → 6 слоев БЛ)<sub>7</sub> → 5 слоев БЛ

Электрод состава  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  и  $Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  в соотношении: 50 слоев БЛ и 5 слоев магнетита на ИТО

На ЦВА (рис. 29) модифицированных электродов можно выделить две пары пиков редокс-активности: положение первой пары соответствует окислению-восстановлению железа в магнетите, при потенциалах  $E_a = -530$  мВ и  $E_k = -988$  мВ, вторая пара пиков соответствует окислению-восстановлению железа в БЛ, при потенциалах  $E_a = 335$  мВ и  $E_k = 142$  мВ [10, 22]

Как видно (рис. 29), высота пиков восстановления и окисления железа зависит количества циклов. Высота анодного пика для магнетита увеличивается с количеством циклов, а высота катодного пика БЛ уменьшается. Поэтому, необходимо проводить электрохимическую подготовку модифицированного электрода, которая заключается в циклировании до постоянного значения тока.

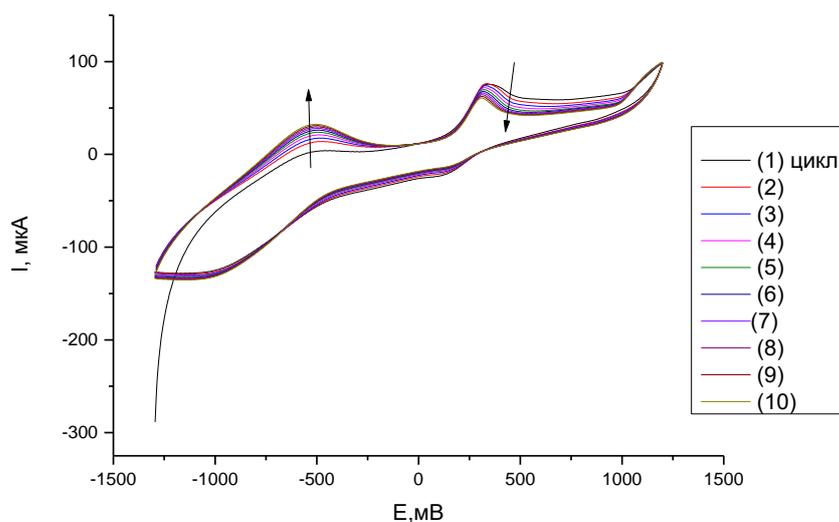


Рис.29. ЦВА электрода, состава  $Fe_3O_4 - Fe_4[Fe(CN_6)]_3$  с 50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита, влияние циклирования

После того, как высота пиков перестала изменяться, были исследованы аналитические характеристики электрода при добавлении пероксида водорода.

При увеличении концентрации добавок  $H_2O_2$  высота пиков падает (рис. 30).

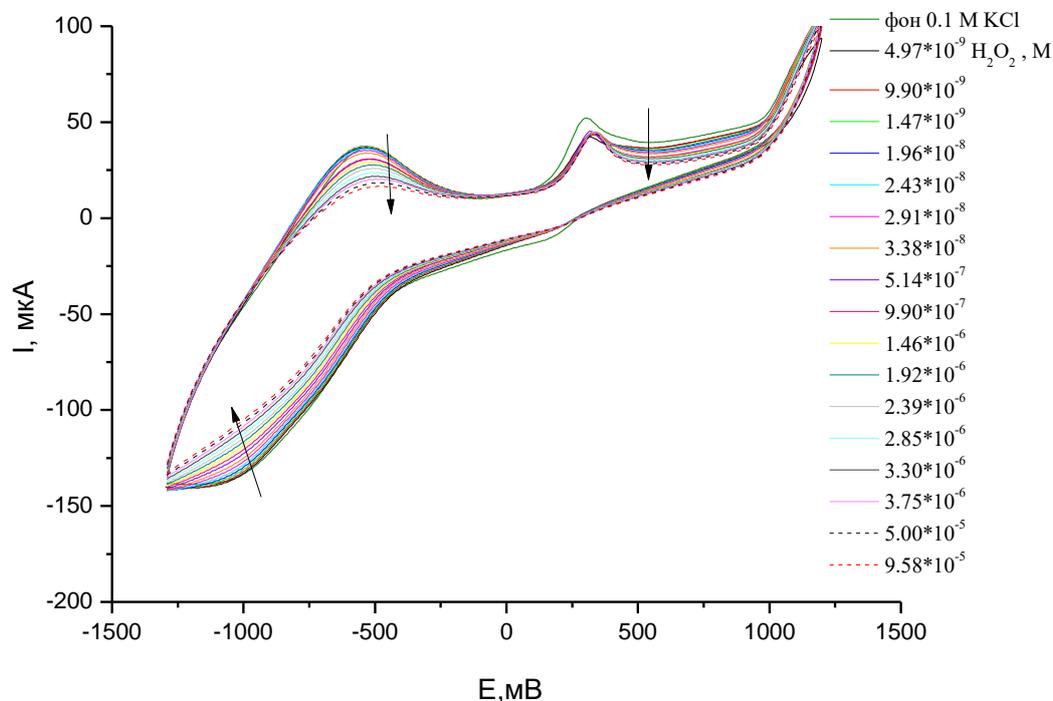


Рис. 30. Влияние добавок пероксида водорода, ЦВА электрода состава  $Fe_3O_4 - Fe_4[Fe(CN_6)]_3$ , полученные в 0,1М КСl,  $E=[-1400:1000]$  мВ,  $v=40$ мВ/с, с 50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита

На основании полученных данных строили градуировочные зависимости изменения высоты пиков (аналитический сигнал) от концентрации аналита для анодного и катодного пика окисления-восстановления железа из магнетита при потенциалах  $E_a = -530$  мВ и  $E_k = -988$  мВ и анодного пика окисления железа из БЛ при потенциале  $E_a = 335$  мВ.

В области больших концентрациях  $\approx n \cdot 10^{-5}$  так же происходит, как и в случае электрода, модифицированного только БЛ, выход тока на плато и разрушение пленки БЛ

Поэтому зависимость изменения высоты пиков от концентрации строили в диапазоне концентраций  $4,9 \cdot 10^{-9} - 3,7 \cdot 10^{-6}$  М для анодного и катодного пика магнетита (рис. 31), и для анодного пика БЛ (рис. 32).

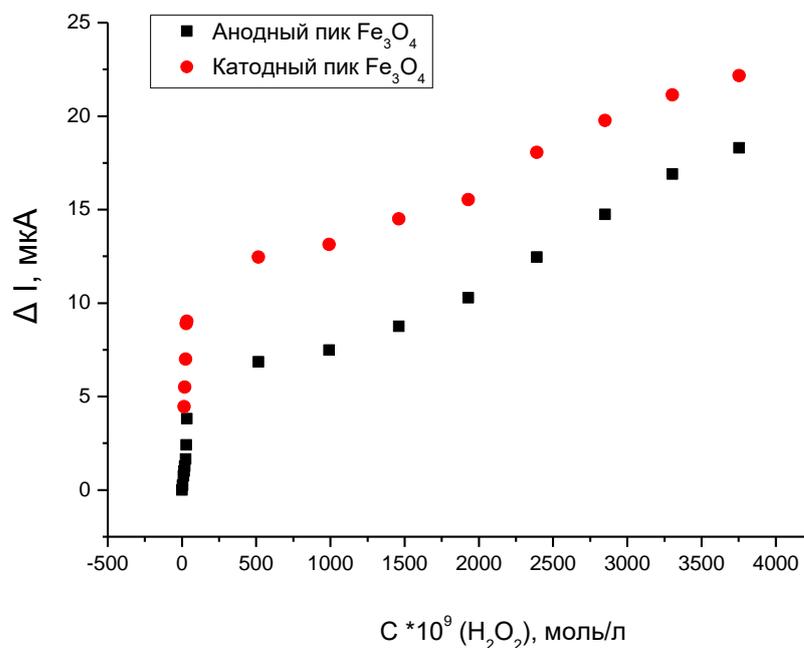


Рис. 31. Зависимости изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода для электрода, состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита

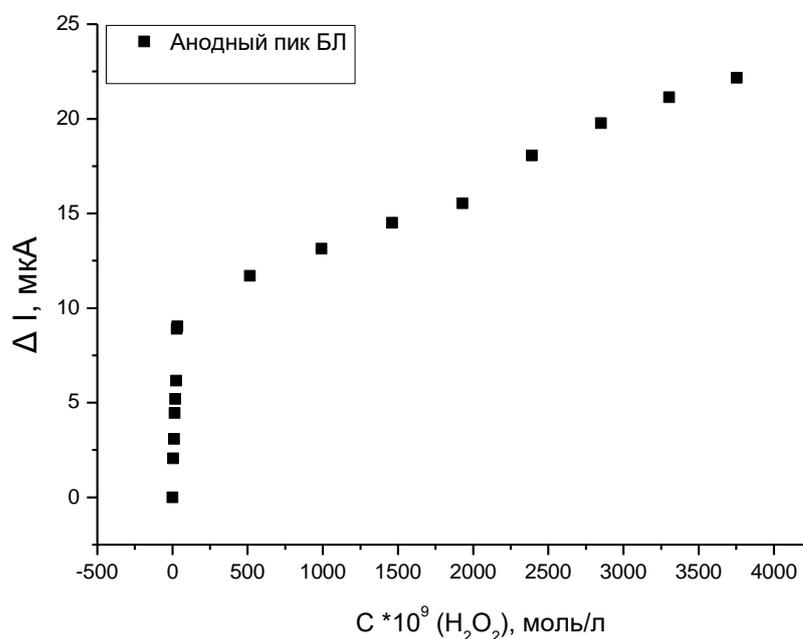


Рис. 32. Зависимости изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода для электрода, состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита

Из данных зависимостей можно выделить два линейных диапазона концентраций (ЛД): от  $4,9 \cdot 10^{-9}$  до  $2,9 \cdot 10^{-8}$  М и от  $3,3 \cdot 10^{-8}$  до  $3,7 \cdot 10^{-6}$ . Для каждого

линейного диапазона были построены линейные участки зависимости высоты пиков от концентрации (рис. 33-36) и для каждого линейного диапазона каждого пика были рассчитаны коэффициент корреляции, тангенс угла наклона, который характеризует чувствительность электрода, и предел обнаружения. Результаты занесены в табл. 9.

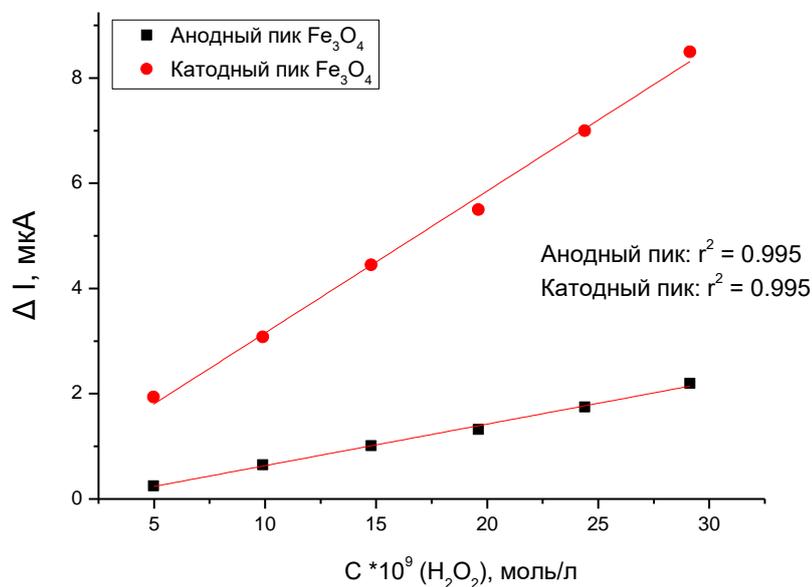


Рис. 33. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4,9 \cdot 10^{-9}$  до  $2,9 \cdot 10^{-8}$  М для анодного и катодного пика магнетита

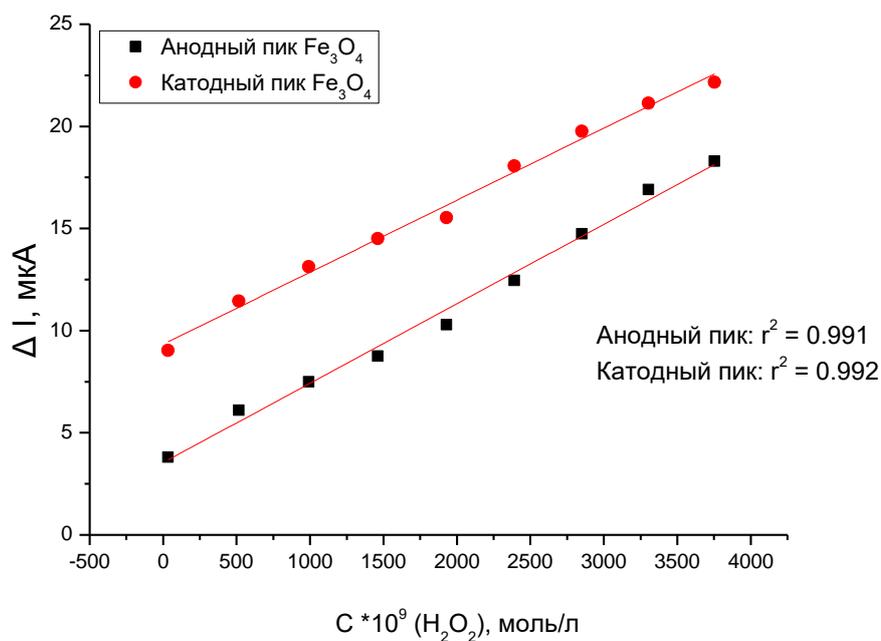


Рис. 34. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $3,3 \cdot 10^{-8}$  до  $3,7 \cdot 10^{-6}$  М для анодного и катодного пика магнетита

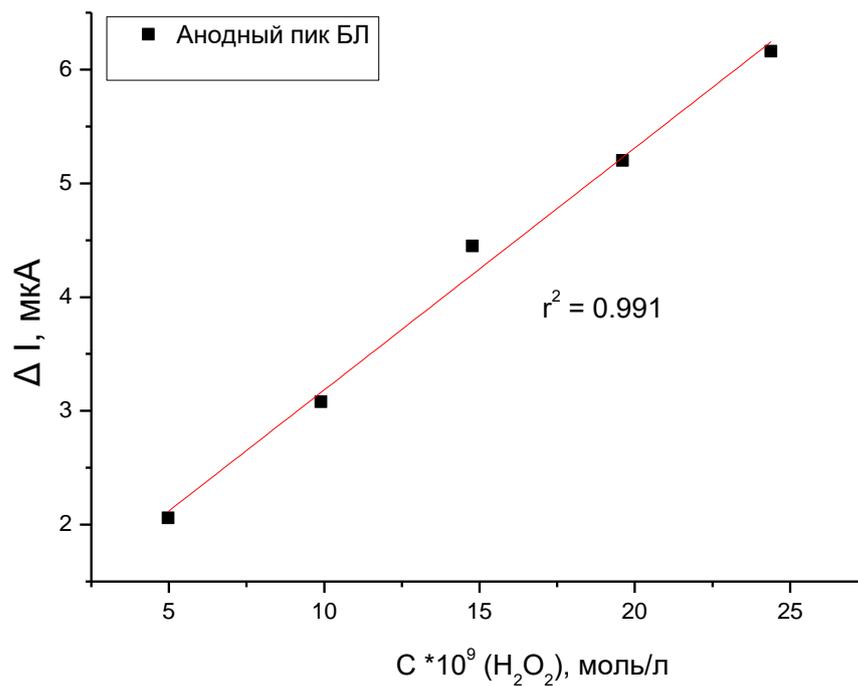


Рис. 35. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.9 \cdot 10^{-8}$  М для анодного пика БЛ.

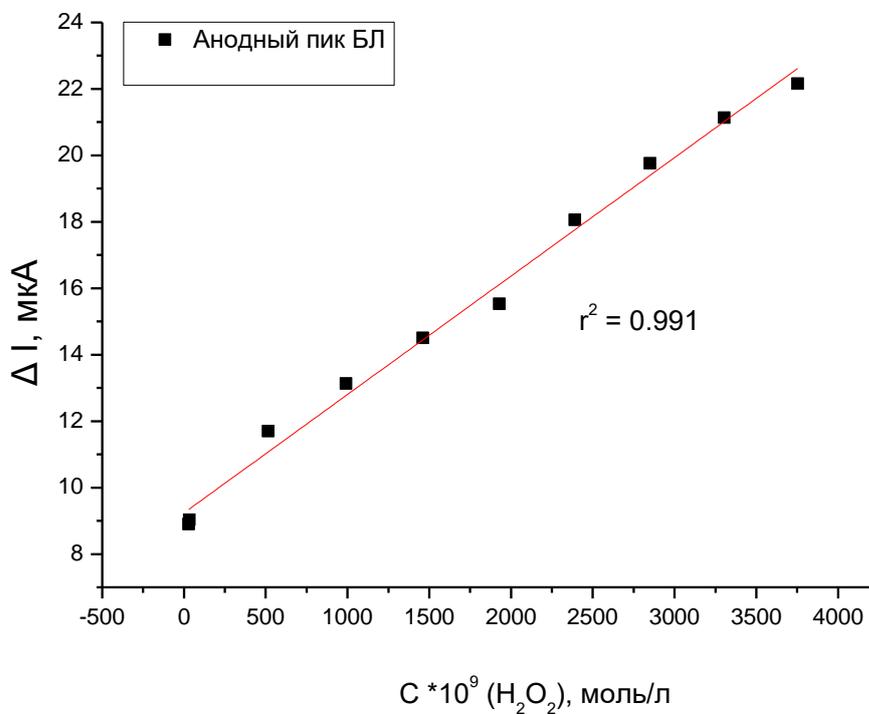


Рис. 36. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $3.3 \cdot 10^{-8}$  до  $3.7 \cdot 10^{-6}$  М для анодного пика БЛ

**Таблица 9.** Аналитические характеристики электрода состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  с 50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита

Аналитический сигнал	Потенциал, мВ	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Чувствительность, $\text{А*л/моль*см}^2$
Анодный пик магнетита	-530	$4.9*10^{-9} - 2.9*10^{-8}$	$1.7*10^{-9}$	608
		$3.3*10^{-8} - 3.7*10^{-6}$		29
Катодный пик магнетита	-988	$4.9*10^{-9} - 2.9*10^{-8}$	$1.8*10^{-9}$	2069
		$3.3*10^{-8} - 3.7*10^{-6}$		27
Анодный пик БЛ	335	$4.9*10^{-9} - 2.9*10^{-8}$	$2.4*10^{-9}$	1630
		$3.3*10^{-8} - 3.7*10^{-6}$		27

При сравнении аналитических характеристик для данного электрода, можно сделать аналогичный вывод, как для электрода, модифицированного только БЛ, а именно, что в области малых концентраций от  $4.9*10^{-9}$  до  $2.9*10^{-8}$  М электрод более чувствительный ( $\text{tg } \alpha = 607 \text{ А*л/моль*см}^2$  (анодный пик)), чем в области больших концентраций от  $3.3*10^{-8}$  до  $3.7*10^{-6}$  М ( $\text{tg } \alpha = 29 \text{ А*л/моль*см}^2$  (анодный пик)).

При сравнении ПО электрода, модифицированного только берлинской лазурью с и электрода, модифицированного 50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита получаем схожие данные, но электрод, модифицированный только берлинской лазурью уступает в чувствительности.

Таким образом на электроде состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  с 50 слоями БЛ и 5 слоями магнетита, усиливается электрокатализ восстановления пероксида водорода, по сравнению с электродом, модифицированным только БЛ.

Электрод состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3]$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3]$  в соотношении: 50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита на ИТО

На представленных ЦВА (рис. 37) можно выделить пики редокс-активности магнетита и БЛ: положение первой пары соответствует восстановлению железа в магнетите, при потенциале  $E_k = -1133$  мВ, вторая пара пиков соответствует окислению-восстановлению железа в БЛ, при потенциалах  $E_a = 372$  мВ и  $E_k = 79$  мВ [10, 22].

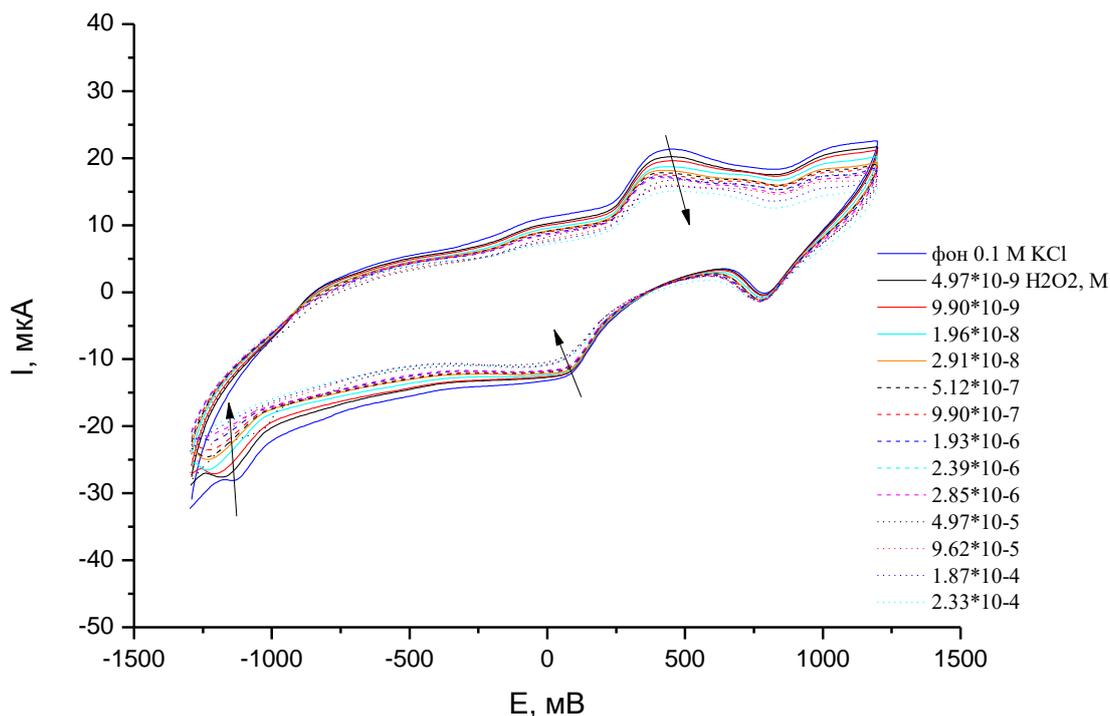


Рис. 37. Влияние добавок пероксида водорода, ЦВА электрода состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3]$ , полученные в 0,1М КСl,  $E=[-1300:1200]$  мВ,  $v=40$ мВ/с, с 50 слоями БЛ и 7 слоя на ИТО

Как видно (рис. 37), высота пиков уменьшается при добавлении пероксида водорода.

На основании полученных данных были аналогичным образом построены градуировочные зависимости (рис. 38-41) и найдены аналитических характеристики электрода для каждого пика. Данные занесены в таблицу 10.

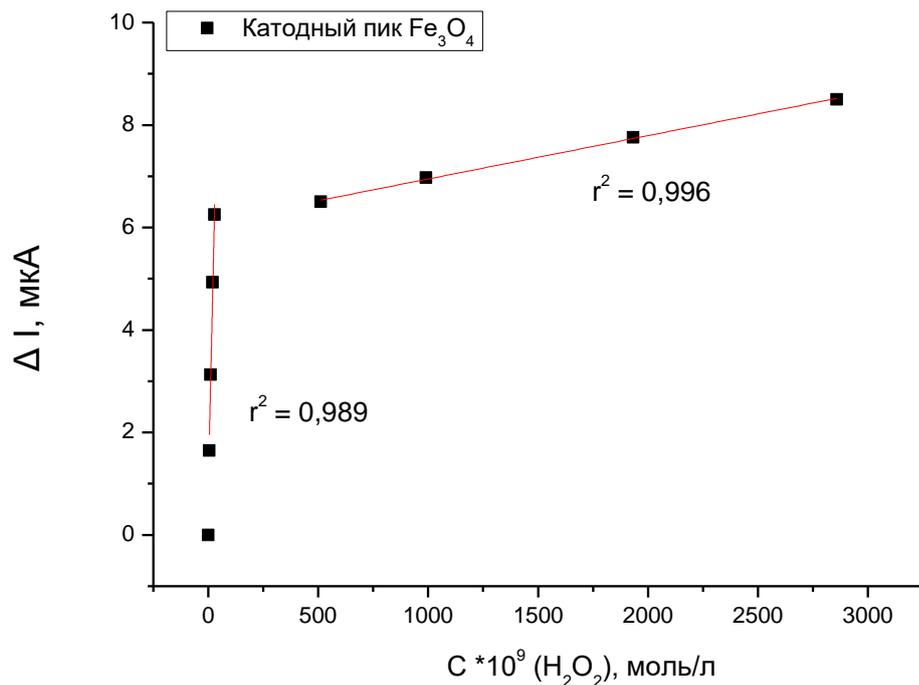


Рис. 38. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.9 \cdot 10^{-6}$  М для катодного пика магнетита

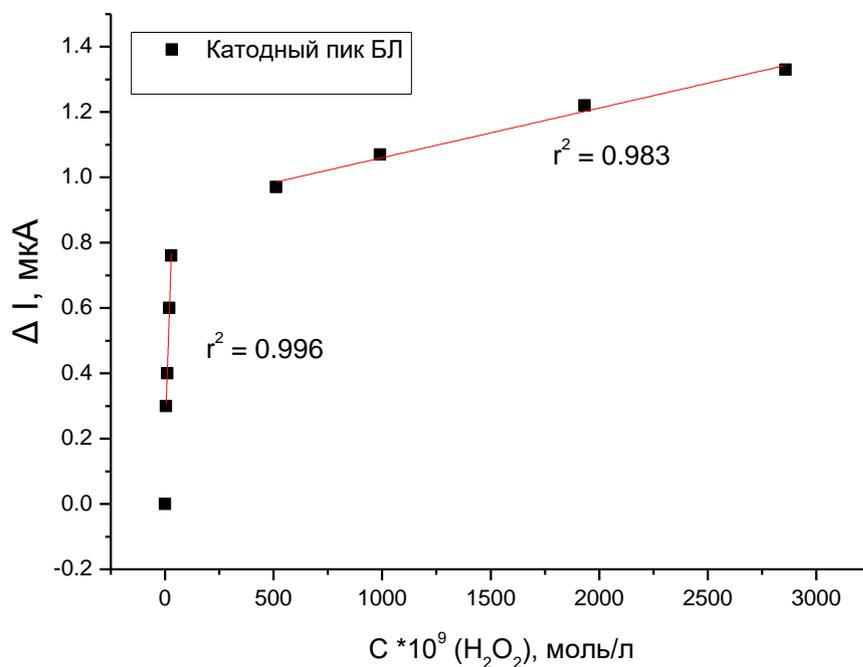


Рис. 39. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.9 \cdot 10^{-6}$  М для катодного пика БЛ

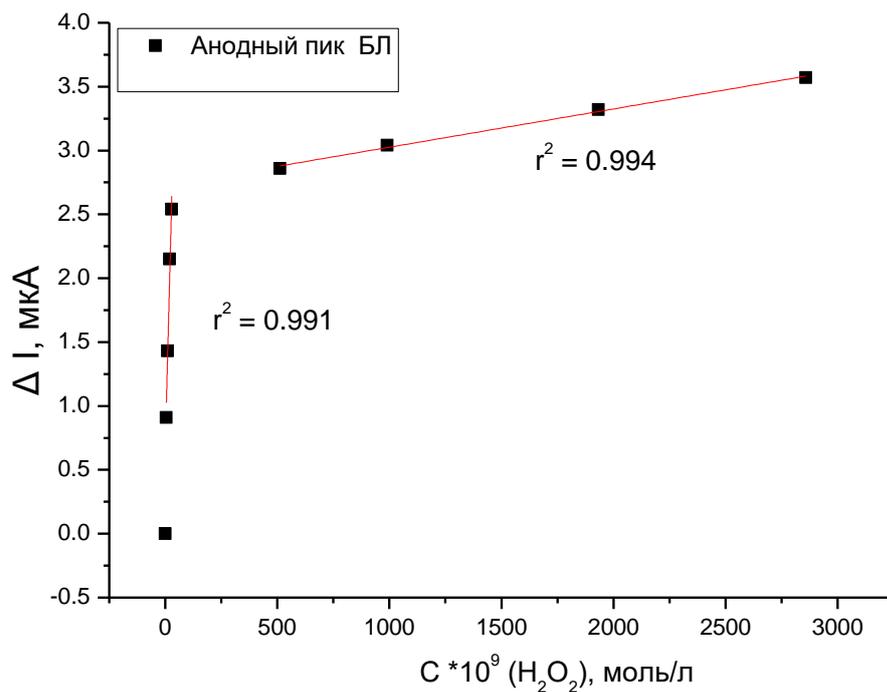


Рис. 40. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.9 \cdot 10^{-6}$  М для анодного пика БЛ

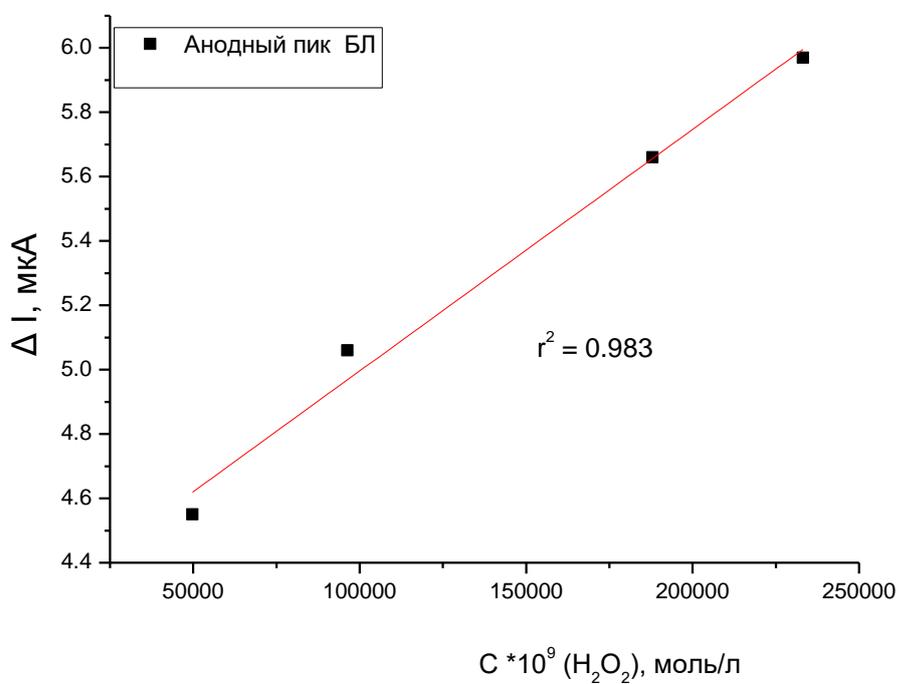


Рис. 41. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-5}$  до  $2.3 \cdot 10^{-4}$  М для анодного пика БЛ

**Таблица 10.** Аналитические характеристики электрода состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ ,  
50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита на ИТО

Аналитический сигнал	Потенциал, мВ	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Чувствительность, $\text{А} \cdot \text{л} / \text{моль} \cdot \text{см}^2$
Катодный пик Магнетита	-1113	$4.9 \cdot 10^{-9} -$ $2.9 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	1430
		$5.1 \cdot 10^{-7} -$ $2.9 \cdot 10^{-6}$		6,6
Катодный пик БЛ	79	$4.9 \cdot 10^{-9} -$ $2.9 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	147
		$5.1 \cdot 10^{-7} -$ $2.9 \cdot 10^{-6}$		1,1
Анодный пик БЛ	372	$4.9 \cdot 10^{-9} -$ $2.9 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	591
		$5.1 \cdot 10^{-7} -$ $2.9 \cdot 10^{-6}$		2,3
		$4.9 \cdot 10^{-5} -$ $2.3 \cdot 10^{-4}$		0,05

Из приведенных в таблице данных, следует, что для определения концентрации пероксида водорода, предпочтительно выбирать в качестве аналитического сигнала изменение величины анодного пика, связанного с окислением железа, входящего в состав берлинской лазури. Так как при данном аналитическом сигнале появилась возможность определять концентрацию пероксида в более широком диапазоне концентраций (от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $2.3 \cdot 10^{-4}$  М). Таким образом, при соотношении берлинской лазури и магнетита 50:7 соответственно, удалось добиться стабильности берлинской лазури, т.е. увеличить ее химическую стойкость в присутствии аналита с высокими концентрациями при сохранении низких пределов обнаружения.

Так же применение электрода, модифицированного 50 слоями БЛ и 7 слоями магнетита, позволяет детектировать изменение концентрации пероксида водорода при потенциале близком к 0 мВ. Что перспективно при анализе концентрации аналита

в биологических объектах, так как необходимым требованием работы в биологических средах, является низкий потенциал детектирования. При наложении высоких потенциалов, в организме могут происходить необратимые процессы, связанные с нарушением равновесия в метаболических процессах.

Электрод состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  в соотношении: 50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита на  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$

Так как электрод состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  в соотношении: 50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита обладает улучшенными характеристиками, по сравнению с другими, ранее исследованными электродами, были синтезированы модифицирующие слои аналогичного состава на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$ , с целью рассмотрения влияния состава подложки на аналитические характеристики получаемого сенсора.

Для изучения электрохимического поведения электрода на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$ , были сняты ЦВА в аналогичных условиях, как и для электрода на ИТО. Для сравнения на графиках представлены ЦВА для электродов, одного и того же состава, но на разных подложках (рис.42).

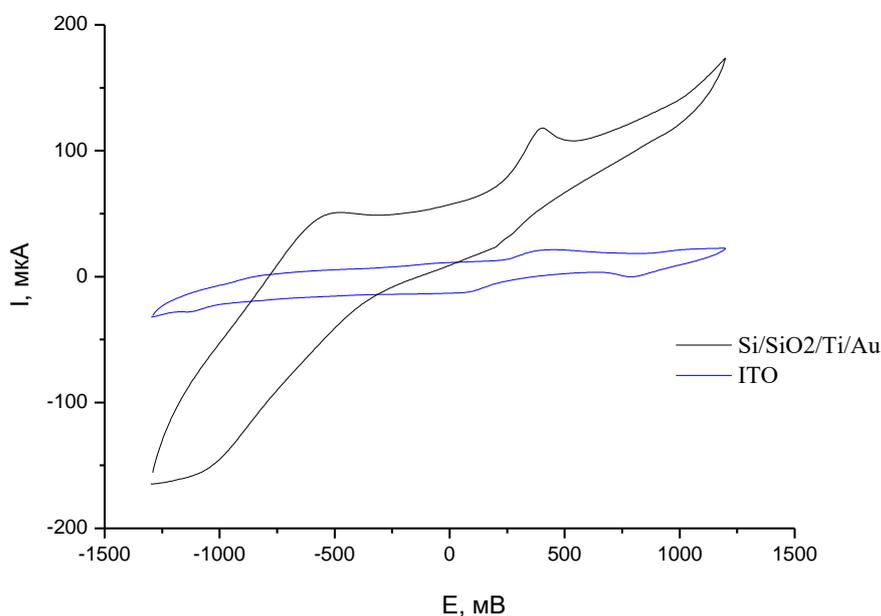


Рис. 42. ЦВА электродов состава  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$  в соотношении: 50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита, на различных подложках.

Из графика видно, что электрод на  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$  характеризуется большими значениями тока, что связано с проводимостью материала подложки.

Для изучения аналитических характеристик электрода, на примере определения пероксида водорода были сняты ЦВА (рис. 43)

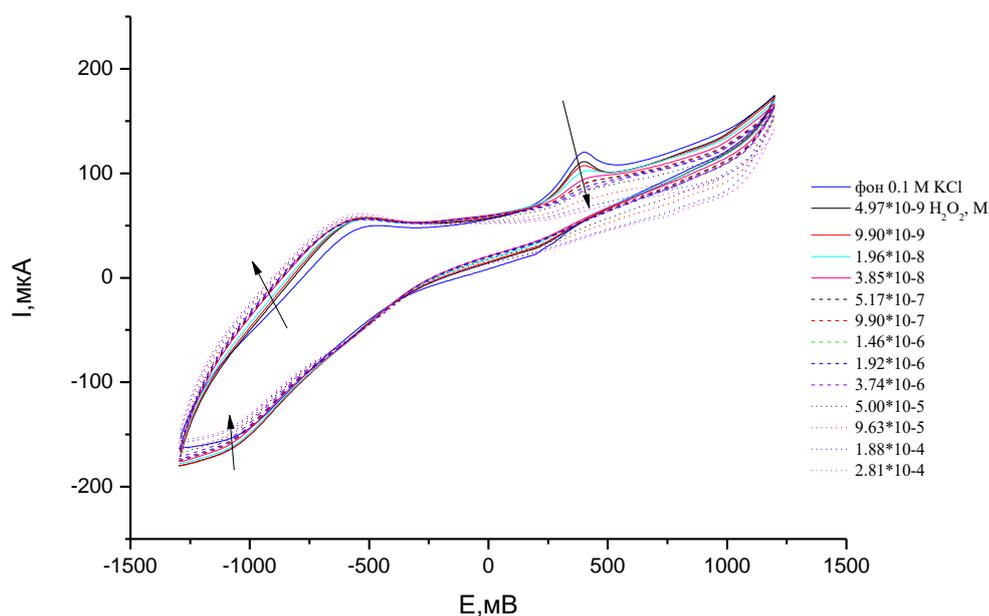


Рис. 43. Влияние добавок пероксида водорода, ЦВА электрода состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - Fe<sub>4</sub>[Fe(CN<sub>6</sub>)<sub>3</sub>], полученные в 0,1М КСl, E=[-1300:1200] мВ, v=40мВ/с, с 50 слоями БЛ и 7 слоя на Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au

На данных ЦВА наблюдаются пики, связанные с окислением и восстановлением железа, входящего в состав магнетита при потенциала  $E_a = -909$  мВ,  $E_k = -1120$  мВ, а также пики окисления железа, входящего в состав берлинской лазури при потенциала  $E_a = 398$  мВ.

Как видно (рис. 43), высота пиков уменьшается при добавлении пероксида водорода.

На основании результатов экспериментов были построены градуировочные зависимости (рис. 44-49) изменения высоты пиков от концентрации аналита и найдены аналитические характеристики, представленные в таблице 11.

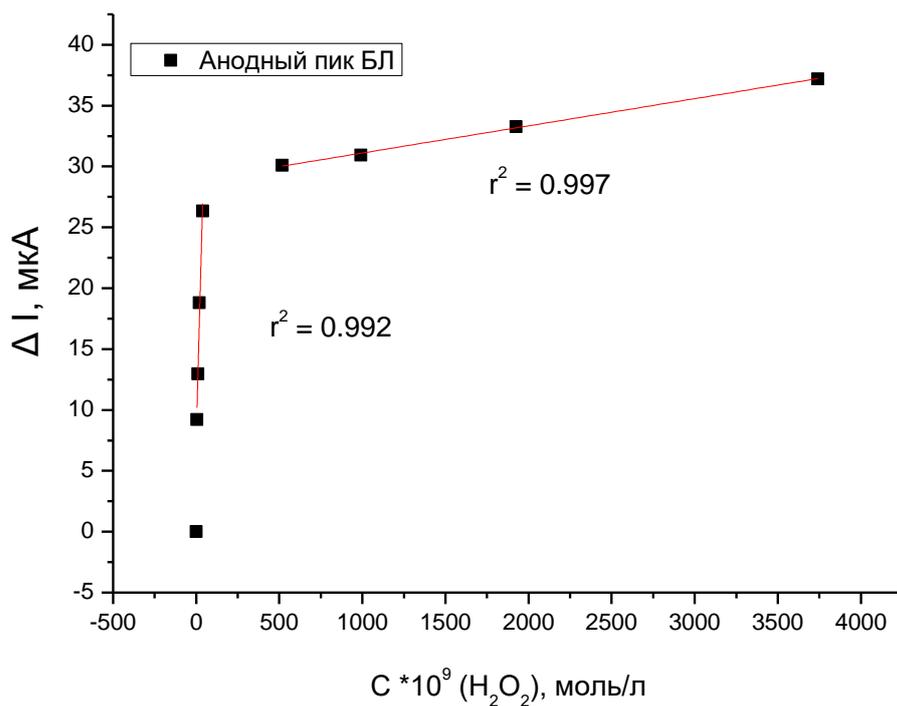


Рис. 44. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $3.7 \cdot 10^{-6}$  М для анодного пика БЛ

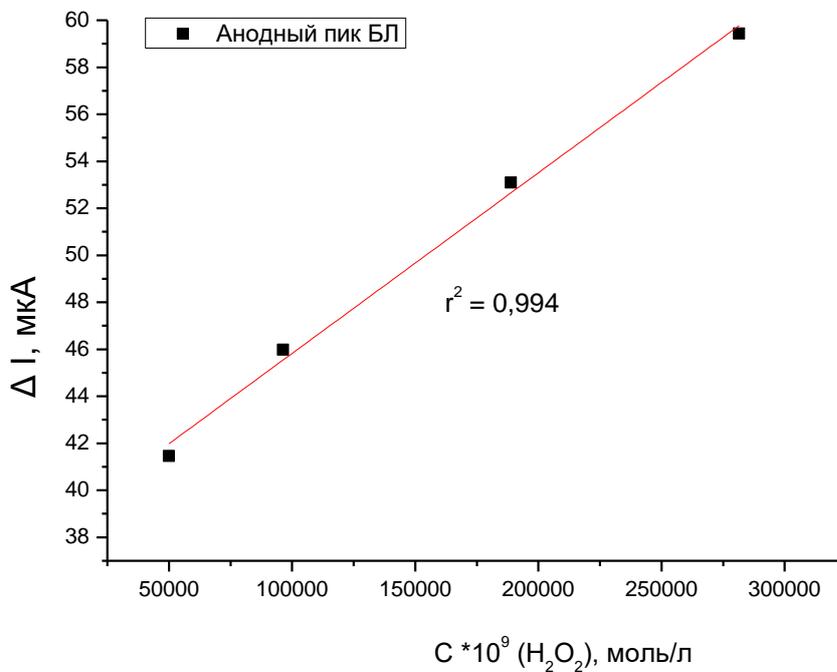


Рис. 45. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $2.8 \cdot 10^{-5}$  М для анодного пика БЛ

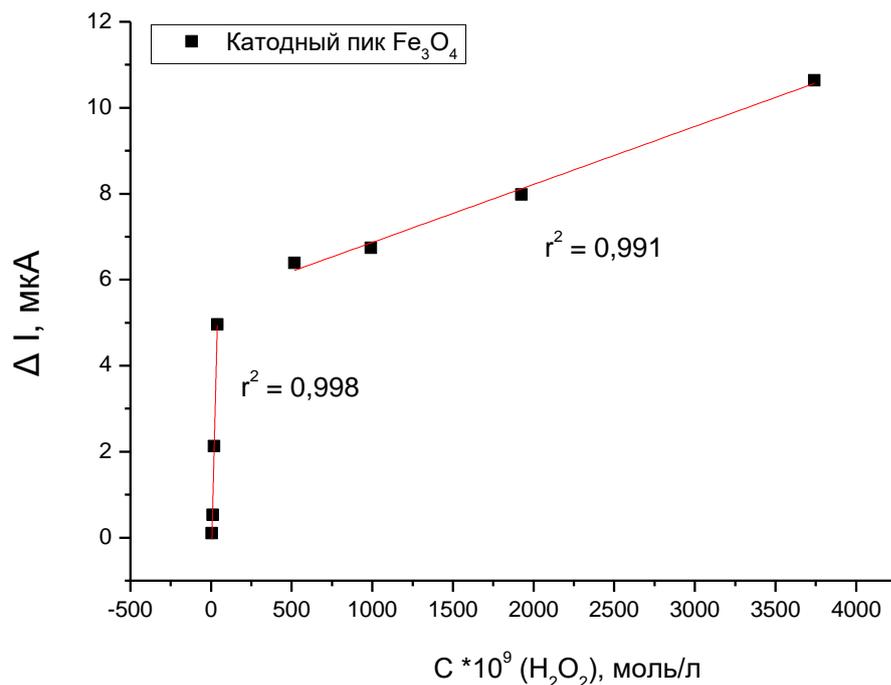


Рис. 46. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $3.7 \cdot 10^{-6}$  М для катодного пика магнетита

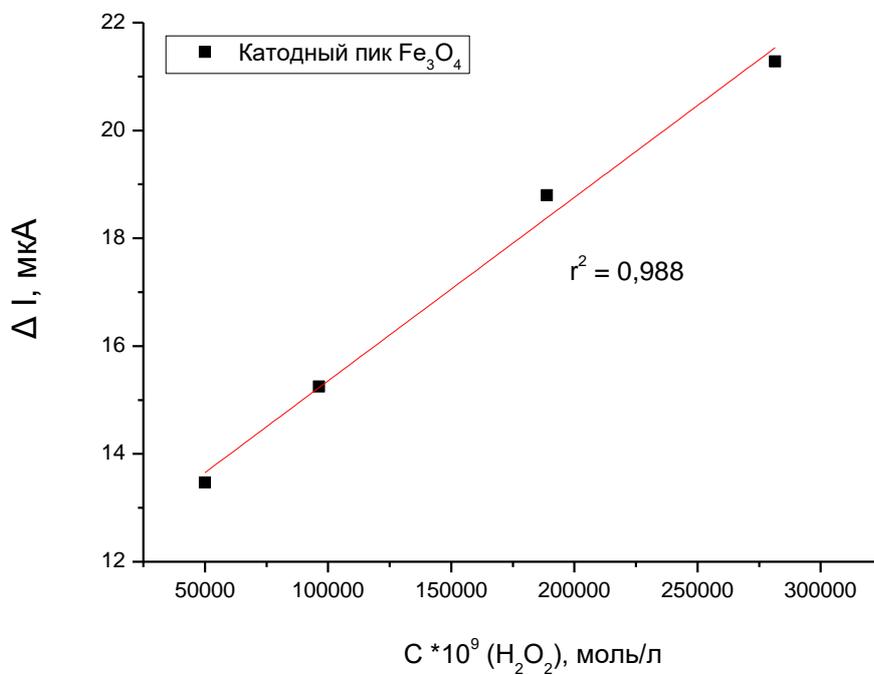


Рис. 47. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $2.8 \cdot 10^{-5}$  М для катодного пика магнетита

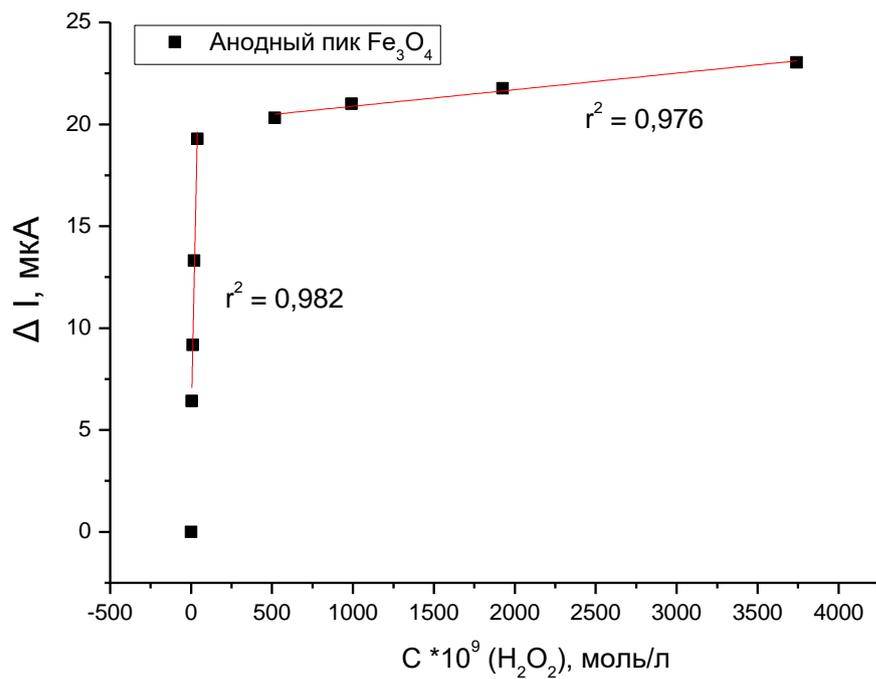


Рис. 48. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $4.9 \cdot 10^{-9}$  до  $3.7 \cdot 10^{-6}$  М для анодного пика магнетита

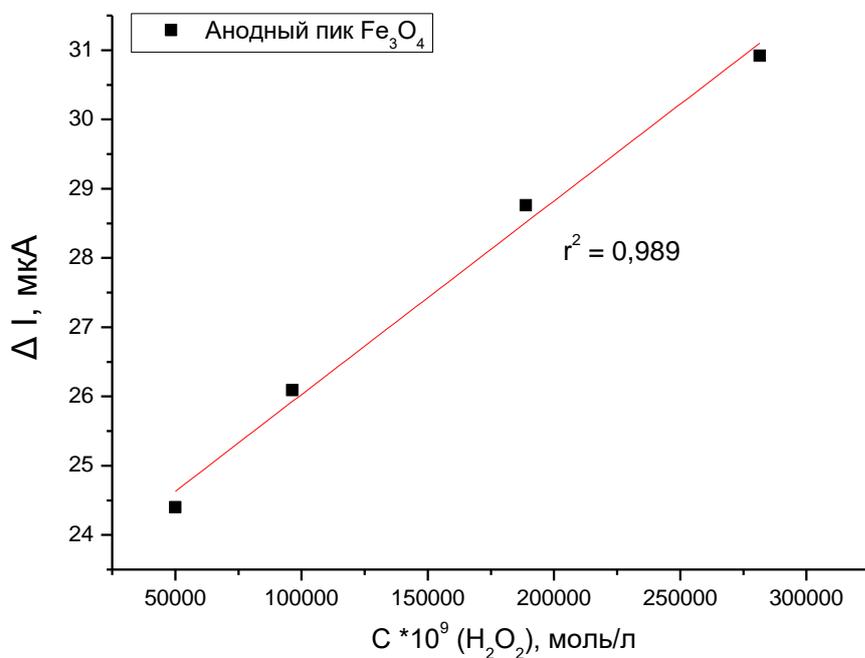


Рис. 49. Зависимость изменения высоты пика от концентрации пероксида водорода, ЛД от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $2.8 \cdot 10^{-5}$  М для анодного пика магнетита

**Таблица 11.** Аналитические характеристики электрода состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)_3]$ ,  
50 слоев БЛ и 7 слоев магнетита на  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$

Аналитический сигнал	Потенциал, мВ	Линейный диапазон, М	Предел обнаружения, М	Чувствительность, $\text{А} \cdot \text{л}/\text{моль} \cdot \text{см}^2$
Анодный пик магнетита	-909	$4.9 \cdot 10^{-9} - 3.9 \cdot 10^{-8}$	$5.3 \cdot 10^{-9}$	2884
		$5.1 \cdot 10^{-7} - 3.7 \cdot 10^{-6}$		6,2
		$5.0 \cdot 10^{-5} - 2.8 \cdot 10^{-4}$		0,21
Катодный пик магнетита	-1120	$4.9 \cdot 10^{-9} - 3.9 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	1158
		$5.1 \cdot 10^{-7} - 3.7 \cdot 10^{-6}$		10,3
		$5.0 \cdot 10^{-5} - 2.8 \cdot 10^{-4}$		0,26
Анодный пик БЛ	398	$4.9 \cdot 10^{-9} - 3.9 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{-9}$	3966
		$5.1 \cdot 10^{-7} - 3.7 \cdot 10^{-6}$		17,1
		$5.0 \cdot 10^{-5} - 2.8 \cdot 10^{-4}$		0,59

На основании всех полученных данных, были выбраны аналитические сигналы для конкретных электродов, отличающихся наилучшими аналитическими характеристиками. При анализе этих данных можно сделать следующие выводы:

- для электрода, модифицированного БЛ и магнетитом в соотношении 50:5 был получен наилучший предел обнаружения ( $1,7 \cdot 10^{-9}$  М);

- для электрода, модифицированного БЛ и магнетитом в соотношении 50:7 на Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au получили увеличение чувствительности ( $3966 \text{ А*л*моль}^{-1}\text{*см}^{-2}$ ) в области минимальных концентрации от  $10^{-9}$  до  $10^{-8}$  в 16 раз по сравнению с электродом, модифицированным только БЛ ( $245 \text{ А* л* моль}^{-1}\text{*см}^{-2}$ );

- для электрода, модифицированного БЛ и магнетитом в соотношении 50:7 на ИТО получен самый широкий диапазон определяемых концентраций ( $4.9*10^{-9}$  –  $2.8*10^{-4}$  М), и возможность определения концентрации пероксида при потенциале близком к 0 мВ, что будет перспективно при определении пероксида водорода в биологических средах.

Если сравнить полученные результаты с данными литературы (табл.), то видно, что разработанные сенсоры превосходят уже существующие как по коэффициенту чувствительности (в области низких концентраций от  $10^{-9}$  до  $10^{-8}$ ), так и по нижней границе определяемых содержаний.

## Выводы

1. Разработаны бесферментные сенсоры на основе электродов, модифицированных наночастицами берлинской лазури и магнетита для определения пероксида водорода, позволяющие варьировать потенциалы детектирования и диапазоны определяемых концентраций в зависимости от анализируемых объектов.
2. Показано, что введение наночастиц магнетита в состав модификатора позволяет расширить диапазон определяемых концентраций на два порядка, по сравнению с электродом, модифицированным только берлинской лазурью ( $n \cdot 10^{-9} - n \cdot 10^{-4}$  М) и понизить предел обнаружения ( $1.7 \cdot 10^{-9}$  М).

## **Благодарности**

Выражаю благодарность:

- Ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия», за предоставленные материалы и оборудование
- Научному руководителю профессору, доктору химических наук Сергею Сергеевичу Ермакову за помощь в подготовке выпускной квалификационной работы
- Лаборатории под руководством профессора Валерия Павловича Толстого (кафедра химии твердого тела) за предоставленные электроды. Синтез электродов проводился аспирантом Кукло Леонидом Игоревичем

## Список литературы

1. MacCarthy P. A., Shah A. M. Oxidative stress and heart failure //Coronary artery disease. – 2003. – Т. 14. – №. 2. – С. 109-113.
2. Guilbault G. G., Lubrano G. J. An enzyme electrode for the amperometric determination of glucose //Analytica chimica acta. – 1973. – Т. 64. – №. 3. – С. 439-455.
3. Karyakin A. A., Karyakina E. E., Gorton L. Amperometric biosensor for glutamate using Prussian blue-based “artificial peroxidase” as a transducer for hydrogen peroxide //Analytical chemistry. – 2000. – Т. 72. – №. 7. – С. 1720-1723.
4. Ермаков С. С., Николаев К. Г., Толстой В. П. Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе мультислоев, синтезированных методом послойной химической сборки, и их аналитические возможности //Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – №. 8. – С. 880-900.
5. Глинка Н. Л. Г 54 Общая химия: учебное пособие. – 2012.
6. Wang Y. et al. Determination of Hydrogen Peroxide in Rainwater by Using a Polyaniline Film and Platinum Particles Co-Modified Carbon Fiber Microelectrode //Electroanalysis. – 1998. – Т. 10. – №. 11. – С. 776-778.
7. García-Alonso F. J. et al. Changes in antioxidant compounds during the shelf life of commercial tomato juices in different packaging materials //Journal of agricultural and food chemistry. – 2009. – Т. 57. – №. 15. – С. 6815-6822.
8. Штаркман И. Н. и др. Влияние аминокислот на образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов в воде и 8-оксогуанина в ДНК при воздействии рентгеновского излучения //Биохимия. – 2008. – Т. 73. – №. 4. – С. 576-586.
9. Yorek M. A. The role of oxidative stress in diabetic vascular and neural disease //Free radical research. – 2003. – Т. 37. – №. 5. – С. 471-480.
10. Большаков, И. А.. Микросенсоры на основе берлинской лазури для определения пероксида водорода в биологических объектах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Большаков Иван Александрович; М: МГУ им. М.В. Ломоносова. Хим. фак., – 2010. –131 С.

11. Huckaba C. E., Keyes F. G. The accuracy of estimation of hydrogen peroxide by potassium permanganate titration //Journal of the American Chemical Society. – 1948. – Т. 70. – №. 4. – С. 1640-1644.
12. Matsubara C., Kawamoto N., Takamura K. Oxo [5, 10, 15, 20-tetra (4-pyridyl) porphyrinato] titanium (IV): an ultra-high sensitivity spectrophotometric reagent for hydrogen peroxide //Analyst. – 1992. – Т. 117. – №. 11. – С. 1781-1784.
13. Hirakawa K. Fluorometry of hydrogen peroxide using oxidative decomposition of folic acid //Analytical and bioanalytical chemistry. – 2006. – Т. 386. – №. 2. – С. 244-248.
14. Marle L., Greenway G. M. Determination of hydrogen peroxide in rainwater in a miniaturised analytical system //Analytica chimica acta. – 2005. – Т. 548. – №. 1. – С. 20-25.
15. Takahashi A. et al. Determination of Hydrogen Peroxide by High-Performance Liquid Chromatography with a Cation-Exchange Resin Gel Column and Electrochemical Detector //Analytical sciences. – 1999. – Т. 15. – №. 5. – С. 481-483.
16. Преснова Г. В., Рубцова М. Ю., Егоров А. М. Электрохимические биосенсоры на основе пероксидазы хрена //Рос. хим. журн.(Журн. Рос. хим. об ва им. ДИ Менделеева).—2008.—Т. LII. – 2008. – №. 2. – С. 60-65.
17. Iaropolov A. I. et al. Electroreduction of hydrogen peroxides on the electrode with immobilized peroxidase //Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1979. – Т. 249. – №. 6. – С. 1399-1401.
18. Vreeke M., Maidan R., Heller A. Hydrogen peroxide and beta.-nicotinamide adenine dinucleotide sensing amperometric electrodes based on electrical connection of horseradish peroxidase redox centers to electrodes through a three-dimensional electron relaying polymer network //Analytical Chemistry. – 1992. – Т. 64. – №. 24. – С. 3084-3090.
19. Николаев К. Г.. Повышение стабильности аналитического сигнала и миниатюризация вольтамперометрических сенсоров для определения глюкозы и пероксида водорода: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 – аналитическая химия / Николаев Константин Геннадьевич; М: СПбГУ. Хим. фак., – 2017. –139 С.

20. Брайнина Х. З., Козицына А. Н. Химические и биохимические сенсоры: от биосенсоров к биочипам и мультисигнальным системам - Москва: Изд-во Наука, 2011. - гл. 7 - С. с. 314.
21. Wang J. Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles //Microchimica Acta. – 2012. – Т. 177. – №. 3-4. – С. 245-270.
22. Баника Ф. Г. Химические и биологические сенсоры: основы и применения //М.: Техносфера. – 2014.
23. Yang G., Chen F., Yang Z. Electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide based on the shuttlelike nano-CuO-modified electrode //International Journal of Electrochemistry. – 2012. – Т. 2012.
24. Lokesh K. S. et al. Porphyrin macrocycle-stabilized gold and silver nanoparticles and their application in catalysis of hydrogen peroxide //Dyes and Pigments. – 2015. – Т. 120. – С. 155-160.
25. Puganova E. A., Karyakin A. A. New materials based on nanostructured Prussian blue for development of hydrogen peroxide sensors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Т. 109. – №. 1. – С. 167-170.
26. Liu X., Zhu H., Yang X. An amperometric hydrogen peroxide chemical sensor based on graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multilayer films modified ITO electrode //Talanta. – 2011. – Т. 87. – С. 243-248.
27. Zhang Y., Wilson G. S. Electrochemical oxidation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Pt and Pt+ Ir electrodes in physiological buffer and its applicability to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based biosensors //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1993. – Т. 345. – №. 1-2. – С. 253-271.
28. Karyakin A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications //Electroanalysis. – 2001. – Т. 13. – №. 10. – С. 813-819.
29. Karyakin A. A. et al. Prussian blue based nanoelectrode arrays for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection //Analytical chemistry. – 2004. – Т. 76. – №. 2. – С. 474-478.
30. Karyakin A. A. et al. Electrochemical sensor with record performance characteristics //Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Т. 46. – №. 40. – С. 7678-7680.
31. Tseng K. S., Chen L. C., Ho K. C. Amperometric detection of hydrogen peroxide at a Prussian Blue-modified FTO electrode //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Т. 108. – №. 1. – С. 738-745.

32. O'Halloran M. P., Pravda M., Guilbault G. G. Prussian Blue bulk modified screen-printed electrodes for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection and for biosensors //Talanta. – 2001. – Т. 55. – №. 3. – С. 605-611.
33. Кулис Ю. Ю., Разумас В. Й. Биокатализ в электрохимии органических соединений //Вильнюс: Москлас. – 1983.
34. Itaya K., Ataka T., Toshima S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes //Journal of the American Chemical Society. – 1982. – Т. 104. – №. 18. – С. 4767-4772.
35. Borisova A. V. et al. Current-Free Deposition of Prussian Blue with Organic Polymers: Towards Improved Stability and Mass Production of the Advanced Hydrogen Peroxide Transducer //Electroanalysis. – 2009. – Т. 21. – №. 3-5. – С. 409-414.
36. Толстой В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии //Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – №. 2. – С. 183-199.
37. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. – М. : " Мир", 2003.
38. Князев А.В., Сулейманов Е.В. Основы рентгенофазового анализа. Учебно-методическое пособие. Н. Новгород. 2005. 23 с.
39. Павлова Л. А. и др. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. – Новосибирск : Наука, 2000.
40. Лаврентьев Ю. Г. Научные совещания по рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектральному анализу как отражение процесса становления и развития отечественного рентгеноспектрального микроанализа //Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17. – №. 3. – С. 252-274.
41. Электронный ресурс <http://lab.bmstu.ru/rem/parts3/parts1/index.htm>
42. Уманский Я. С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – 1982.
43. Шольц Ф. (ред.). Электроаналитические методы: Теория и практика. – БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
44. Gosser D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. – New York : VCH, 1993. – Т. 43.

45. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Том 2. Учебник для вузов в 2-х томах. – М.: Высш.шк., 1996. -383 с.: ил.
46. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media //IEEE transactions on magnetics. – 1981. – Т. 17. – №. 2. – С. 1247-1248.
47. Кукло, Л. И.. Синтез двойных оксидов железа (III) и композитов на основе наночастиц магнетита и маггемита методами ионного и ионно-коллоидного наслаивания: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 — химия твердого тела/ Кукло Леонид Игоревич; М: СПбГУ. Хим. фак., – 2017. –120 С.
48. Moriguchi I. et al. Synthesis of ultrathin films of Prussian blue by successive ion adsorption technique //Chemistry letters. – 2002. – Т. 31. – №. 3. – С. 310-311.
49. Karyakin A. A., Karyakina E. E., Gorton L. On the mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at Prussian Blue modified electrodes //Electrochemistry Communications. – 1999. – Т. 1. – №. 2. – С. 78-82.