

Правительство Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(СПбГУ)

УДК 666-405.8; 544.653

Рег. № НИОКТР в ЦИТИС:

121061000160-2

№ PURE ID: 74883303



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе СПбГУ

С.В. Микушев

«10» октября 2021 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
«ПРОЕКТНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ»

Грант СПбГУ, ID: 74883303

Руководитель НИР

С.н.с. к.х.н.

20.10.2021 Арбенин А. Ю.

подпись, дата.

Санкт-Петербург 2021 г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР

С.н.с., к.х.н.

 20.10.2021 Арбенин А. Ю.

подпись, число (введение, заключение, раздел 1,3,5,7)

Исполнители:

Профессор, д.х.н

 20.10.21 Смирнов В. М.

подпись, число (раздел 6)

Доцент к.х.н.

 20.10.21 Земцова Е. Г.

подпись, число (раздел 5)

Инж.-иссл.

 20.10.21 Орехов Е.

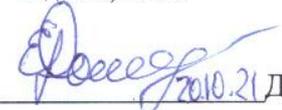
подпись, число (раздел 1,3,4,5)

Инж.-иссл.

 20.10.2021 Юрчук Д. В.

подпись, число (раздел 2)

Инж.-иссл.

 20.10.21 Данилов С. Е.

подпись, число (раздел 5)

Доцент, д.ф.-м.н.

 20.10.21 Панчук В. В.

подпись, число (раздел 7)

Инж.-иссл.

 20.10.21 Пономарева А. Н.

подпись, число (раздел 1)

Инж.-иссл.

 20.10.21 Петров А. А.

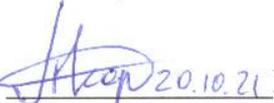
подпись, число (раздел 6,7)

Профессор, д.х.н.

 20.10.21 Кирсанов Д. О.

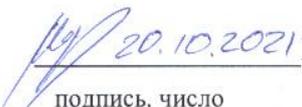
подпись, число (раздел 7)

Науч. сотр. , к.ф.-м.н.

 20.10.21 Корусенко П. М.

подпись, число (раздел 3)

Нормоконтроль

 20.10.2021 Морозов П. Е.

подпись, число

Реферат

Отчет 43 с., 7 ч., 30 рис., 3 табл., 24 источника

ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ,
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ,
ПОКРЫТИЯ, СТРУКТУРИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ, ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ.

Объект исследования и разработки - темплатный электрохимический синтез массивов микрочастиц металлов на поверхности токопроводной подложки перспективный для создания композитных материалов для сенсоров.

Цель работы – разработка научных основ темплатного электрохимического синтеза массивов микрочастиц металлов с применением темплатов в виде перфорированных пленок ксерогелей осажденных на токопроводные подложки перспективного для создания активных материалов для электрохимических сенсоров.

В ходе исследования были изучены закономерности получения перфорированных пленок используемых в качестве темплата для электрохимического синтеза микронных металлических частиц. Была экспериментально показана возможность данного синтеза. Была изучена структура получаемых композитов. Была проведена поверхностная модификация электроактивным соединением на основе кобаламина. Были зарегистрированы циклические вольтамперограммы серии электроактивных материалов с применением в качестве электродов разработанных материалов.

Область применения – данная разработка может применяться широко в области материаловедения для создания различных материалов с заданной структурой, разработанный подход к созданию активных материалов для сенсоров может применяться в аналитической химии.

Содержание

Введение	5
1. Разработка методики темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения dip coating с применением в качестве темплата микрокапель полимер	10
2. Разработка методики синтеза полимерных микросфер путем эмульсионной полимеризации полистирола	12
3. Разработка методики электрофоретического осаждения полимерных сфер на поверхность планарных токопроводных подложек с низкой степенью агрегации.	14
4. Разработка методики темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения dip coating с применением в качестве темплата микросфер полистирола	16
5. Разработка методики темплатного электрохимического синтеза массивов иммобилизованных микрочастиц металлов на поверхности подложки с применением в качестве темплата перфорированных пленок ксерогелей	17
6. Исследование возможности иммобилизации электрокаталитических соединений на поверхности микроэлектродов с целью изменения отклика разрабатываемых материалов на специфические для соединений аналиты.	23
7. Исследование возможности регистрации вольтамперометрических кривых при помощи разработанных электродов.....	26
Обобщение и оценка результатов исследований	32
Заключение.....	40
Список используемых источников.....	41

Введение

Оценка современного состояния решаемой научно-технической проблемы.

Формирование структур с заданной топологией является одним из важнейших направлений материаловедения последних десятилетий. При этом развитие получили как методы принудительной организации, такие как литография, требующиеся в подавляющем большинстве случаев для формирования структуры интегральных микросхем [1], так и методы самоорганизации, например, небезызвестные биомиметические покрытия, с так называемым эффектом лотоса [2]. Нелитографические методы имеют значительное преимущество в плане формирования структуры: не требуется проектировать и производить маски [3], что значительно упрощает процесс, так же создание топологии самоупорядочением [4],[5],[6] поверхностного слоя во многих случаях не подразумевает применения исключительно плоскопараллельных подложек, например, формирование массивов упорядоченных пор или вискеро́в на кремнии, алюминии и титане анодированием возможно на криволинейных поверхностях [7],[8],[9].

В данной работе была рассмотрена возможность проведения нелитографического темплатного электрохимического синтеза массивов металлических микрочастиц на поверхности токопроводной подложки: приведена топология получаемых темплатов и продуктов темплатного синтеза. Также было экспериментально показано, что возможно использование разработанного подхода для получения массивов не только металлических, но и оксидных структур, например, для получения битоактивных покрытий на основе массивов микрочастиц гидроксиапатита, также есть перспектива применения темплата не для осаждения, а для эрозии материала подложки. Таким образом, разрабатываемый подход весьма интересен для создания новых материалов и покрытий.

Материалы на основе массивов микрочастиц также проявили интересные с точки зрения электрохимии свойства: форма циклических вольтамперограмм отлична от классических, получаемых на массивных электродах [10] в силу смещения диффузионного режима работы электрода в область стационарности, что свойственно ультрамикроэлектродам [11]. Данное отличие в перспективе может послужить для создания методов количественного определения электроактивных соединений в смесях за счет разности форм кривых ЦВА.

Актуальность темы

Тематика темплатного синтеза весьма актуальна на данный момент, так как данный синтетический подход позволяет получать объекты являющиеся репликами темплатов без принудительного упорядочения структуры, что значительно упрощает процесс создания материалов. Особо следует отметить темплатный метод синтеза с применением эмульсионного полимеризата разработанный в рамках данного этапа проекта: не смотря на техническое сходство с известным методом, так называемой микросферной литографии [12],[13], получение неполных монослоев низкоагрегированных микросфер на поверхности подложек электрофоретическим осаждением имеет значительное отличие: возможность работать не только на планарных подложках, получать массивы микрочастиц, в перспективе формировать гексагональную структуру микронных и субмикронных объектов с заданным взаимодействием. Данное направление весьма актуально для создания различных материалов и микроустройств.

Исследования ультрамикроэлектродов были весьма актуальны в восьмидесятые годы прошлого века в силу активного развития данной области связанного с экспериментальным обнаружением возможности реализации стационарного режима диффузии и создания моделей его описывающей [14]. Также практическое удобство времянезависимого метода в условиях слабой развитости и малодоступности цифровой техники тех лет

подогревало интерес исследователей. Однако ультрамикроэлектроды не потеряли своей актуальности в силу возможности работы в высокоскоростных режимах недоступных для классических электродов, что при существующей элементной базе электроники позволяет реализовывать аналитические методы со скоростью регистрации информативной вольтамперограммы в доли секунды.

Также актуальным является аналитика сложных смесей, в которой весьма эффективным методом разделения вкладов является хемометрика [15]. В данном разрезе весьма актуальным является разработка аналитических методов близких по потенциалу электроактивных соединений базирующихся на применении микроэлектродных ансамблей чувствительных к коэффициенту диффузии аналитов, что в случае применения хемометрической обработки позволит проводить экспрессные анализы многокомпонентных систем.

Новизна темы

В представленной работе изложены экспериментальные данные по реализации темплатного электрохимического синтеза массивов микрочастиц металлов иммобилизованных на планарной подложке разделенных изолирующим слоем. Новизна с точки зрения материаловедения заключается в особом подходе многостадийного темплатирования: в одной из траекторий синтеза был применена следующая последовательность: электрофоретическое осаждение неполного монослоя полистирольных микросфер полученных эмульсионной полимеризацией на планарную подложку, осаждение золя оксида титана с последующим переводом в ксерогель, удаление первичного темплата (микросфер) приводящее к формированию вторичного – перфорированной пленки, темплатное электрохимическое осаждение. Данный подход обладает научной новизной, а также практической значимостью, так как полученные объекты обнаруживают возможность практического применения для создания

сенсоров. Также новизна подхода заключается в возможности регулирования плотности перфораций на поверхности за счет изменения концентрации суспензии полистирольного эмульсионного полимеризата.

Цели и задачи этапа

Цель работы – разработка научных основ темплатного электрохимического синтеза массивов микрочастиц металлов с применением темплатов в виде перфорированных пленок ксерогелей осажденных на токопроводные подложки перспективного для создания активных материалов для электрохимических сенсоров. Для ее достижения требуется решение следующих задач:

- Разработать методику темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения dip coating с применением в качестве темплата микрокапель полимера
- Разработать методику синтеза полимерных микросфер путем эмульсионной полимеризации полистирола
- Разработать методику электрофоретического осаждения полимерных сфер на поверхность планарных токопроводных подложек с низкой степенью агрегации.
- Разработать методику темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения dip coating с применением в качестве темплата микросфер полистирола
- Разработать методику темплатного электрохимического синтеза массивов иммобилизованных микрочастиц металлов на поверхности подложки с применением в качестве темплата перфорированных пленок ксерогелей

- Изучить возможность иммобилизации электрокаталитических соединений на поверхности микроэлектродов с целью изменения отклика разрабатываемых материалов на специфические для соединений аналиты.
- Изучить возможность регистрации вольтамперометрических кривых при помощи разработанных электродов.

Для получения пленок были применены следующие синтетические условия:

- Температура раствора 50°C;
- Скорость вытягивания 100 мм/мин;
- Шоковая сушка на плитке при 300°C.

После вытягивания на поверхности титановой подложки наблюдалось формирование тонкой пленки синтетического раствора, которая во влажной атмосфере преобразовывалась в гель. В образованном геле за счет снижения растворимости полиэтиленгликоля возникали микронные капли. После шоковой сушки и экстракции кипящей водой пленка преобразовывалась в текстурированный на микронном уровне ксерогель TiO_2 , являющийся репликой массива полимерных капель (Рисунок 1)

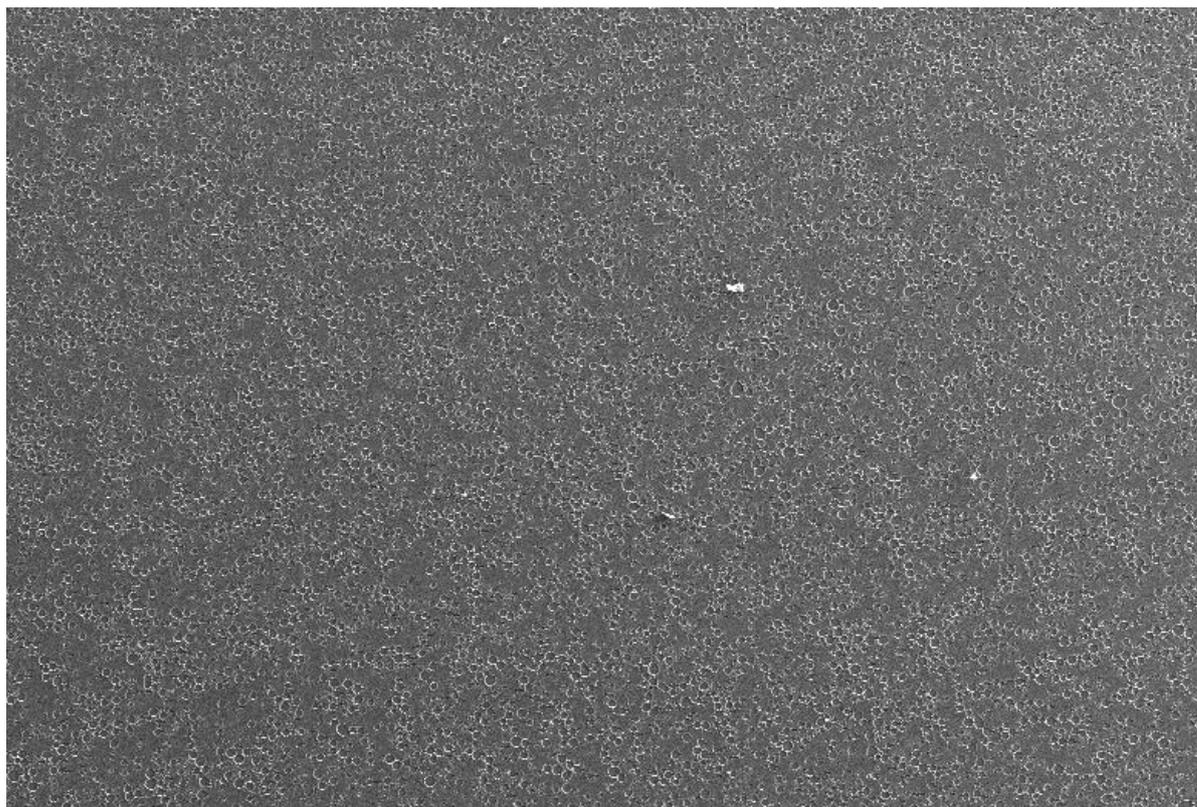


Рисунок 1. Электронная микрофотография пленки ксерогеля полученной темплатным методом.

Образующаяся структура представляет собой тонкую пленку ксерогеля оксида титана с микронными перфорациями, которые далее предполагается

использовать для темплатного электрохимического синтеза массивов микрочастиц металлов.

2. Разработка методики синтеза полимерных микросфер путем эмульсионной полимеризации полистирола

Вышеописанный метод темплатирования пленок ксерогеля весьма прост в реализации, однако сложен в контроле структуры в силу формирования текстуры темплата в ходе осаждения. На этот процесс, очевидно, будет влиять множество факторов, таких как температура воздуха в лаборатории и его скорость движения, влажность, высота бортика сосуда относительно зеркала золя и т.д. Для реализации более контролируемого синтеза было решено применить так называемый подход хардтемплатирования. В качестве темплата было решено использовать полимерные микросферы, для получения которых была разработана методика эмульсионной полимеризации.

На первом этапе был проведен синтез полистирола в водной эмульсии с гомогенной инициацией азобисизобутиронитрилом заранее введенным в стирол. Полученный полимеризат был исследован при помощи сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 2)

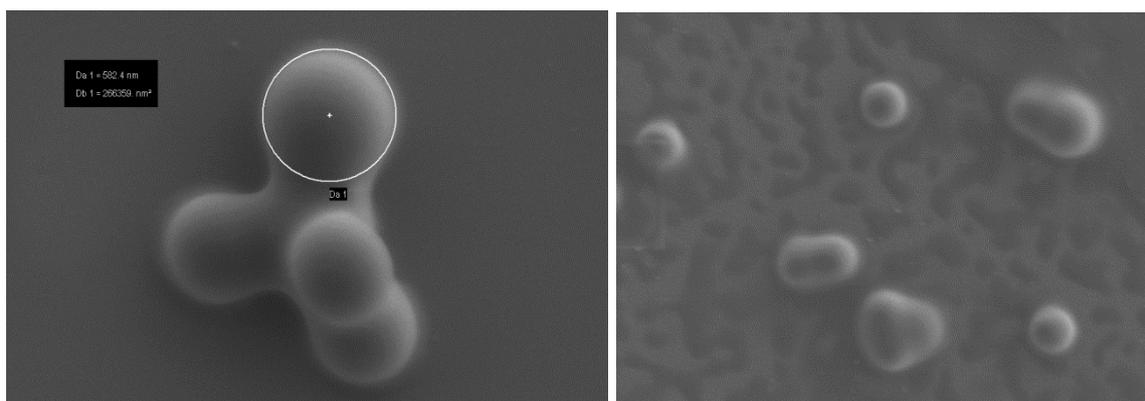


Рисунок 2. Эмульсионный полимеризат, полученный с применением гомогенной инициации.

Однако полученные частицы были агрегированы и далеко не монодисперсны. Для решения этой проблемы была изменена концепция

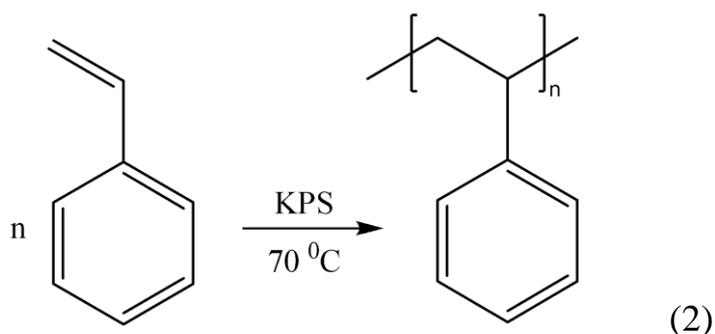
инициации: в водную эмульсию стирола вводился водорастворимый инициатор – персульфат калия, что приводило к реализации гетерогенной инициации.

Полимеризация стирола проводилась в двугорлой колбе с обратным холодильником и подключенной термопарой при 70 °С и перемешивании (400 об./мин). Исходная смесь предварительно барботировалась аргоном в течение 15 минут до загрузки инициатора и все время после.

Состав исходной смеси:

- 6 г стирола (C_8H_8);
- 50 г дистиллированной воды (H_2O);
- 0,01 г персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в качестве инициатора.

Реакция полимеризации шла 4 часа:



После завершения процесса полимеризации полученную эмульсию охлаждали до комнатной температуры и использовали для дальнейшей работы. Микроскопия выявила возможность получения микросфер близкого размера (Рисунок 3)

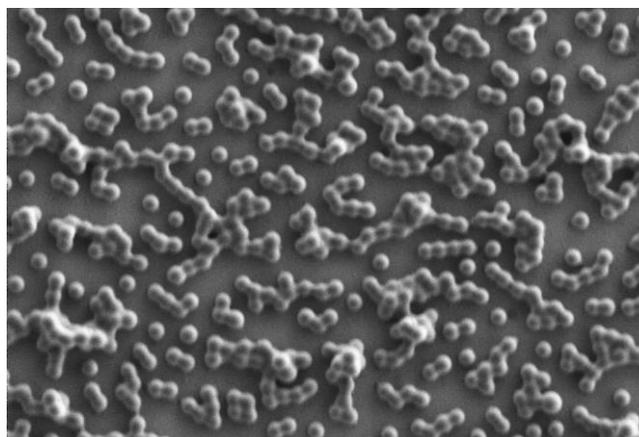


Рисунок 3. Микрофотография микросфер полистирола.

Высаженная методом dip coating на поверхность планарной подложки суспензия после осушки выявила зоны самоорганизации в гексагональную плотнейшую упаковку (Рисунок 4) характерную для данного объекта [16]

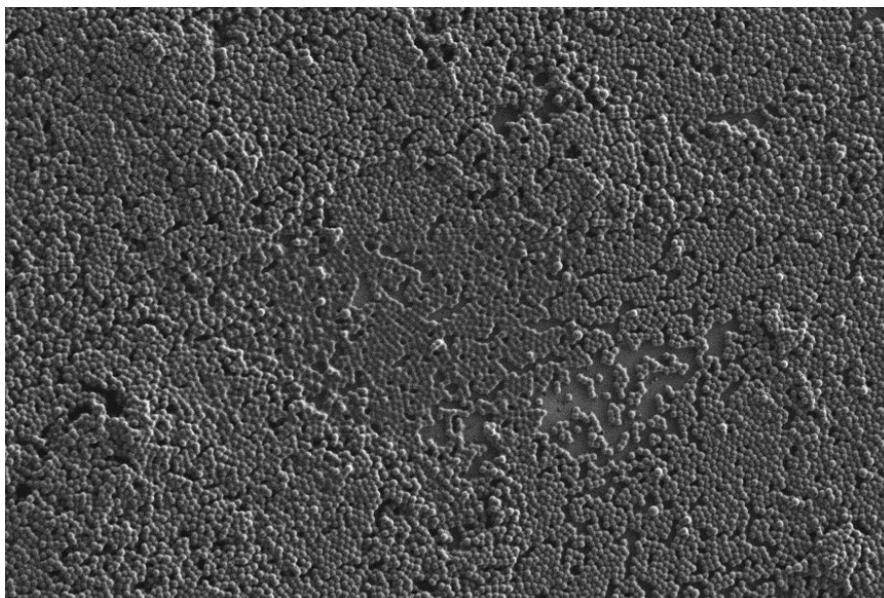


Рисунок 4. Самоорганизация эмульсионного полимеризата стирола на поверхности планарной подложки.

3. Разработка методики электрофоретического осаждения полимерных сфер на поверхность планарных токопроводящих подложек с низкой степенью агрегации.

В материаловедении весьма часто применяется темплатирование полимерными сферами аналогичными, полученным нами, что связано с их возможностью упаковки в коллоидный кристалл [17]. В нашем же случае данное свойство не только не пригодно для получения требуемых объектов, но и вредно, так как способно оказать негативное влияние в силу агрегации частиц.

Для создания темплата с равномерным распределением частиц на поверхности подложки было решено применить электрофоретическое осаждение, которое в отличие от классических методов нанесения, таких как dip coating, drop casting, spin coating, spray coating, может в теории позволить избежать коалесценции частиц.

Для электрофоретического осаждения полистирольных (ПС) микросфер из эмульсии были подготовлены пластинки из полированного кремния размером $2 \times 1 \text{ см}^2$. На кремний предварительно с помощью магнетронного напылителя Quorum 150T Plus был нанесен слой хрома толщиной 200 нм для улучшения проводимости подложки. Из исходной эмульсии (содержание ПС 0.12 г/мл) отбирались аликвоты 30, 20, 15 и 5 мкл и из них в колбах на 200 мл были приготовлены растворы 18 мкг/мл, 12 мкг/мл, 9 мкг/мл и 3 мкг/мл соответственно. Электрофоретическое анодное осаждение проводилось при комнатной температуре с использованием источника питания постоянного тока Б5-50 при напряжении 60 В в течение 30 секунд (Рисунок 5). В качестве катода использовалась платиновая проволока. Расстояние между электродами было зафиксировано и равно 1 см.

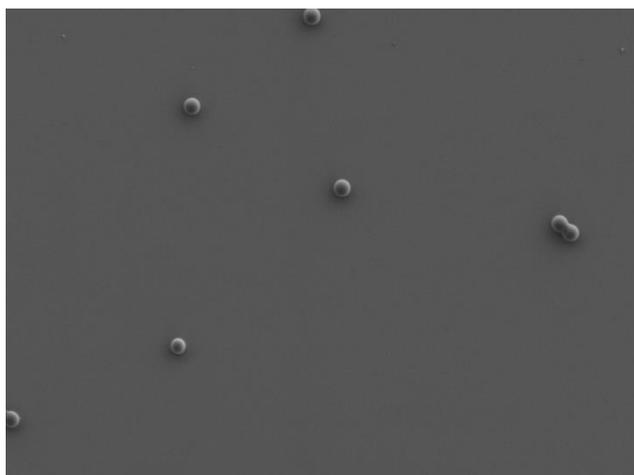


Рисунок 5. Электронная микрофотография поверхности подложки после электрофоретического осаждения микросфер.

В результате серии экспериментов было качественно показано, что при идентичных условиях осаждения меняя концентрацию суспензии можно управлять плотностью частиц на поверхности подложки (Табл. 1)

Таблица 1. Взаимоудаление частиц при ЭФО

Концентрация, мкг/мл	18	12	9	3
Взаимоудаление, мкм	3	7	10	25

4. Разработка методики темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения dip coating с применением в качестве темплата микросфер полистирола

Нанесение покрытия производилось на подложку с нанесенными микросферами полистирола методом dip-coating на приборе KSV NIMA dip-coating single small.

Для получения пленок были применены следующие синтетические условия:

- Температура раствора 25°C;
- Скорость вытягивания 100 мм/мин;
- Сушка на плитке при 200°C – 10 с.

Далее кремниевые подложки обрабатывались в ацетоне под ультразвуком в течение 10 минут для удаления из покрытия полистирольных сфер. После экстракции полимера в пленке диоксида титана образовывались икроперфорации (Рисунок 6).

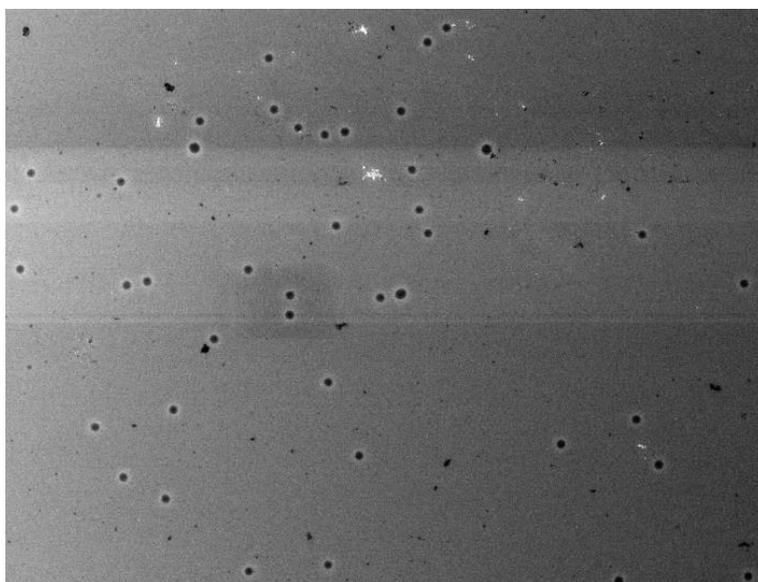


Рисунок 6. Микрофотография распределения перфораций образца, полученного темплатированием при помощи суспензии концентрацией 18 мкг/мл

При этом получение образца с перфорированной пленкой на основе темплата, осажденного из суспензии с меньшей концентрацией, закономерно показало увеличение взаимоудаления перфораций (Рисунок 7)

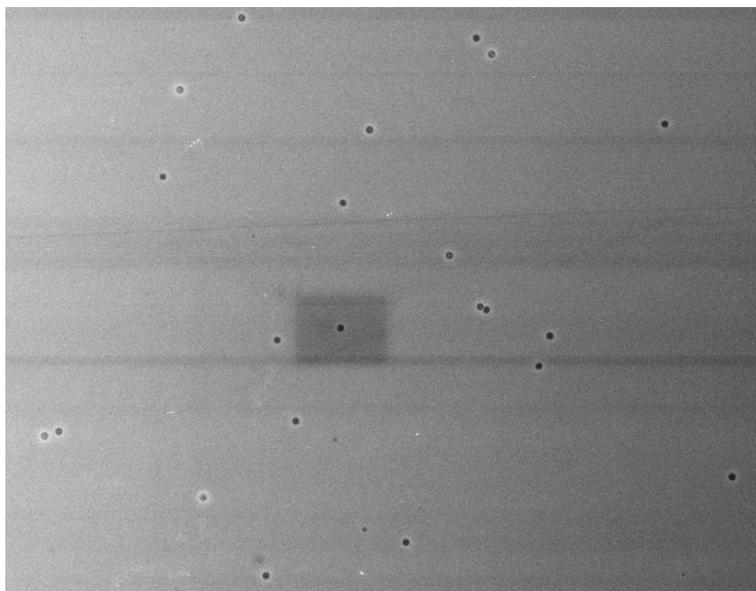


Рисунок 7. Микрофотография распределения перфораций образца, полученного темплатированием при помощи суспензии концентрацией 12 мкг/мл

В результате проведенных экспериментов была установлена возможность получения перфорированных пленок ксерогеля оксида титана с применением в качестве темплата электрофоретически осажденных микросфер. При этом показано, что плотность перфораций может варьироваться изменением концентрации исходной суспензии полимерных микросфер.

5. Разработка методики темплатного электрохимического синтеза массивов иммобилизованных микрочастиц металлов на поверхности подложки с применением в качестве темплата перфорированных пленок ксерогеля

Электрохимическое осаждение металлов в поры подобных темплатов является сложной задачей за счет диффузионных затруднений, поляризации темплатов и т.д. Во избежание этого применяется импульсное осаждение [18].

В рамках данной работы так же был применен данный подход: для электрохимического осаждения серебра был приготовлен раствор следующего состава:

- 3,15 г нитрата серебра (AgNO_3);
- 11 г сульфосалициловой кислоты ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$). Применяется в качестве поверхностно-активного вещества и комплексообразователя;
- гидрат аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) для поддержания $\text{pH}=9$.

Полученный раствор доводился до метки деионизованной водой в мерной колбе на 100 мл. Электрохимическое осаждение серебра производилось методом электрохимического темплатного синтеза на приборе потенциостат-гальваностат Ellins P-45X с использованием серебряного анода. Осаждение проводилось в полипропиленовой ячейке с перемешиванием при помощи магнитной мешалки. В качестве рабочего электрода выступал образец титана, покрытый текстурированным диоксидом титана.

Для осаждения серебра из раствора производилось 1000 циклов при следующей последовательности импульсов и пауз (Табл. 2)

Таблица 2. Режим Э/Х осаждения серебра

E, В	-1	0,3	2	0
τ , мс	5	10	6	5

Реакция на катоде: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0$

Реакция на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

В результате серии экспериментов было выяснено, что данная методика пригодна как для осаждения в перфорации полученные софттемплатированием с применением полиэтиленгликоля (Рисунок 8), так и

полученные хардтемплатированием с применением полистирольных микросфер (Рисунок 9).

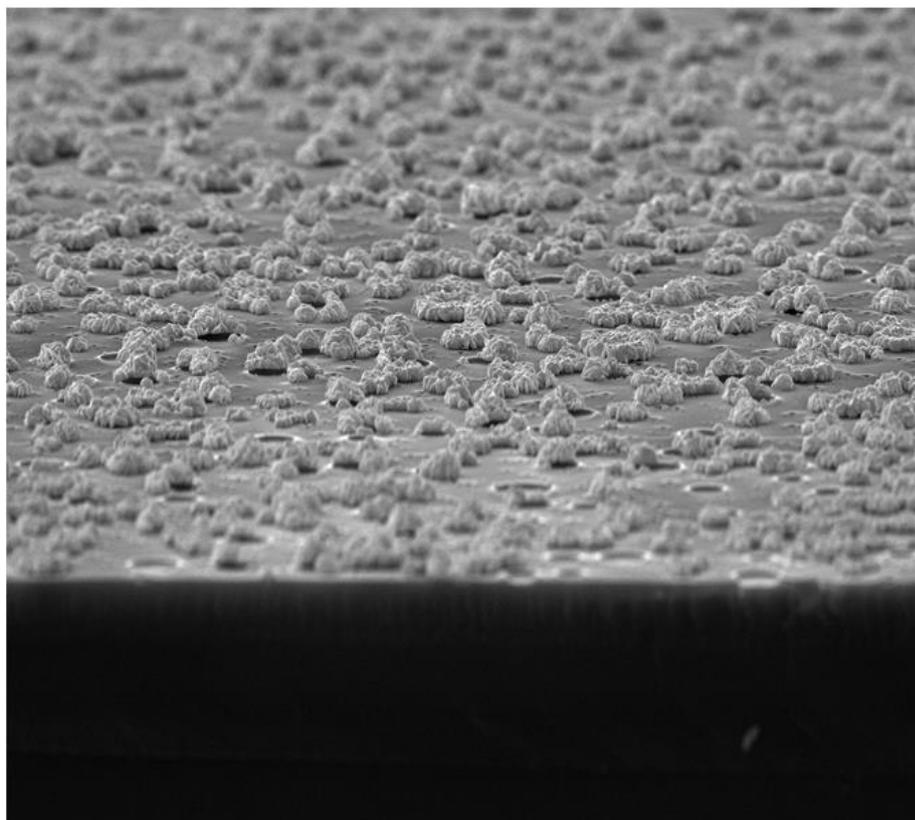


Рисунок 8. Электронная микрофотография электрохимически осажденного серебра в перфорации полученные софттемплатированием с применением полиэтиленгликоля.

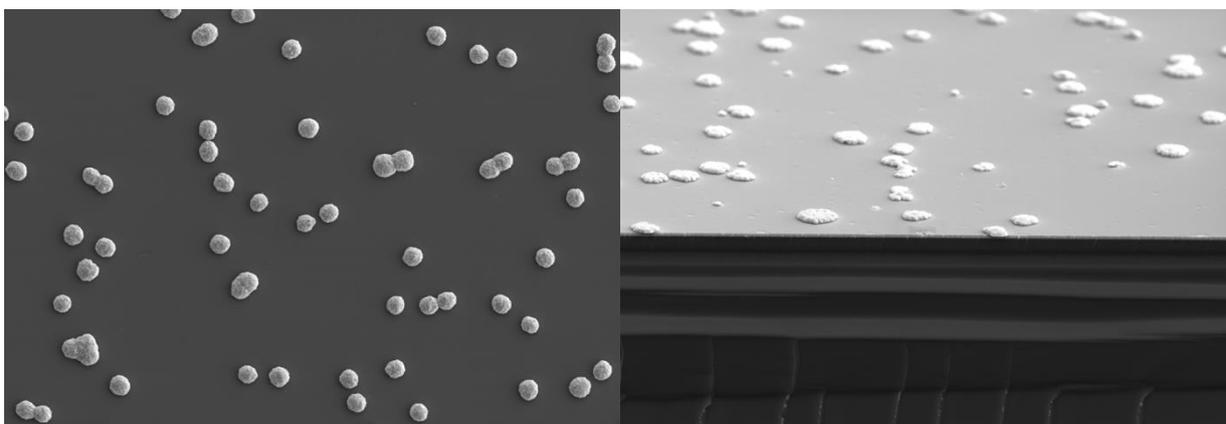


Рисунок 9. Электронная микрофотография электрохимически осажденного серебра в перфорации полученные хардтемплатированием с применением полистирольных микросфер.

Построение элементных карт поверхности подтвердило получение электрохимического депозита серебра, повторяющего геометрию темплата (Рисунок 10).

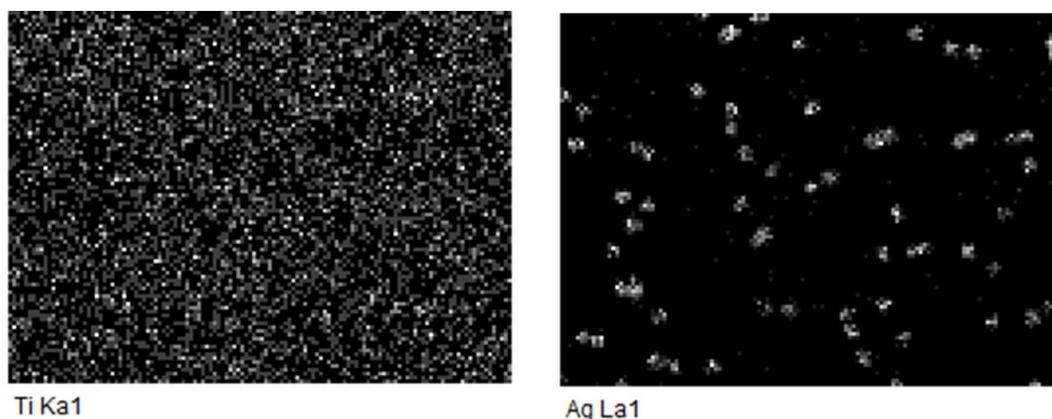


Рисунок 10. Элементные карты поверхности образца с перфорациями полученными хардтемплатированием после осаждения серебра.

Таким образом следует заключить, что в рамках данного проекта был разработан подход к получению массивов металлических частиц иммобилизованных на токопроводной подложке разделенных нетокопроводным слоем, который базируется на применении темплатов, полученных электрофоретическим осаждением полимерных микросфер (Рисунок 11).

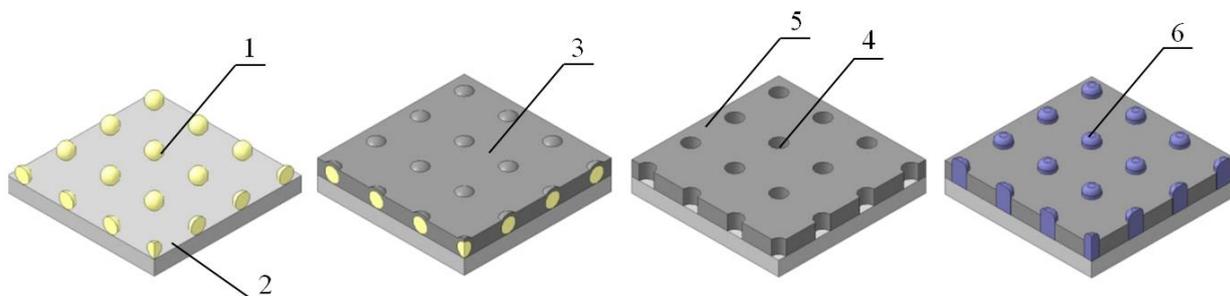


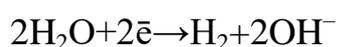
Рисунок 11. Блок-схема получения образца с полусферическими микрочастицами серебра. 1 – микросферы ПС, 2 – подложка из кремния со слоем хрома, 3 - гель TiO_2 , 4 - перфорации, 5 – ксерогель TiO_2 , 6 - микрочастицы серебра

Также выработанный подход к импульсному осаждению был опробован на другой системе: при помощи аналогичной описанной в разделе 1 методике, но при повышенной температуре шоковой сушки, которая позволяет получить перфорации с полностью сколовшимся со дна мениском ксерогеля, которые также обладают расходящимися от краев трещинами. После осаждения серебра по методике, описанной в текущем разделе, были получены образцы, использованные для темплатного электрохимического синтеза. Однако в данном случае проводилось осаждение не металла, а керамики, что значительно расширяет спектр применений метода в материаловедении.

Микрочастицы гидроксиапатита были методом электрохимического темплатного синтеза. Для синтеза был приготовлен раствор состава: 1.18 г нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0.411 г дигидроортофосфата калия KH_2PO_4 на 100 мл воды из расчета соотношения гидроксиапатита $\text{Ca/P} = 1.67$. Импульсное осаждение проводилось в следующем режиме: 12В – 3мс, -2В – 2 мс, релаксация (0В) – 85 мс. При этом протекают следующие процессы:

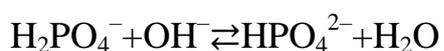
На катоде:

1) электрохимическое разложение воды



в прикатодной области:

2) реакция гидроксид-ионов с дигидрофосфат-ионами



3) далее гидроксид-ионы реагируют с гидрофосфат-ионами с образованием ортофосфатионов

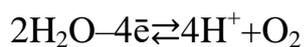


4) В итоге происходит образование гидроксиапатита, являющегося нерастворимой солью, поэтому реакция необратима



На аноде:

5) электрохимическое разложение воды



Полученные образцы были исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа с приставкой для микрозондового анализа (Рисунок 12).

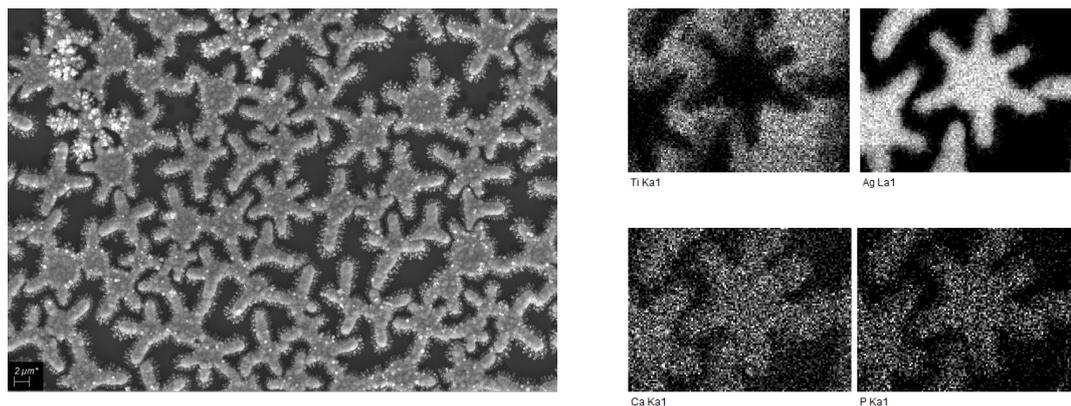


Рисунок 12. Электронная микрофотография и элементные карты образца после темплатного электрохимического осаждения гидроксиапатита

Распределение элементов явно указывает на повторение депозитом текстуры темплата.

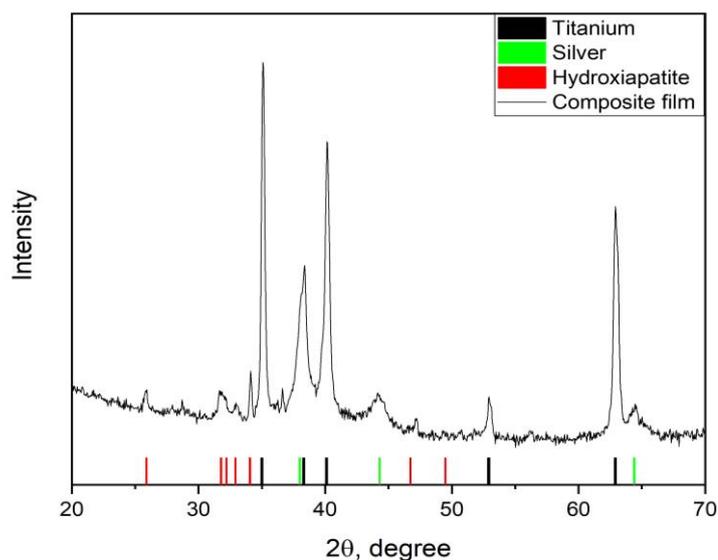


Рисунок 13. Дифрактограмма композита (Ti/ TiO₂ / Ag / Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂).

Рентгенофазовый анализ указывает на получение фазы гидроксиапатита (Рисунок 13). Таким образом было экспериментально показано, что темплатный электрохимический метод синтеза пригоден не только для осаждения микрочастиц металлов, но и микрочастиц керамики.

6. Исследование возможности иммобилизации электрокаталитических соединений на поверхности микроэлектродов с целью изменения отклика разрабатываемых материалов на специфические для соединений аналиты.

Для проведения исследования возможности иммобилизации электрокаталитических соединений на поверхности электродов был проведен синтез массива микрочастиц золота при помощи сульфитного электролита (Таблица 3).

Таблица 3. Режим осаждения золота

Компонент/условия	Концентрация (г/л)/значение
Na ₂ SO ₃	30
Na ₂ SO ₄	30
ЭДТА	20
pH	9
t, °C	40
U, В (τ _d , с / τ _r , с)	3 (10/85)

Полученные таким образом частицы были распределены по поверхности образца (Рисунок 14) в соответствии с текстурой исходного темплата и состояли из золота (Рисунок 15). Далее на поверхность золота был из воды хемосорбирован цистамин – известное соединение, применяемое для прививки органических соединений к поверхности золота [19]. Далее через классический линкер – гексаметилендиизоцианат [20] – к якорным аминогруппам из раствора ДМФА был привит цианокобаламин [21].

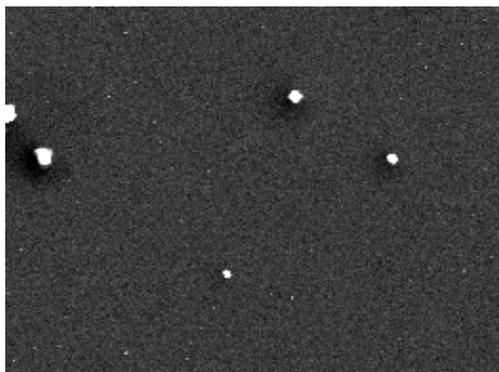


Рисунок 14. Микрофотография микрочастиц золота

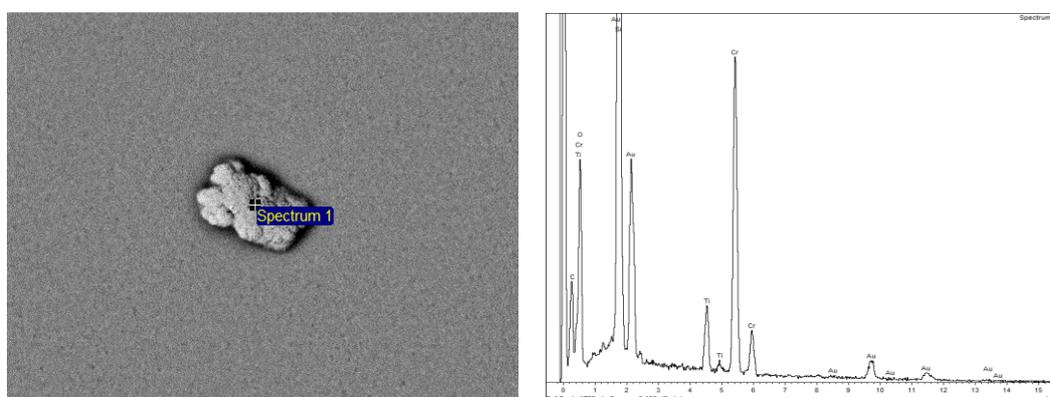


Рисунок 15. Определение состава осажденной частицы при помощи EDS.

Данный материал был исследован на применимость в качестве рабочего электрода для определения цистеина: электрохимическая ячейка была составлена из хлорид-серебряного электрода сравнения, а также вспомогательного и рабочего электродов, изготовленных из платины. В качестве детектирующего метода использовалась циклическая вольтамперометрия. Электролит для измерений представлял собой 1М раствор фосфатного буфера (pH=6.5). В ячейку добавлялся цистеин в концентрациях 0.0091М, 0.0174М и 0.0251М. Добавление в систему цистеина приводит к исчезновению восстановительных пиков цианокобаламина и развитию окислительного пика в районе 0.7 В, что говорит о том, что цианокобаламин участвует в процессе окисления цистеина, принимая его

электрон и передавая поверхности электрода. Это способствует также и исчезновению катодной пары пиков (Рисунок 16).

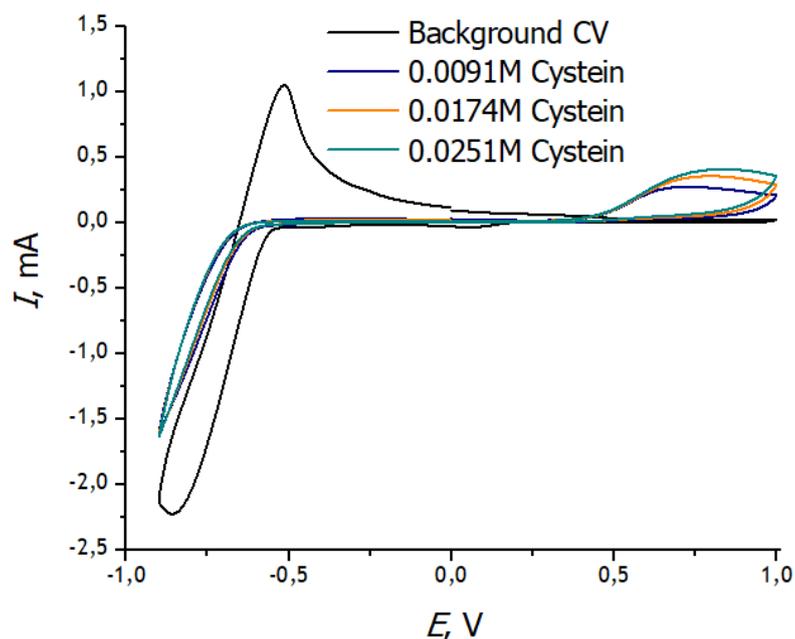


Рисунок 16 Циклические вольтамперограммы при различном содержании цистеина

Была также построена зависимость величины тока пика в районе 0.7 В от концентрации цистеина, демонстрирующая характер степенной с показателем 0.4 (Рисунок 17)

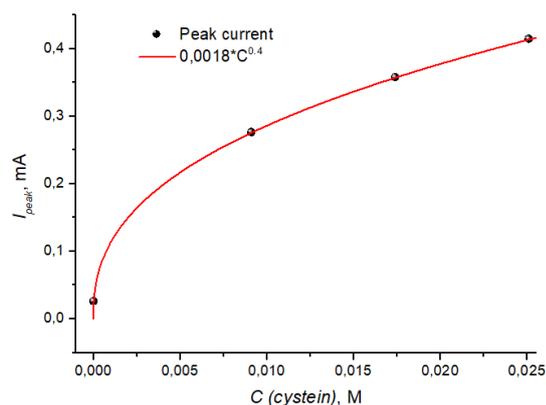


Рисунок 17. Зависимость предельного тока от концентрации цистеина.

Таким образом, данные электроды пригодны для определения цистеина.

7. Исследование возможности регистрации вольтамперометрических кривых при помощи разработанных электродов

На полученном по методике, описанной в разделе 6, электроде без прививки электрокаталитических соединений и на планарном золотом электроде были зарегистрированы циклические вольтамперограммы 0,01М паранитрофенола в фосфатном буфере рН=5,5 (Рисунок 18)

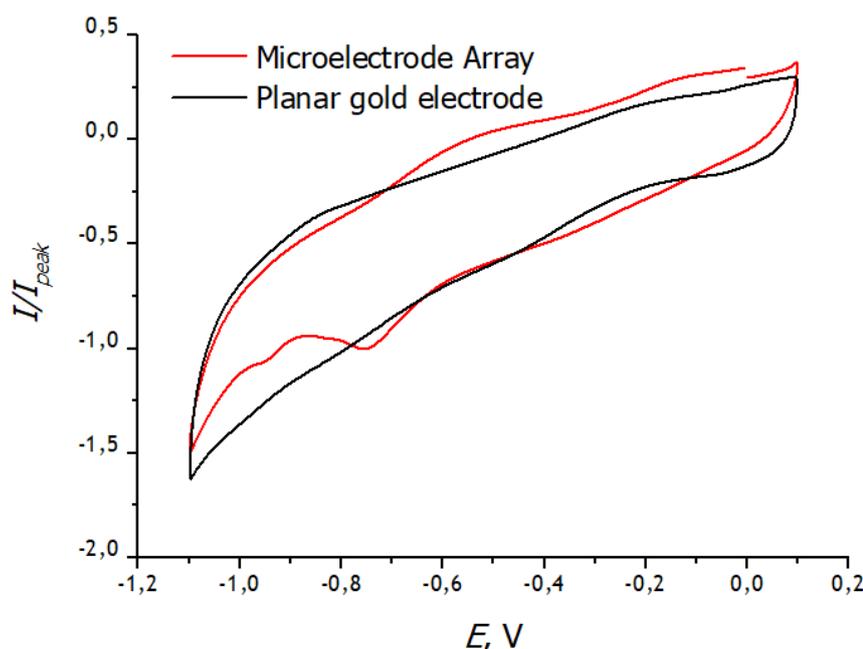


Рисунок 18. Циклические вольтамперограммы паранитрофенола

Как можно видеть на рисунке присутствуют пики, соответствующие аналиту, при этом на ЦВА планарного электрода они слабо различимы, что может быть связано с емкостью электрода, скрывающей соответствующие пики.

Далее на образце с микрочастицами серебра взаиморасстоянием ~ 25 мкм были зарегистрированы циклические вольтамперограммы цистеина концентрацией 10^{-6} М в фосфатном буфере рН=6 (Рисунок 19), выявившие отклик на аналит, при этом данные электроды не обладали высокой ёмкостью, что характерно для микроэлектродов в целом. Весьма интересная ситуация наблюдалась для скорости развертки 1 В/с: кривая сильно

искажилась, в ней стала угадываться нарушенная сигмоида, что свидетельствует о смещении в стационарный режим диффузии (Рисунок 20).

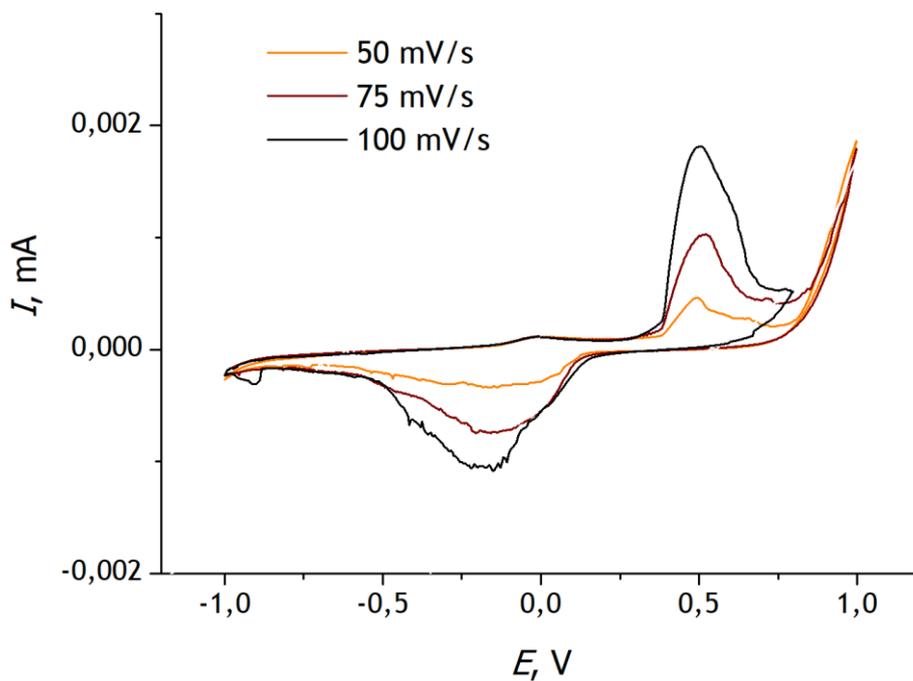


Рисунок 19. ЦВА цистеина при скоростях 50, 75 и 100 мВ/с

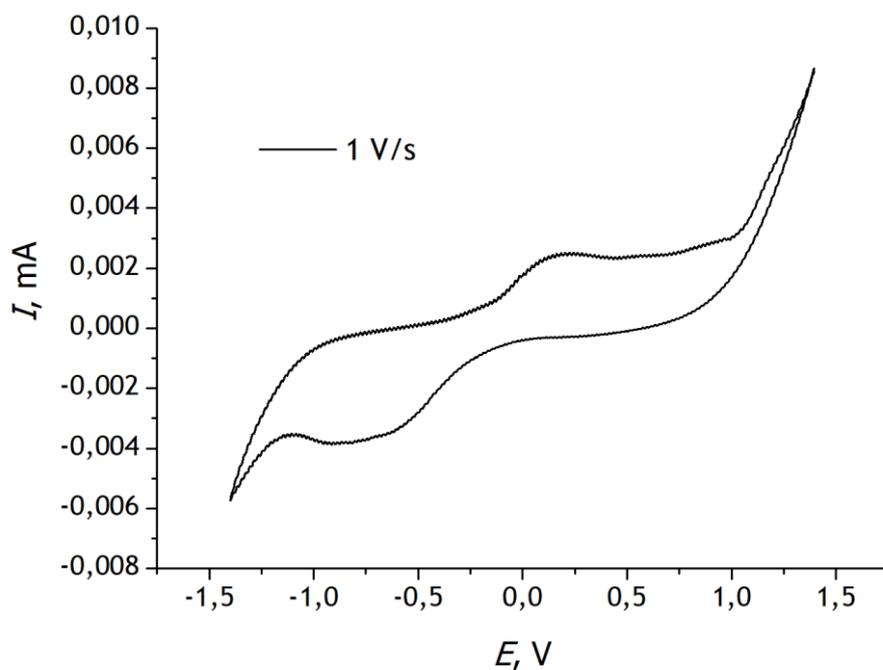


Рисунок 20. ЦВА цистеина при скорости развертки 1000 мВ/с

Таким образом, данные электроды не только пригодны для обнаружения цистеина, но и обладают теоретической возможностью перехода к стационарному режиму.

Также в ходе исследований было выдвинуто предположение о возможности регистрации ЦВА на массивах перфораций, которые за счет открытия микронных участков поверхности уже являются своеобразными ультрамикроэлектродами. По аналогии с методикой из раздела 3 на позолоченный кремний был осажден массив микросфер, по методике из раздела 4 была получена соответствующая перфорированная пленка (Рисунок 21).

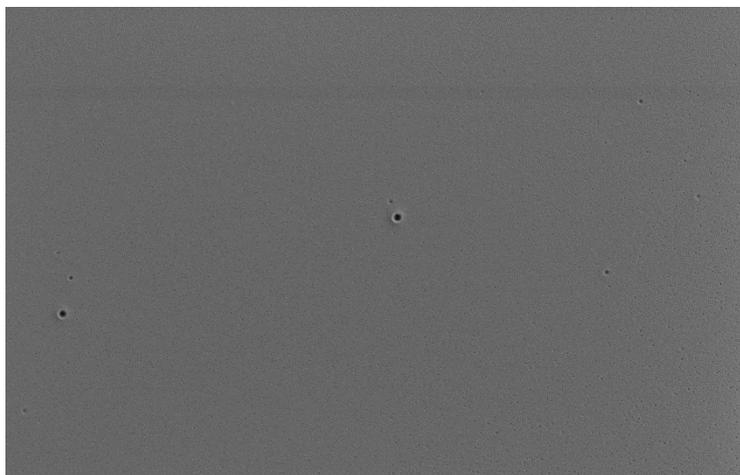


Рисунок 21. Электронная микрофотография перфорированной пленки ксерогеля на золотом слое подложки.

Предварительно было проведено моделирование электрохимических процессов на отдельных электродах в рамках ячеек Вороного определенного радиуса, что производилось при помощи программного пакета COMSOL® Multiphysics. Геометрия эксперимента была избрана аксиально симметричная двухмерная, поскольку такой вариант расчетов занимает меньшее время. Форма электрода аппроксимировалась цилиндрическим углублением радиуса 0.25 мкм и глубины 0.2 мкм, что соответствует данным СЭМ-изображений, на дне которого находится поверхность электродной реакции. Модель геометрического описания приведена на (Рисунок 22). Моделирование

производилось для системы гексацианоферрат (II/III) калия, описываемой равновесной кинетикой с равновесным потенциалом 0.225 В относительно ХСЭ.



Рисунок 22. Геометрическая схема углубленных ультрамикроэлектродов.

В качестве граничного условия потока было определено равенство нулю градиента концентрации

Поток:

$$J = -D * \nabla C \quad \text{Формула 1}$$

Граничное условие отсутствия потока:

$$\nabla C(z, r) = 0 \quad \text{Формула 2}$$

Граничное условие электродной реакции (уравнение Батлера-Фольмера):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k * (C_{red} * e^{\frac{\alpha F \eta}{RT}} - C_{ox} e^{-\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}}) \quad \text{Формула 3}$$

В результате были получены теоретические циклические вольтамперограммы ансамбля погруженных микроэлектродов (Рисунок 23),

форма которых (приближение к сигмоидальной форме по мере увеличения скорости развертки) свидетельствует о существенном влиянии перекрывания диффузионных слоев на характер протекания электродного процесса, и, следовательно, указывает на возможность использования электродов указанной геометрии для анализа веществ с различным коэффициентом диффузии и близким окислительно-восстановительным потенциалом.

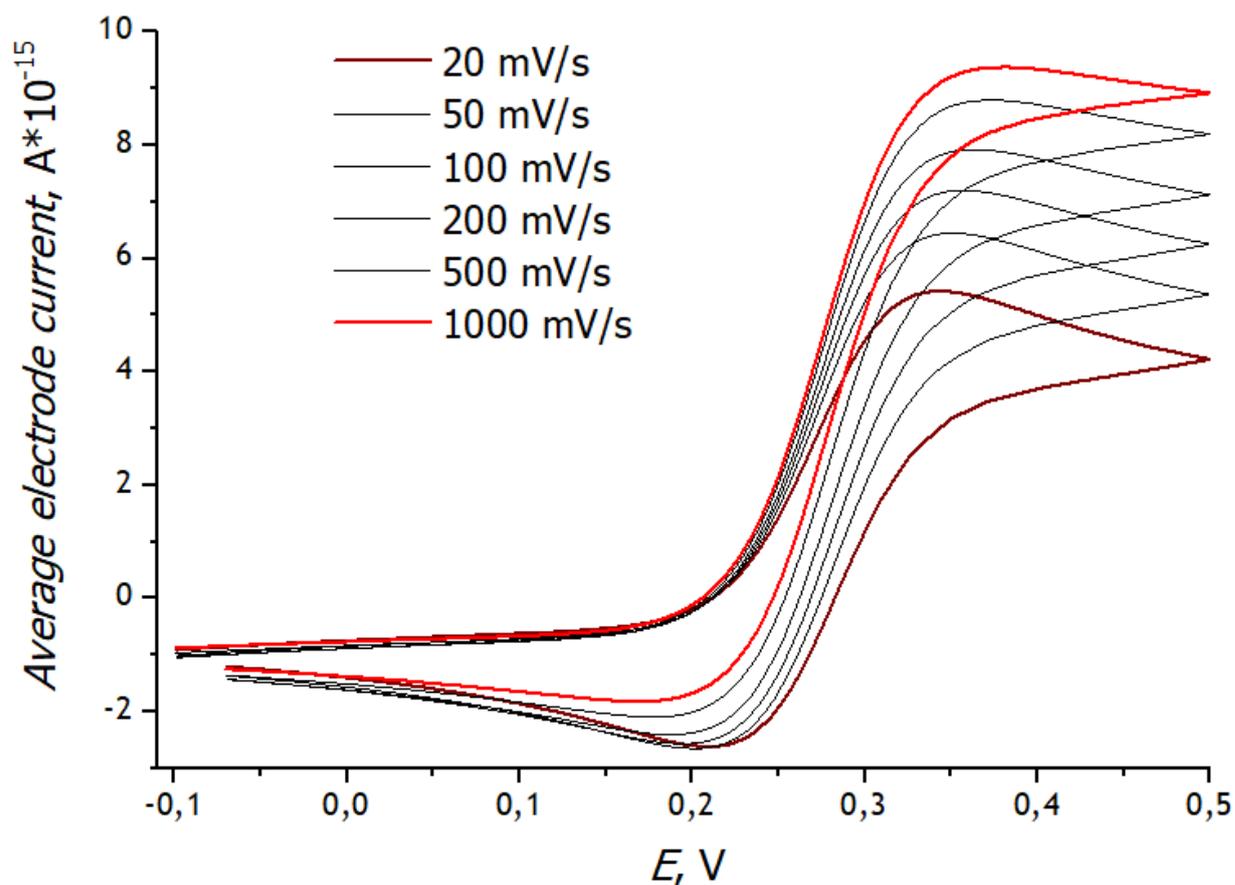


Рисунок 23. Теоретические ЦВА микроэлектродного ансамбля, полученного методом темплатного синтеза

Экспериментальные данные (Рисунок 24), полученные для ансамбля микроэлектродов, полученного темплатным методом, не дают однозначной информации о справедливости модели применительно к системе, полученной на практике, поскольку наблюдаются существенные отклонения, связанные с протеканием побочных процессов, таких как зарядка двойного электрического слоя в порах ксерогеля.

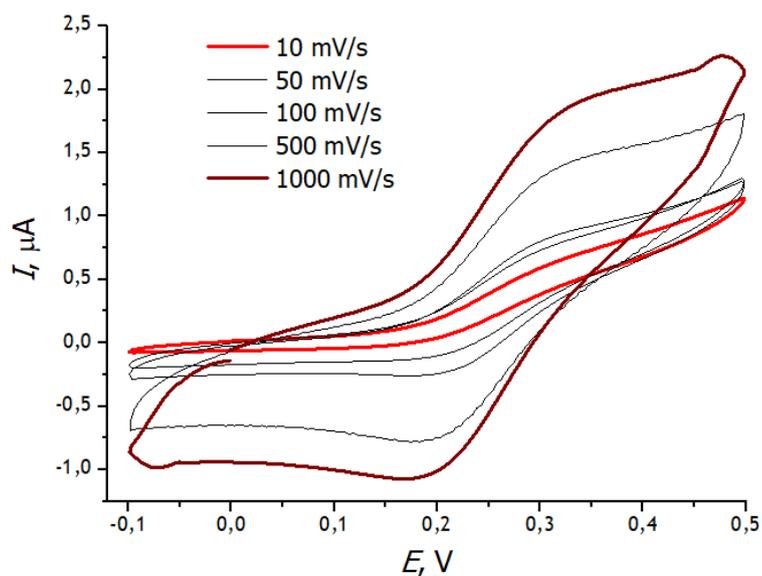


Рисунок 24. Экспериментальные ЦВА микроэлектродного ансамбля, полученного методом темплатного синтеза

Для проверки гипотезы влияния пористой структуры ксерогеля на форму вольтамперограмм были получены массивы углубленных ультрамикроэлектродов при помощи безмасочной фотолитографии на кремнии покрытом слоем золота (Рисунок 25)

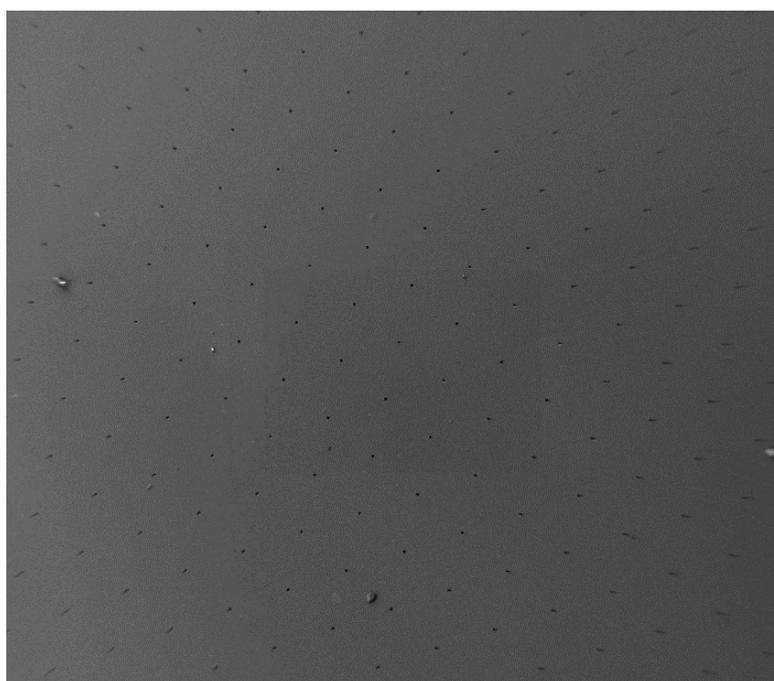


Рисунок 25. Электронная микрофотография литографических углубленных ультрамикроэлектродов.

На полученном электроде с взаимоудалением ультрамикроэлектродов 20 мкм были зарегистрированы вольтамперограммы 10^{-4} М ферроценметанола в фосфатном буфере рН=6 (Рисунок 26).

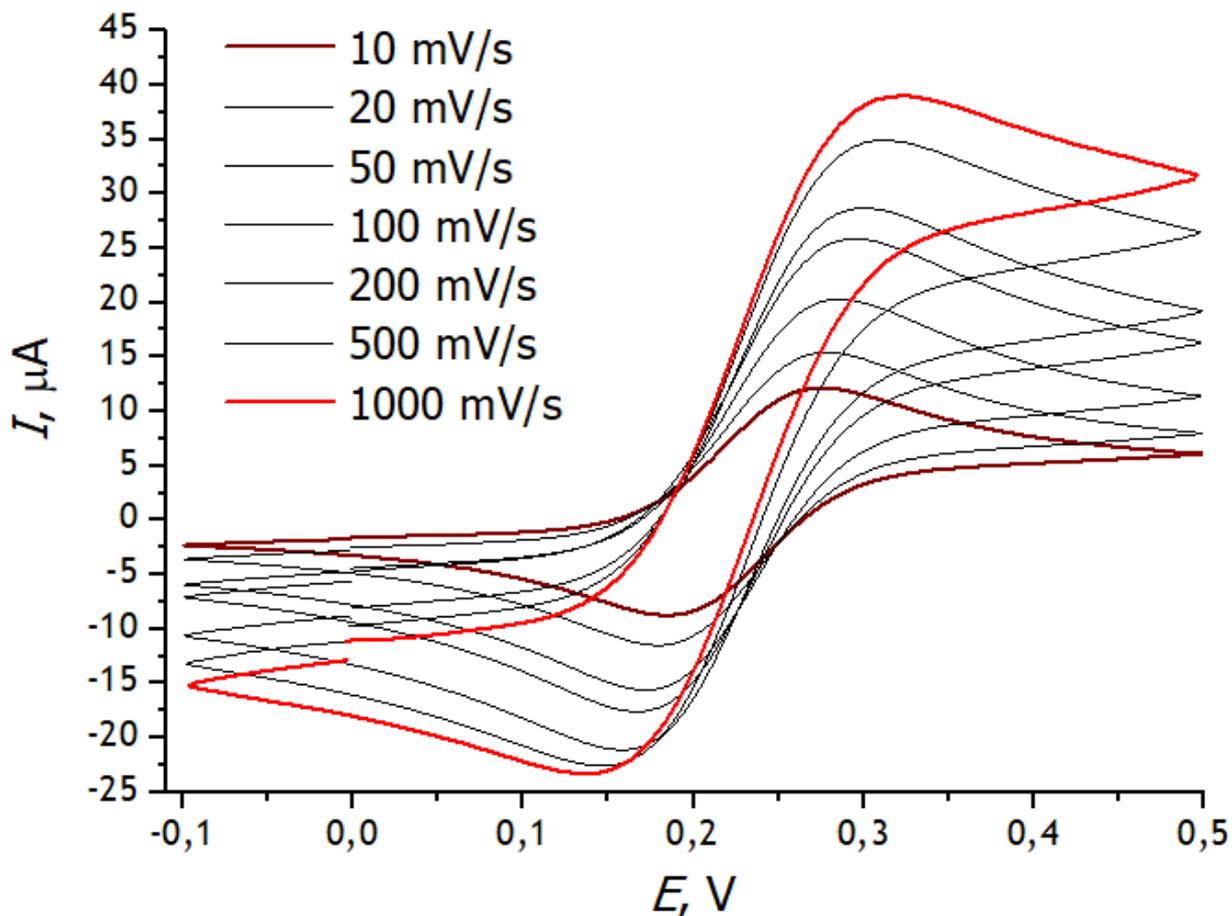


Рисунок 26. Экспериментальные вольтамперные кривые ферроценметанола на микроэлектродном ансамбле с межэлектродным расстоянием 20 мкм при различных скоростях развертки.

Для сравнения также приведем на одном графике вольтамперные кривые для скорости развертки 100 мВ/с, полученные в результате расчетов и эксперимента (Рисунок 27). Таким образом, следует заключить, что углубленные ультрамикроэлектродные массивы, разделенные беспористой матрицей более пригодны для электрохимического анализа в силу меньших искажений и удовлетворительной прогнозируемостью поведения.

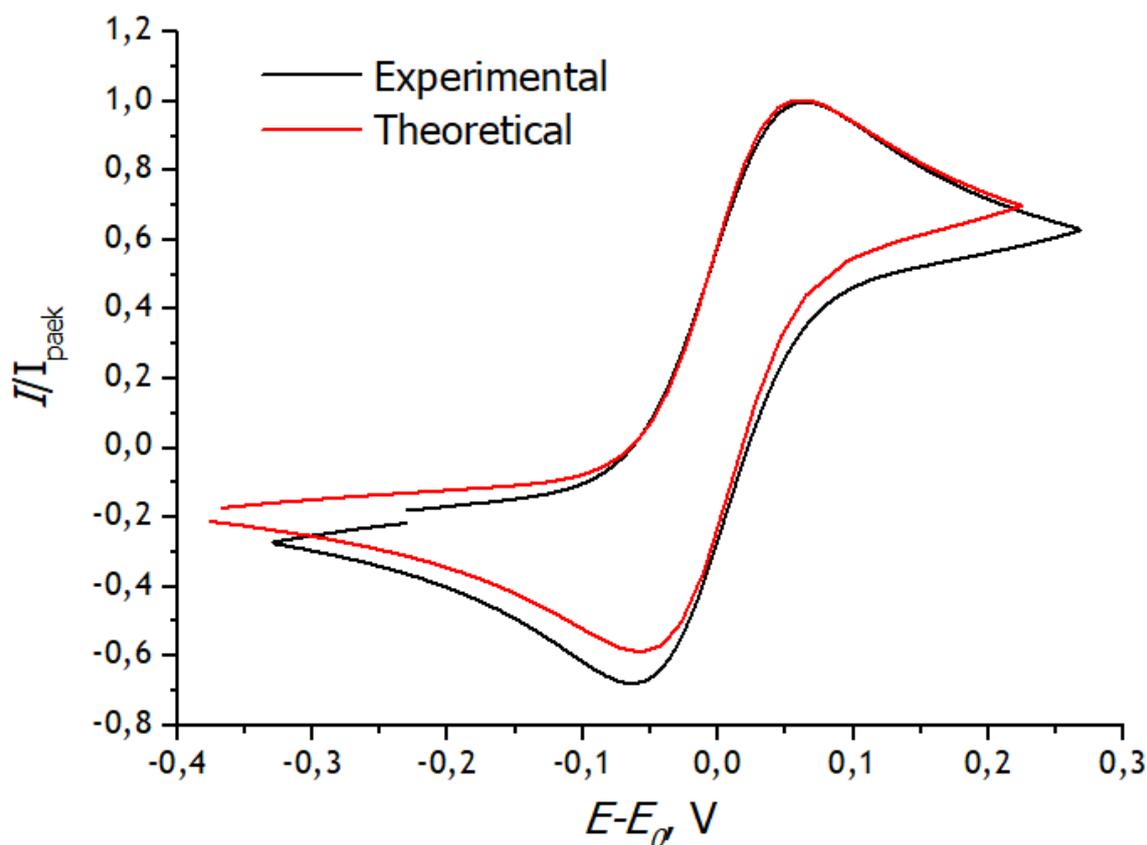


Рисунок 27. Вольтамперные кривые для сравнения теории и эксперимента

Таким образом разработанные электроды, получаемые нанесением перфорированных пленок на токопроводные подложки могут эффективно применяться для создания электрохимических сенсоров, однако методика их получения должна быть модифицирована в сторону снижения пористости ксерогеля.

С партнерами нашей научной группы из ГГУ имени Франциска Скорины были проведены работы по получению низкопористых материалов на основе ксерогелей полученных гидролизом алкоксидов металлов. Применительно к используемому для получения пленки ксерогелю было проведено дополнительное исследование, направленное на оценку эффективности снижения пористости за счет термической обработки: исходный золь, используемый для нанесения пленок был гидролизован добавлением воды при перемешивании. Затем золь был высушен при

температуре 105°C , очищен от органических компонентов экстракцией в кипящей воде. Часть полученного ксерогеля была прокалена на воздухе в течение 3 ч при 700°C . Далее были построены изотермы адсорбции по азоту.

Для исходного ксерогеля изотерма имела следующую форму (Рисунок 28)

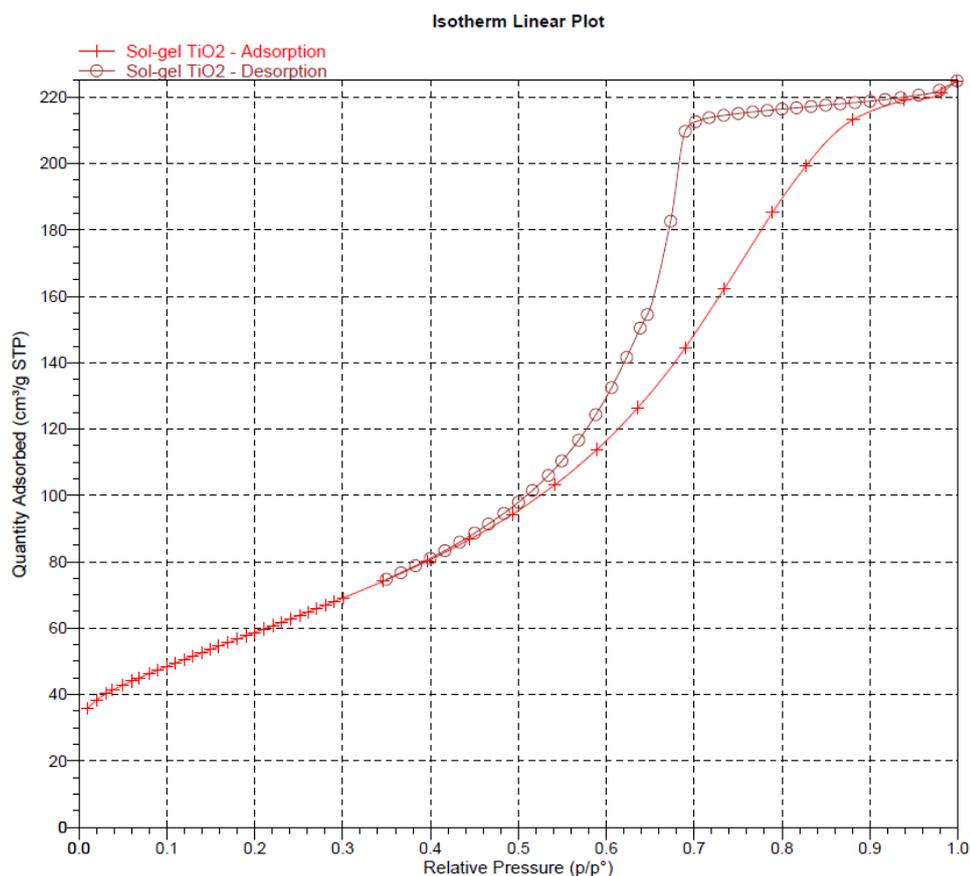


Рисунок 28. Изотерма адсорбции исходного ксерогеля.

Обсчет изотермы по БЭТ [22] в диапазоне относительных давлений 0,05-0,025 по 20 точкам позволил определить величину удельной поверхности, которая составила $216 \text{ м}^2/\text{г}$. Поскольку полученная изотерма обладает выраженной петлёй гистерезиса, дополнительно было охарактеризовано распределение пор по размерам по методу Баррета-Джойнера-Халенды [23] с использованием статистической кривой толщины адсорбционного слоя Харкинса-Юры для оксидных поверхностей.

Дифференциальная кривая распределения пор по объёмам представлена на (Рисунок 29).

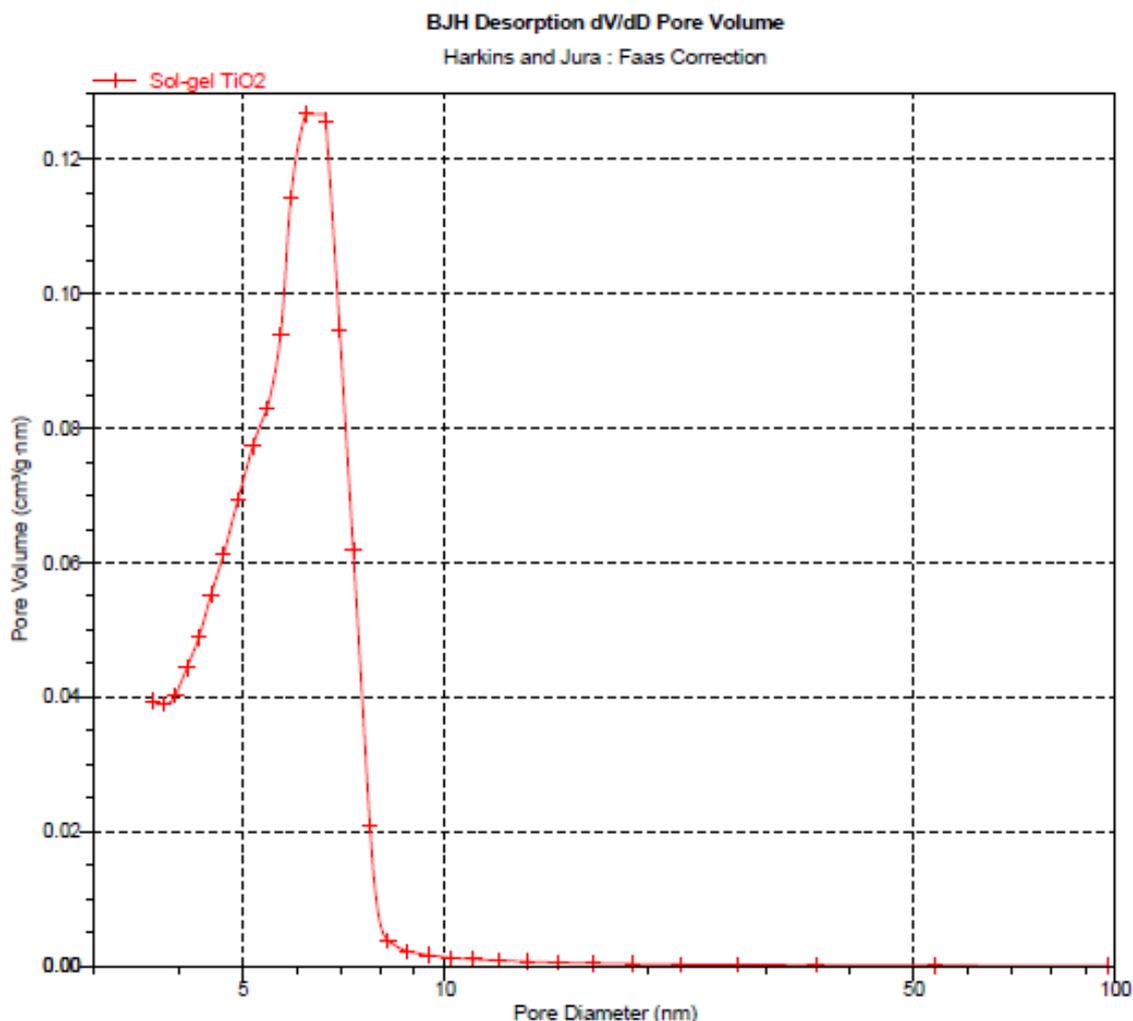


Рисунок 29. Распределение пор по размерам для исходного ксерогеля.

Согласно методическим рекомендациям ИЮПАК зарегистрированная петля гистерезиса соответствует типу H2(b), что свидетельствует о наличии в образце сложной системы взаимоблокирующих пор с широким распределением размеров горлышек пор, что, в целом, характерно для аэрогелей и 3D-сеток частиц, соосаждаемых при синерезисе гелей. Общий объём доступных для адсорбции азота пор (менее 300 нм шириной/диаметром) определён по методу Гурвича и составляет 0,348 см³/г.

При регистрации изотермы адсорбции по азоту прокаленного ксерогеля величина адсорбата была неопределима количественно, что указывает на снижение удельной поверхности. В следствии малой удельной поверхности образца геля после отжига при 700°C для определения значения удельной поверхности было проведено дополнительное измерение с использованием криптона в качестве адсорбата [24], измерение проводилось при температуре жидкого азота (77 К) (Рисунок 30).

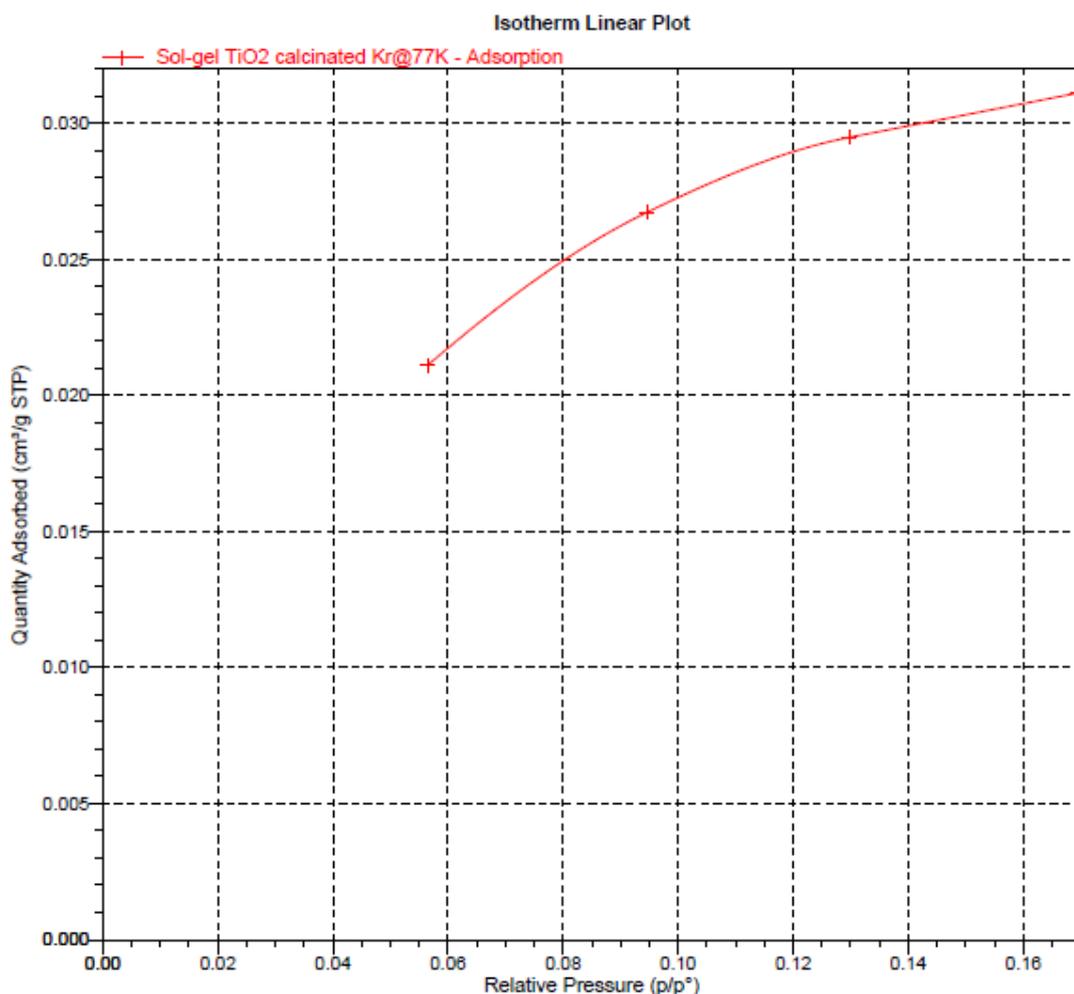


Рисунок 30. Изотерма адсорбции прокаленного ксерогеля.

Расчёт удельной поверхности проводился по методу БЭТ по 5 точкам в диапазоне удельных давлений 0,05-0,15. Удельная поверхность по методу БЭТ составила 0,168 м²/г

Колоссальное снижение удельной поверхности при термической обработке ксерогеля указывает на возможность создания беспористых перфорированных слоев для создания массивов углубленных ультрамикроэлектродов для электрохимических сенсоров.

Обобщение и оценка результатов исследований

В результате проведения исследования достигнуты следующие результаты:

1. Разработана методика темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения *dip coating* с применением в качестве темплата микрокапель полимера
2. Разработана методика синтеза полимерных микросфер путем эмульсионной полимеризации полистирола
3. Разработана методика электрофоретического осаждения полимерных сфер на поверхность планарных токопроводных подложек с низкой степенью агрегации.
4. Разработана методика темплатного синтеза перфорированных пленок ксерогелей на поверхности токопроводных подложек золь-гель методом по технологии нанесения *dip coating* с применением в качестве темплата микросфер полистирола
5. Разработан метод темплатного электрохимического синтеза массивов иммобилизованных микрочастиц металлов на поверхности подложки с применением в качестве темплата перфорированных пленок ксерогелей
6. Изучена возможность иммобилизации электрокаталитических соединений на поверхности микроэлектродов с целью изменения отклика разрабатываемых материалов на специфические для соединений аналиты.
7. Изучена возможность регистрации вольтамперометрических кривых при помощи разработанных электродов для растворов гексацианоферрата калия, аминокислот, содержащих сульфогидрильную группу, паранитрофенола

Цели и задачи, поставленные в проекте, на данном этапе работы решены в полной мере.

Разработанные подходы дадут весомый вклад в материаловедение в части темплатного электрохимического синтеза, синтеза массивов

микрочастиц металлов, микрочастиц керамики, а также темплатного синтеза перфорированных пленок. Полученные результаты могут быть применены для создания электрохимических ультрамикроэлектродных сенсоров.

Заключение

В результате проведенного исследования были разработаны методики получения: массивов электрофоретически осажденных микросфер полистирола полученных эмульсионной полимеризацией, перфорированных пленок ксерогелей, массивов микрочастиц металлов и керамики, что является ценной информации для препаративной химии и материаловедения. Также изучено электрохимическое поведение разработанных материалов, являющихся по сути массивами ультрамикроэлектродов: зарегистрирован ряд циклических вольтамперограмм, указывающих на возможность создания электрохимических сенсоров на их основе. Помимо этого проведено теоретическое и практическое исследование возможности применения материалов на основе перфорированных пленок получаемых разработанным темплатным методом синтеза на поверхности токопроводных подложек для создания массивов углублённых ультрамикроэлектродов перспективных для электрохимического анализа.

Достигнутые результаты лягут в основу исследований запланированных на следующий этап данного проекта, в рамках которого будет исследована возможность разработки количественных методов электрохимического анализа с применением разработанных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Fritze, M., Burns, J., Wyatt, P. W., Chen, C. K., Gouker, P., Chen, C. L., ... Liu, H. Y. (2000). Sub-100 nm silicon on insulator complimentary metal–oxide semiconductor transistors by deep ultraviolet optical lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(6), 2886.
- 2 Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Licciulli, A., & Munafò, P. (2012). Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO₂-based coatings on travertine. *Journal of Cultural Heritage*, 13(2), 204–209.
- 3 Jung, W., Jang, S., Cho, S., Jeon, H., & Jung, H. (2020). Recent Progress in Simple and Cost-Effective Top-Down Lithography for ≈ 10 nm Scale Nanopatterns: From Edge Lithography to Secondary Sputtering Lithography. *Advanced Materials*, 32(35).
4. Yuliarto, B., Zhou, H., Yamada, T., Honma, I., & Asai, K. (2004). Synthesis of a Surface Photovoltage Sensor Using Self-Ordered Tin-Modified MCM-41 Films: Enhanced NO₂ Gas Sensing. *ChemPhysChem*, 5(2), 261–265.
5. Su, B., Lu, X., & Lu, Q. (2008). Oriented SBA-15-Type Silica Films on Polyimide Films with Laser-Induced Periodic Microgrooves. *Langmuir*, 24(17), 9695–9699
6. Gu, Z.-Z., Wang, D., & Möhwald, H. (2007). Self-assembly of microspheres at the air/water/air interface into free-standing colloidal crystal films. *Soft Matter*, 3(1), 68–70.
- 7 Wang, M.-F., Raghunathan, N., & Ziaie, B. (2007). A Nonlithographic Top-Down Electrochemical Approach for Creating Hierarchical (Micro–Nano) Superhydrophobic Silicon Surfaces. *Langmuir*, 23(5), 2300–2303.
- 8 Włodarski, M., Putkonen, M., & Norek, M. (2020). Infrared absorption study of zn–s hybrid and zns ultrathin films deposited on porous aao ceramic support. *Coatings*, 10(5), 459..
- 9 Seçkin, E., & Ürgen, M. (2021). A kinetic model for determining morphology transitions and growth kinetics of titania nanotubes during anodization of titanium in ethylene glycol based electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 409, 126840.
- 10 Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702.
- 11 Cassidy, J., Ghoroghchian, J., Sarfarazi, F., Smith, J. J., & Pons, S. (1986). Simulation of edge effects in electroanalytical experiments by orthogonal collocation—VI. Cyclic voltammetry at ultramicroelectrode ensembles. *Electrochimica Acta*, 31(6), 629–636.

-
- 12 Xu, M., Lu, N., Xu, H., Qi, D., Wang, Y., & Chi, L. (2009). Fabrication of Functional Silver Nanobowl Arrays via Sphere Lithography. *Langmuir*, 25(19), 11216–11220
- 13 Панфилова Екатерина Вадимовна, Нгуен Тхи Хонг Хань, Дюбанов Владислав Алексеевич РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО МОНОСЛОЯ ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОСФЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ // Инженерный журнал: наука и инновации. 2020. №10 (106).
- 14 Reller, H., Kirowa-Eisner, E., & Gileadi, E. (1984). Ensembles of microelectrodes: Digital simulation by the two-dimensional expanding grid method. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 161(2), 247–268.
- 15 Martynko, E., Oleneva, E., Andreev, E., Savinov, S., Solovieva, S., Protoshchak, V., ... Kirsanov, D. (2020). Non-invasive prostate cancer screening using chemometric processing of macro and trace element concentration profiles in urine. *Microchemical Journal*, 159, 105464.
- 16 Alessandri, I., & Depero, L. E. (2008). Laser-induced modification of polymeric beads coated with gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 19(30), 305301
- 17 Shinde, S. S., & Park, S. (2015). Oriented colloidal-crystal thin films of polystyrene spheres via spin coating. *Journal of Semiconductors*, 36(2), 023001.
- 18 Kim, K., Kim, M., & Cho, S. M. (2006). Pulsed electrodeposition of palladium nanowire arrays using AAO template. *Materials Chemistry and Physics*, 96(2-3), 278–282..
- 19 Katz, E., Schlereth, D. D., & Schmidt, H.-L. (1994). Electrochemical study of pyrroloquinoline quinone covalently immobilized as a monolayer onto a cystamine-modified gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 367(1-2), 59–70.
- 20 Schlereth, D. D., & Schmidt, H.-L. (1995). Spectroelectrochemical detection of phenothiazine and phenoxazine derivatives covalently bound to self-assembled cystamine monolayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 380(1-2), 117–125.
- 21 Gryko, D., Wierzba, A. J., & Hassan, S. (2018). Synthetic approaches toward vitamin B12 conjugates. *Asian Journal of Organic Chemistry*.
- 22 Naderi, M. (2015). Surface Area. *Progress in Filtration and Separation*, 585–608.
- 23 Su, F., Zeng, J., Bao, X., Yu, Y., Lee, J. Y., & Zhao, X. S. (2005). Preparation and Characterization of Highly Ordered Graphitic Mesoporous Carbon as a Pt Catalyst Support for Direct Methanol Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, 17(15), 3960–3967.

24 Rosenberg, A. J. (1956). Rapid, precise measurements of krypton adsorption and the surface area of coarse particles¹. *Journal of the American Chemical Society*, 78(13), 2929-2934.