

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ**

**Жолудов Юрій Тимофійович**

УДК 535.379: 543.426: 539.216.2



**ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ**  
**МОДИФІКОВАНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОДІВ**

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів та систем

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Харківському національному університеті радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор

**Рожницький Микола Миколайович**

Харківський національний університет радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України, професор кафедри біомедичної інженерії.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор **Лепіх Ярослав Ілліч**, Одеський національний університет ім. І.І. Мечнікова Міністерства освіти і науки України, завідувач науково-дослідної лабораторії електронних, іонних і молекулярних процесів у напівпровідниках;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Сорокін Олександр Васильович**, Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, заступник директора з наукової роботи;

доктор фізико-математичних наук, професор **Погорєлов Станіслав Вікторович**, Національний фармацевтичний університет Міністерства охорони здоров'я України, професор кафедри освітніх та інформаційних технологій.

Захист відбудеться «11» травня 2021 р. о 13:00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.64.052.04 при Харківському національному університеті радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, пр. Науки, 14.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Харківського національного університету радіоелектроніки за адресою: 61166, м. Харків, пр. Науки, 14 і на сайті спеціалізованої вченої ради Д.64.052.04 за посиланням: <https://nure.ua/branch/d-64-052-04>.

Автореферат розісланий «\_\_\_\_\_» квітня 2021 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради



С. М. Одаренко  
(ініціали, прізвище)

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Люмінесцентні та електрохімічні методи аналізу займають провідну роль у медичних, лабораторних та клінічних дослідженнях. Сукупність таких факторів, як легкість автоматизації, простота методик, низька собівартість, високі метрологічні показники обумовлюють пріоритет під час обрання того чи іншого аналітичного методу. Серед люмінесцентних методів дослідження набув поширення метод хемілюмінесцентного аналізу, що зумовлено його високою чутливістю. Оскільки аналітичним сигналом є світло, що виникає під час хімічної реакції за участю речовини, що досліджується (аналіта), то можливе детектування відгуку системи на рівні одиниць фотонів за секунду. До недоліків методу належить неможливість керування аналітичною реакцією, а саме, після додання реагентів, відразу виникаюча хімічна реакція йде некеровано, тому реагенти додаються безпосередньо в детекторну зону, що ускладнює конструкцію апарату. Залежно від цього електрохімічні методи, насамперед, вольтамперометричні, дозволяють проводити аналіз за програмою, що повністю визначається експериментатором. Це забезпечує можливість повторювати експеримент та отримувати відтворювані результати. Досягнення у мініатюризації електродних систем та керуючої електроніки дозволяють розробляти на базі цього методу дуже малорозмірні аналітичні пристрої, до рівня лабораторії на чіпі. Недоліком електрохімічного методу аналізу є низька порівняно з хемілюмінесцентним методом межа детектування. Поєднати переваги обох зазначених методів та значною мірою позбутися їхніх недоліків дозволяє метод електрохемілюмінесцентного (ЕХЛ) аналізу. Сутність даного методу полягає в генерації світла під час хімічної реакції між частками, що утворюються в електродних редокс процесах під час проведення електролізу розчину. Таким чином, аналітична реакція має місце тільки тоді, коли буде подано збуджуючий електричний сигнал. Відсутність спонтанної ЕХЛ, різна природа збуджуючого (електричного) та аналітичного (оптичного) сигналів усуває наявність фонових шумів у аналітичному сигналі та дозволяє отримати низьку межу детектування на рівні  $10^{-10}$  M і менше. При цьому проблема методологічної складності ЕХЛ аналізу вирішується на сучасному рівні шляхом автоматизації процесу дослідження, та компенсується значно кращою чутливістю, селективністю, більш низькою межею визначення речовин, що досягаються в аналізі.

У галузі електрохімічної та ЕХЛ аналітики розвивається тенденція до іммобілізації функціональних структур та речовин на електроди для створення ефективних сенсорів. Іммобілізація здійснюється методом адсорбції з розчину на пористі матриці, що нанесені на електроди, включення в полімерні плівки, хімічне зв'язування тощо. Оскільки переважна більшість ефективних електрохемілюмінофорів є водонерозчинними, то реалізація можливості нанесення на електроди плівок з такими люмінофорами надасть суттєвий поштовх у розвитку ЕХЛ аналізу, зокрема підвищенню його селективності та достовірності за рахунок використання люмінесцентних матеріалів з різними електрохімічними та люмінесцентними властивостями.

Дослідження тонких органічних плівок на поверхні електродів є актуальним як для розробки та оптимізації параметрів пристроїв, призначених для хімічного аналізу рідких середовищ – сенсорів, так і для фундаментального розуміння фізико-хімічних процесів, що в них протікають. В останньому випадку роль плівок на поверхні електродів зводиться до створення умов для протікання селективної аналітичної реакції з максимально високим виходом аналітичного сигналу. Для цього, як правило, необхідно забезпечити потрібну структуру модифікаційного покриття, впровадити в його склад функціональні елементи (молекули), які безпосередньо беруть участь в аналітичній реакції. Метод ЕХЛ дозволяє

отримати цінну інформацію про механізми і кінетику редокс процесів, що протікають в структурі модифікованого електрода сенсора.

Таким чином, *залишається невирішеною проблема* узагальнення та систематизації механізмів і характеристик ЕХЛ процесів на електродах, модифікованих різними функціональними покриттями, що важливо для створення нових типів вимірювальних елементів для якісного та кількісного аналізу складу рідин на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції – ЕХЛ сенсорів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження та розробки цієї роботи проводились в рамках: а) проектів Українського науково-технологічного центру №4495 «New biophotonic method and nanostructure sensor instrument for diagnostics of tuberculosis active form» та №5067 «Development of novel nanophotonic technologies and devices for detection of dangerous and toxic organic substances in surrounding water objects»; б) держбюджетних НДР №255-1 «Нова концепція та спосіб побудови конструкції системи високої чутливості для контролю та діагностики біооб'єктів» (№ ДР 0011U002954), №324-1 «Концепція «донор-акцепторної взаємодії» у розробці оптичного сенсора для визначення вибухонебезпечних нітроароматичних сполук» (№ ДР 0118U002063); в) НДР для молодих науковців №314-1 «Аналітична система для електрохемілюмінесцентного визначення потужних окисників у водних середовищах» (№ ДР 0116U006901); г) двосторонніх українсько-китайських НДР № М/109-2019 та № М/97-2020 «Нові технології електрохемілюмінесцентного виявлення біологічно важливих флуоресцентних амінів без використання міток» (0119U102307 та 0120U104160); д) двосторонньої українсько-німецької НДР № ІВ-034 «Дослідження та розробка електродів, модифікованих вуглецевими нанотрубками для (біо)аналітичних застосувань за допомогою високошвидкісної електрохімії»; є) індивідуального гранту ДААД А/14/02402 «Synthesis of semiconductor nanocrystals using liquid phase laser ablation for electrochemiluminescent assays»; ж) індивідуального гранту Академії наук Китаю для запрошених науковців CAS PIFI 2015VMB035 «Film modified electrodes for electrochemiluminescent sensor system»; з) гранту Національного фонду досліджень України №2020.02/0390 «Новітні (електро)хемілюмінесцентні (біо)сенсорні платформи з лазерно-індукованими функціональними мікро- та наноструктурами», виконавцем або керівником яких був здобувач.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є розроблення наукових основ створення, керування роботою та проведення аналізу з використанням сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції на функціонально модифікованих електродах.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити такі завдання:

1. Провести експериментальні дослідження електрохімічних та ЕХЛ властивостей сенсорних електродів, модифікованих функціональними плівками різного типу: леговані електропровідні алмазоподібні плівки, полімерні плівки з люмінофорами, полімерні плівки з наноструктурами типу вуглецеві нанотрубки та напівпровідникові квантові точки.

2. Визначити механізми та особливості протікання фізико-хімічних процесів збудження ЕХЛ на функціонально модифікованих робочих електродах ЕХЛ сенсора.

3. Дослідити механізми роботи та ефективність використання співреагентів для збудження ЕХЛ на функціонально модифікованих електродах сенсорів.

4. Провести аналіз, побудувати фізичні і математичні моделі та провести комп'ютерне моделювання основних фізичних процесів: перенесення речовини, носіїв

заряду і енергії електронного збудження, які протікають під час роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим робочим електродом.

5. Дослідити вплив умов виготовлення функціонально модифікованих електродів на характеристики та ефективність ЕХЛ випромінювання в таких структурах.

6. Визначити можливості аналітичного застосування досліджених модифікованих електродів з детектування речовин, стабільність і відтворюваність результатів аналізу.

**Об'єктом дослідження** є явище електрогенерованої хемілюмінесценції на модифікованих електродах.

**Предметом дослідження** є закономірності та моделі фізико-хімічних процесів переносу речовини, носіїв заряду і енергії електронного збудження, та емісії світла в електрохемілюмінесцентних сенсорах з модифікованими функціональними електродами.

**Методи дослідження.** В роботі використано такі методи дослідження:

- електрохемілюмінесцентні та електрохімічні методи (циклічна вольтамперометрія, метод обертового дискового електрода, імпульсна вольтамперометрія) для дослідження вольтамперометричних та ЕХЛ властивостей модифікованих електродів сенсора;

- спектроскопічні методи для дослідження оптичних властивостей функціональних компонентів плівок та розчинів, параметрів емісії ЕХЛ;

- метод «спін-коутингу» та Ленгмюра-Блоджетт для нанесення полімерних плівок з інкорпорованими функціональними структурами;

- методи чисельного розв'язання рівнянь математичної фізики та кінетичних рівнянь для моделювання фізичних процесів в електрохемілюмінесцентному сенсорі;

- методи математичної статистики для оцінки достовірності результатів досліджень.

**Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше показано переваги використання електродів, модифікованих легованими азотом алмазоподібними плівками, над електродами зі скловуглецю, для збудження ЕХЛ у розчині, що дозволяє отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах і таким чином розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ.

2. Вдосконалено фізико-хімічну модель процесу генерації ЕХЛ у плівках з молекулами люмінофорів у разі використання співреагенту тетрафенілборат іону, що дозволило оптимізувати умови збудження ЕХЛ та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих електродів.

3. Вдосконалено методіку генерації ЕХЛ у системах з низькоефективними емітерами шляхом сенсibiлізації емісії світла напівпровідниковими квантовими точками CdSe, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ і покращити чутливість визначення аналітів у таких системах.

4. Вперше продемонстровано можливість отримання багатокольорової ЕХЛ від кількох водонерозчинних люмінофорів, інкорпорованих у полімерні плівки на електроді, що суттєво розширює номенклатуру люмінофорів, які можуть бути застосовані для створення електрохемілюмінесцентних сенсорів, та розширити їхні функціональні можливості.

5. Набуло подальшого розвитку математичне моделювання процесів переносу речовини та заряду в тонкошаровому ЕХЛ сенсорі з модифікованим робочим електродом, що дозволило знайти зв'язок між швидкістю переносу заряду крізь напівпроникну плівку на електроді, відстанню між електродами та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами, що, в свою чергу, дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсора з модифікованим електродом.

6. Вперше визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявність напівпроникної полімерної плівки на електроді на ефективність генерації сигналу ЕХЛ в аналітичній системі амінокислота триптофан – співреагент тетрафенілборат іон, що дозволяє оптимізувати структуру електрода та режим роботи ЕХЛ сенсору для визначення біологічно важливого аналіта триптофану та підвищити чутливість визначення аналіта.

**Практичне значення отриманих результатів.** Теоретичні й експериментальні результати роботи використано під час створення функціональних електродів ЕХЛ сенсорів згідно з програмою робіт проектів УНТЦ №4495 та №5067, держбюджетних НДР №234-1, №255-1, НДР для молодих науковців №314-1, двосторонніх українсько-китайських НДР № М/109-2019 та № М/97-2020, двосторонньої українсько-німецької НДР № ІВ-034, гранту ДААД А/14/02402, гранту Академії наук Китаю CAS PIFI 2015VMB035, гранту НФД України №2020.02/0390.

Реалізована комп'ютерна модель процесів, що протікають в кюветі ЕХЛ сенсора з функціонально модифікованими електродами, дозволяє проводити оптимізацію параметрів кювети ЕХЛ сенсора та електропровідності модифікованого електрода, прогнозувати кінетику електричного та ЕХЛ відгуку.

Розроблена технологія виготовлення люмінесцентних нанокристалів CdSe методом лазерної фрагментації суспензії порошку похідної речовини в органічному розчиннику дозволяє швидко і ефективно створювати високочисті флуоресцентні наночастки без домішок прекурсорів і реагентів, які можуть застосовуватися для виготовлення елементів оптоелектронної техніки, для аналітичних задач.

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні результати, що становлять суть роботи й представлені в пунктах новизни, наукового та практичного значення, отримані автором самостійно. Вибір напрямку досліджень, формулювання ідеї і мети, обґрунтування завдань, планування експериментальних досліджень та участь у виконанні їхньої основної частини, а також обробка та узагальнення їхніх результатів є особистим внеском здобувача. В роботах, опублікованих у співавторстві [1–20], здобувачу належать такі результати:

1. Дослідження вольтамперних та ЕХЛ властивостей електродів, модифікованих функціональними плівками, аналіз закономірностей ЕХЛ процесу [5–8, 14–17].

2. Дослідження ЕХЛ у гомогенних системах, аналіз закономірностей ЕХЛ процесу [1, 2, 10, 11, 13, 18–19].

3. Розробка програмного забезпечення для керування експериментом, збору та аналізу даних дослідження [4].

4. Розглянуті та класифіковані види ЕХЛ систем та їхнє аналітичне застосування в світі [12].

5. Дослідження та аналіз спектроскопічних властивостей люмінесцентних квантових точок, ЕХЛ систем [9, 20].

Виготовлення електропровідних алмазних та алмазоподібних покриттів та їхня електронна мікроскопія виконані фахівцями ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України. Виготовлення електродів, модифікованих плівками Ленгмюра-Блоджет та вуглецевими нанотрубками у полімерній матриці виконані фахівцями Інституту монокристалів НАН України. Лазерний синтез напівпровідникових квантових точок виконано в рамках Україно-Німецької програми ДААД «Східноєвропейське партнерство», керівники М.І. Сліпченко та Б.Н. Чічков. З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та положення, що є результатом особистої роботи здобувача.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідались на 20 всеукраїнських і міжнародних конференціях та форумах: Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2008, 2010); The 3rd Electrochemistry in Nanoscience meeting, ElecNano3, (Париж, Франція, 2009); 5th ECHEMS Meeting «Electrochemistry in... Functional Molecules and Materials», (Вайнгартен, Німеччина, 2009); International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence – (ISBC) (Ліон, Франція, 2010; Гелф, Канада, 2012); Річна сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Гурзуф, 2010); 7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010) (Лесбос, Греція, 2010); Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy, ElecNano4-7<sup>th</sup> ECHEMS (Париж, Франція, 2011); 7th International conference "IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications" (Ханія, Греція, 2011); Міжнародна науково-практична конференція «Применение лазеров в медицине и биологии» (Судак, 2011); 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, (Прага, Чеська Республіка, 2012); German-Ukrainian Symposium «Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology», (Ільменау, Німеччина, 2012); VI-а Міжнародна наукова конференція «Функціональна база наноелектроніки», (Алушта, 2013); Internat. conf. Nanobiophysics: fundamental and applied aspects (Харків, 2013, 2017); International Conference on Electrogenerated Chemiluminescence ECL (Бертіноро, Італія, 2014; Бордо, Франція, 2016); International Symposium on Electroanalytical Chemistry (ISEAC), (Чанчунь, Китай, 2015); The 17 international symposium on electroanalytical chemistry & The 3 international meeting on electrogenerated chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL) (Чанчунь, Китай, 2019); IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO (Київ, 2019, 2020); IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers CAOL\*2019 (Созополь, Болгарія, 2019); X-th International scientific conference «Functional basis of nanoelectronics», (Харків-Одеса, 2019); 5th IEEE Middle East and Africa Conference on Biomedical Engineering, MECBME 2020 (Амман, Йорданія, 2020).

**Публікації.** Результати досліджень представлені у 49 роботах: 10 статтях у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України (2 проіндексовані базою даних Scopus, кuartиль Q3 та Q4), 13 закордонних статтях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus (10 – кuartиль Q1, 2 – кuartиль Q2, 1 – кuartиль Q3), та 26 збірках матеріалів та тез доповідей міжнародних та всеукраїнських конференцій.

**Структура дисертації.** Дисертація складається із вступу, восьми розділів, висновків, переліку посилань, додатків. Загальний обсяг роботи складає 359 сторінок, що містять 7 таблиць та 132 рисунки, перелік посилань з 447 найменувань.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, визначено мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про особистий внесок автора, апробацію результатів та їхню публікацію.

У **першому розділі «Основи роботи електрохемілюмінесцентних сенсорів»** проаналізований сучасний стан розвитку ЕХЛ аналізу, розробки ЕХЛ сенсорів та сфери їхнього застосування. Розглянуто теорію ефекту ЕХЛ з метою його використання для створення нового покоління ЕХЛ сенсорів для задач аналітичної хімії та біомедичного аналізу. Проведено аналіз сучасних тенденцій в галузі дослідження явища ЕХЛ, а також

нових технологій, які використовуються для модифікації електродів ЕХЛ сенсорів з метою вдосконалення їхніх властивостей та розширення сфери застосування.

Проаналізовано стан вирішення проблеми створення доступних ефективних ЕХЛ сенсорів та нових ЕХЛ систем. Зроблено висновок про перспективність використання функціонально модифікованих електродів для розширення кола люмінофорів та ЕХЛ співреактивів, що можуть використовуватися для розробки аналітичних методів та сенсорів, і необхідність розроблення теоретичних основ електричних, оптичних та фізико-хімічних процесів, що протікають на електродах ЕХЛ сенсорів, модифікованих різними функціональними покриттями.

На основі проведеного аналітичного огляду сформульовано мету та задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі «Експериментальні методи»** наведено опис обладнання та методик, використаних у роботі.

ЕХЛ та електрохімічні дослідження методами лінійної та циклічної вольтамперометрії проведено з використанням комплексів ЕЛАН-3d, ЕЛАН-2, а також з використанням потенціостату Autolab PGSTAT128N у поєднанні з фотометричним модулем на базі ФЕП 130, потенціостату СНІ 660С у поєднанні з хемілюмінометром ВРСL-1КІС. ЕХЛ дослідження методом імпульсної вольтамперометрії проведено з використанням комплексів потенціостатів Autolab PGSTAT128N та СНІ 660С із відповідними оптичними модулями.

Лінійну та циклічну вольтамперометрію виконано зі швидкістю розгортки потенціалу від 10 до 1000 мВ/с на стаціонарних плоских електродах з електропровідним алмазоподібним покриттям на молібденовій підкладці, ІТО електродах на скляній підкладці, дискових скловуглецевих електродах та дисковому обертовому електроді установки ЕЛАН-2. Усі величини потенціалів наведено по відношенню до хлоридсрібного електроду порівняння.

Спектроскопічні дослідження проводились з використанням волоконно-оптичної модульної спектроскопічної системи на базі спектрометра QE65000 з волокнами типу UV/SR-VIS, імпульсної короткодугової ксенонової лампи РХ-2 (флуоресцентні вимірювання), дейтерій-галогенної лампи DT-MINI-2-GS (Ocean Optics Inc., США). Також вимірювання спектрів ЕХЛ проводились за допомогою набору кольорових скляних фільтрів за ГОСТ 9411-81 та фотометричних модулів на базі ФЕП. Спектри лазер-синтезованих напівпровідникових квантових точок досліджувались за допомогою спектрофотометра UV-1650 (Shimadzu GmbH, Німеччина) у спектральному діапазоні 190–1100 нм. Однофотонні та двофотонні флуоресцентні спектри збудження квантових точок реєстрували за допомогою волоконно-оптичного спектрометра OceanOptics HR4000.

Лазерний синтез квантових точок проводили за допомогою пікосекундної лазерної системи TruMicro 5050 Yb: YAG (Trumpf GmbH, Німеччина), лазерні імпульси 7 пс, центральна довжина хвилі 1030 нм, діаметр пучка: 6 нм, з використанням гальванометричного сканера HurrySCAN II-14 (Scanlab AG, Німеччина, швидкість сканування до 3 м/с). Зображення TEM квантових точок реєстрували на мідних сітках з вуглецевим покриттям (Plano GmbH, Німеччина) за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа S / TEM 200 кВ (FEI Tecnai F20).

Електронна мікроскопія алмазоподібних наноструктур виконана за допомогою автоемісійного растрового електронного мікроскопу JSM-7001F (JEOL, Японія), а морфологія поверхні за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-206 (Microtestmachines Co., Білорусь).



Плівки Ленгмюра-Блоджетт, які досліджувалися в даній роботі, були отримані на установках LT-102 (Microtestmachines Co, Білорусь) та УНМ-2 (МНПО НІОПК, Росія). Нанесення плівок методом спін-коутингу проводилось на установці, розробленій в лабораторії Аналітичної оптикоелектроніки ім. М.М. Рожицького.

Обробку результатів досліджень проведено із застосуванням програмних пакетів Microsoft Office Excel, OriginPro та Wolfram Mathematica.

У третьому розділі «Вольтамперні та ЕХЛ властивості електродів з алмазоподібним покриттям» подано результати досліджень процесів протікання струму та генерації ЕХЛ на міжфазній межі розчин електроліту – електрод, модифікований електропровідними легованими алмазоподібними плівками.

Легований електропровідний алмаз має виключно високу хімічну стійкість, стабільність електрохімічних властивостей, широке вікно доступних потенціалів у водних середовищах (вікно ідеальної поляризації) із вкрай низькою величиною фонового струму. В роботі досліджувались електрохімічні характеристики легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів, отриманих у плазмі тліючого розряду, і вплив на них структури і величини питомої провідності, а також умов отримання покриттів.

#### Наноструктурні алмазні плівки на молібденових підкладках

Одним з типів модифікованих електродів були наноструктурні алмазні електроди, що леговані азотом та отримані методом газозфазного хімічного синтезу на молібденових підкладках. Було синтезовано 5 типів зразків, які відрізнялися структурою і величиною питомого електричного опору в діапазоні від одиниць Ом×см до  $10^5$  Ом×см (табл. 1). На рис. 1 наведено структуру поверхні алмазних покриттів, отриманих в різних умовах.

Таблиця 1 – Характеристики досліджених зразків

Номер зразка	Склад газової фази Ar/H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Температура підкладки, °К	Товщина, мкм	Питомий опір, Ом×см
1	60/18,9/19/2,1	1185	4,7	$2,8 \times 10^4$
2	60/19,2/19/1,8	1270	5,8	$8 \times 10^2$
3	65/14,2/19/1,8	1195	6,3	$2 \times 10^1$
4	65/14,2/19/1,8	1160	5,4	$1,3 \times 10^3$
5	65/7,9/25/2,1	1160	6,9	0,9

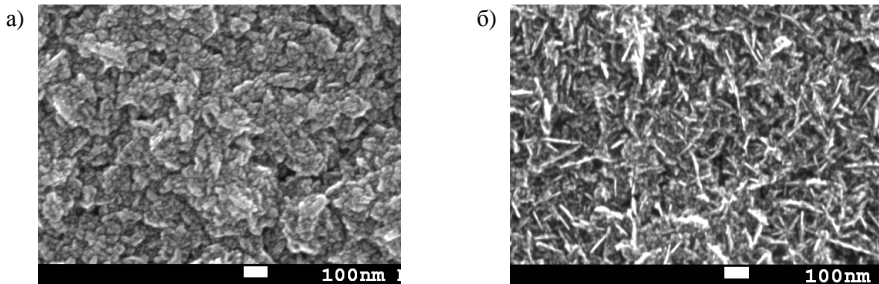


Рис. 1. Растрова електронна мікроскопія поверхні алмазних покриттів, отриманих в різних умовах: а) зразок №1; б) зразок №5

Дослідження електрохімічних характеристик алмазних покриттів проводили методом циклічної вольтамперометрії. Як фоновий електроліт використовувався NaClO<sub>4</sub>. Для оцінки електрохімічної активності отриманих алмазних покриттів

використовувалася добре вивчена редокс система  $1\text{мМ K}_3\text{Fe (CN)}_6 + 1\text{мМ K}_4\text{Fe (CN)}_6$ , що має високу оборотність реакцій окислення і відновлення.

Як показали дослідження, область потенціалів ідеальної поляризації і електрохімічна активність легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів, отриманих у різних умовах, помітно відрізняється. Явно прослідковується зв'язок між змінами величини робочого вікна потенціалів і величиною питомого опору досліджених покриттів. На рис. 2 наведено фонову вольтамперограму зразка, що має питомий опір на рівні  $20 \text{ Ом} \times \text{см}$  (зразок № 3). Для порівняння також наведена фонові вольтамперограма для скловуглецевого (СВ) електрода. Для наведеного зразка робоче вікно потенціалів лежить в діапазоні від  $-1.65 \text{ В}$  -  $1.45 \text{ В}$  і становить величину  $3.1 \text{ В}$ .

Найбільший інтерес до алмазних електродів для електрохімічного аналізу пов'язаний з низьким рівнем ємнісного струму порівняно з іншими електродними матеріалами, що дозволяє істотно знизити межу виявлення аналітів. Як видно з вольтамперограм на рис. 2, величина струму перезаряду ємності подвійного електричного шару на СВ електроді істотно перевищує таку для легованого алмазного покриття.

Дослідження електрохімічної активності легованих азотом наноструктурних покриттів з питомим електричним опором більше  $10^4 \text{ Ом} \times \text{см}$  показали, що такі зразки проявляють вкрай низьку електрохімічну активність, спостерігається істотне розширення хвиль редокс процесу і сильне відносне зміщення потенціалів піку прямої і зворотної хвилі на величину порядку  $1.4 \text{ В}$ .

Дослідження зразків, що мають питомий опір на рівні  $10^3$  і менше, показують, що на електрохімічні властивості отриманих алмазних плівок істотно впливає температура підкладки, на яку відбувається осадження. На рис. 3 наведено циклічні вольтамперограми редокс пари на алмазних електродах № 2, № 3 та № 4 зі швидкістю розгортки потенціалу  $10 \text{ мВ} / \text{с}$ , які виходили з однаковим складом газової суміші, але з різною температурою підкладки ( $1270 \text{ }^\circ\text{К}$ ,  $1195 \text{ }^\circ\text{К}$  і  $1160 \text{ }^\circ\text{К}$  відповідно). Як видно з рисунка, з пониженням температури підкладки спостерігається зниження струмів піку окислення і відновлення редокс пари. При цьому збільшується зсув потенціалів між прямою і зворотною хвилею, і спостерігається збільшення несиметричності редокс процесу. Несиметричність полягає в непропорційному зменшенні піку хвилі відновлення порівняно з хвилею окислення. Для наведених зразків це співвідношення становить: №2 –  $1.15$ , №3 –  $1.43$ , №4 –  $1.48$ . Для порівняння, на зразку з скловуглецю те саме співвідношення становить  $1.11$ . Це може вказувати на сповільненість перенесення електрона з поверхні модифікованих алмазом зразків на його акцептор у розчині порівняно зі зворотним процесом, тобто має місце наявність вентильного ефекту, властивого напівпровідниковим електродам.

Так само слід звернути увагу на те, що на кривій 3, рис. 3 (зразок з найгіршою електрохімічною активністю) видно піки окислення і відновлення, які передують основним хвилям процесів окислення і відновлення. Вірогідно, вони пов'язані з присутністю адсорбованої форми електроактивної речовини на поверхні або всередині пористої структури легованих азотом алмазних електродів.

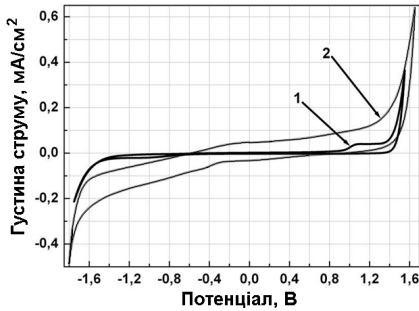


Рис. 2. Фонові циклічні вольтамперограми у водному середовищі на алмазному (1) (зразок № 3) і скловуглецевому (2) електродах.  
 $V = 100$  мВ/с

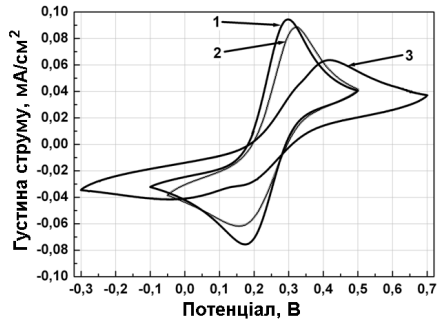


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми редокс пари  $1\text{мМ K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 1\text{мМ K}_4\text{Fe(CN)}_6$  на алмазних електродах, зразки: 1 – №2; 2 – №3; 3 – №4.  
 $V = 10$  мВ/с

Подальше зростання асиметрії редокс процесів для досліджуваного електроактивного з'єднання на алмазних електродах спостерігається в ході збільшення швидкості розгортки потенціалу робочого електрода до  $100$  мВ/с (рис. 4). Видно, що ступінь асиметрії в ході збільшення швидкості сканування сильніше зростає для електрода, який спочатку мав гіршу електрохімічну активність (зразок № 3, рис. 4,б). Так, для зразка № 2 співвідношення струму піків змінюється з  $1.15$  до  $1.45$ , в той час як для зразка № 3 з  $1.43$  до  $2.04$ . Для порівняння, на електроді з скловуглецю збільшення асиметрії редокс процесу пари  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6 + \text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$  відбувається з величини  $1.11$  при швидкості  $10$  мВ/с до величини  $1.22$  при швидкості  $100$  мВ/с.

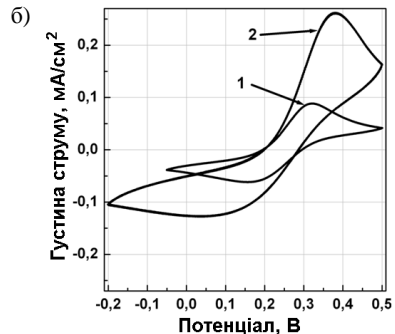
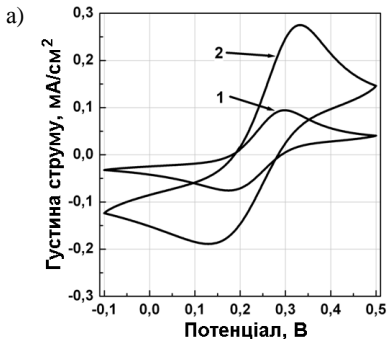


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми водного розчину редокс пари  $1\text{мМ K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 1\text{мМ K}_4\text{Fe(CN)}_6$  на алмазних електродах № 2 (а) і № 3 (б) зі швидкостями розгортки потенціалу  $10$  мВ/с (1) і  $100$  мВ/с (2)

Таким чином, дослідження електрохімічних властивостей зразків легованого азотом наноалмазу на молібденовій підкладці показало, що зменшення питомого опору наноструктурних алмазних покриттів підвищує їхню електрохімічну активність і наближає їх до ідеальних електродних матеріалів. Кращі з отриманих зразків мають електрохімічну активність, яка не поступається зразкам з скловуглецю, при цьому

величина ємнісних струмів нижче, ніж у скловуглецю більш ніж на порядок, що істотно під час використання електродів для електрохімічного аналізу. З іншого боку, зниження питомого опору алмазних покриттів супроводжується зменшенням робочого вікна потенціалів і його величина є не менш важливою характеристикою для електродного матеріалу.

#### Алмазоподібні плівки на скловуглецевих підкладках

Іншим типом електродів, що модифікувались, були зразки легованих азотом алмазоподібних плівок (АПП), що наносили на підкладки зі скловуглецю. Покриття наносили з використанням умов, що забезпечують найменший питомий опір  $(0,5-2) \times 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Електрохімічні та ЕХЛ властивості модифікованих АПП електродів, а також можливість їхнього використання для аналізу були вивчені методом циклічної вольтамперметрії на програмно-апаратному комплексі «ELAN-3d». Експерименти проводились у триелектродній прямокутній спектроскопічній кварцовій кюветі на 10 мл із використанням плоских робочих електродів (нативні та модифіковані АПП СВ пластини (робоча площа  $50 \text{ мм}^2$ ), допоміжний електрод з Pt фольги (площа  $500 \text{ мм}^2$ ). Для оцінки електрохімічної активності отриманих АПП покриттів використовувалася редокс система  $1 \text{ мМ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ мМ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Досліджений АПП матеріал демонструє гарні електрохімічні властивості. Фарадєївський струм оборотної одноелектронної редокс пари  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  близький до струму на СВ електродах. Різниця між потенціалами прямого та зворотного окислювально-відновних піків у циклічній вольтамперметрії становить близько 99 мВ зі швидкістю розгортки потенціалу  $100 \text{ мВ/с}$ . Водночас АПП електродний матеріал демонструє істотно менший нефарадєївський струм, а також більший потенціал розкладання води, що дозволяє розширити діапазон робочого потенціалу до  $-1,45 \div 1,4 \text{ В}$  (криві А на рис. 5, а, б).

Найважливішою відмінністю електродів, покритих АПП, від традиційних металевих або напівпровідникових є можливість отримання ЕХЛ у водних розчинах значно ширшої номенклатури водорозчинних люмінесцентних речовин без використання додаткових сполук у розчині – так званих співреагентів. Властивості ЕХЛ модифікованих АПП електродів досліджували за допомогою люмінофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ .

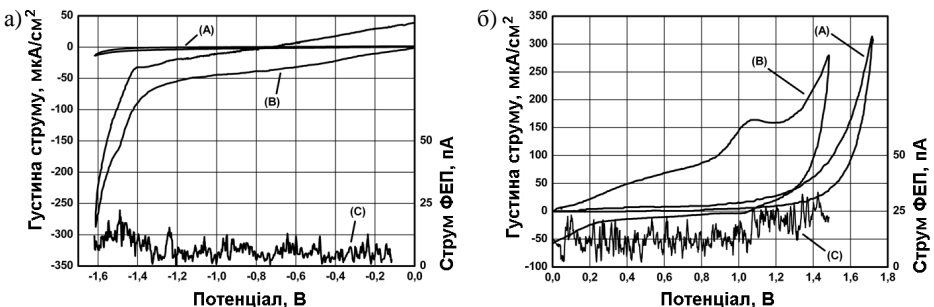
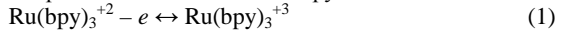


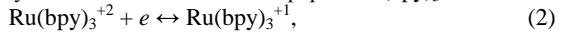
Рис. 5. Вольтамперні характеристики (криві А та В) та відповідне випромінювання ЕХЛ (криві С) модельних систем: криві А –  $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ М LiClO}_4$ , криві В, С – такі ж, як А з  $0,04 \text{ мМ Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  на електроді, модифікованому АПП: а) катодний діапазон, б) анодний діапазон.  $V = 100 \text{ мВ/с}$ .

### Радикал-рекомбінаційна ЕХЛ у водному розчині люмінофору

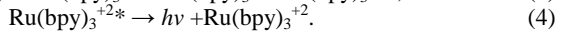
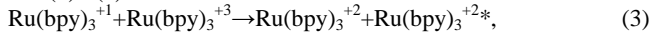
Унікальні властивості розроблених модифікованих АПП електродів дозволяють очікувати спостереження класичної рекомбінаційної ЕХЛ у воді між  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$  та  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ . Циклічні вольтамперограма відновлення та окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  у водному розчині на модифікованому СВ електроді з АПП, показані на рис. 5. На фоні струму розкладання води добре видно хвилі окислення при +1,1 В та відновлення при -1,45 В. Наявність відповідних піків струмів окислення та відновлення в анодній області свідчить про оборотність процесу окислення (1) та достатньо високий час життя окисленої +3 форми рутенієвого комплексу. Подібні процеси спостерігаються і на СВ електродах, але вони супроводжуються набагато вищими адсорбційними та ємнісними струмами.



Процес відновлення рутенієвого комплексу (2), показаний на рис. 5,а, є набагато цікавішим, і супроводжується розкладанням розчину електроліту, що перешкоджає його спостереженню. Наявність зворотного піку на циклічній вольтамперограмі вказує на тривалий час життя відновленої форми комплексу рутенію. Слабка емісія ЕХЛ під час цього процесу також вказує на значну стабільність відновленої форми  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$ .



Можливість електрогенерації достатньої кількості +1 і +3 іонів рутенієвого комплексу у водному розчині дозволяє очікувати випромінювання класичної рекомбінації ЕХЛ за схемами (3) і (4).



Циклічні вольтамперограми водного розчину  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  з потенціалами реверсу, що дозволяє виникненню процесів (1) та (2) на модифікованому АПП СВ електроді, показані на рис.6. ЕХЛ емісія під час послідовності циклів окислення та відновлення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , очевидно, виникає за схемами (3) та (4).

Рис. 6 (крива Б) показує, що збільшення швидкості сканування до 200 мВ/с призводить до набагато більш високого зростання інтенсивності ЕХЛ, ніж відповідне зростання фарадеевського струму. Це вказує на обмеження з боку часу життя електрогенерованих радикальних іонів комплексу рутенію у водному середовищі.

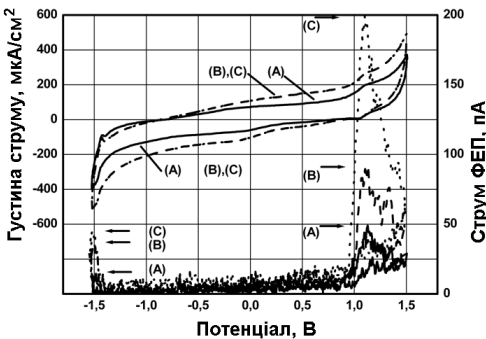


Рис. 6. Вольтамперні характеристики і відповідна емісія ЕХЛ модельної системи ( $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ M LiClO}_4 + 0,04 \text{ mM Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ) на АПП модифікованому електроді: потенціали реверсу розгортки є -1,52 В і +1,5 В. Швидкість розгортки потенціалів: А – 100 мВ/с; В – 200 мВ/с; С – 200 мВ/с після 30с паузи розгортки потенціалу при -1,5В. Стрілки вказують на амплітуди катодних та анодних хвиль ЕХЛ.

Результати експериментів з призупиненням розгортки потенціалу при потенціалах відповідних піків струму (для накопичення відповідних радикальних іонів рутенієвого комплексу в зоні поблизу електродів) та подальшої розгортки потенціалу показано на рис.6 (крива С). Вони також доводять класичну рекомбінаційну природу емісії ЕХЛ.

Коли розгортка потенціалу призупинена при потенціалі відновлення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  інтенсивність ЕХЛ, що спостерігається під час подальшого окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , збільшується пропорційно до тривалості паузи. Це вказує на довготривалий час життя  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+1}$  у водному середовищі, що дозволяє їхню анігіляцію з іонами  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ , електрогенерованих під час анодної фази з відповідною емісією ЕХЛ. Водночас, призупинення потенційної розгортки під час окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  призводить до практичної відсутності збільшення інтенсивності ЕХЛ під час фази відновлення. Це вказує на те, що більша частина електрогенерованих іонів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  розкладається до наступної фази відновлення. Причиною розпаду може бути реакція іонів  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  з гідроксильними радикалами, як відомо з літератури.

Таким чином асиметрія емісії ЕХЛ при різних фазах електролізу обумовлена по суті різним часом життя окисненого та відновленого радикальних іонів рутенієвого комплексу у водному розчині –  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  має набагато триваліший час життя, ніж  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ .

На основі отриманих експериментальних даних можна стверджувати про можливість отримання рекомбінаційної ЕХЛ біпіридилного комплексу рутенію у водному середовищі з використанням АПП електродного матеріалу. Враховуючи досить короткий час життя  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ , доцільно використовувати ЕХЛ збудження з короткими прямокутними імпульсами напруги, щоб посилити інтенсивність ЕХЛ за наведеною схемою до рівня, придатного для аналітичних цілей.

#### *ЕХЛ зі співреагентами на АПП електродах*

ЕХЛ система  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  / трипропіламін (ТПА) є однією з найбільш широко вивчених для різних біохімічних аналітичних задач. Ця система використовувалася як добре вивчена тестова система для характеристики аналітичної здатності АПП модифікованих електродів.

Порівняння електрохімічних та ЕХЛ властивостей вибраної моделі без співреагента показано на рис.7. ЕХЛ комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  виникає при тому ж потенціалі на СВ (крива С, рис. 7) та АПП (крива В, рис. 7) електродах, що вказує на ідентичність процесів електроокислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  на обох електродних матеріалах. Слабкий фоновий ЕХЛ сигнал на АПП та СВ електродах зазвичай належить до світлового випромінювання окисленої форми  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  за допомогою іонів  $\text{OH}^-$ . Більш низьку інтенсивність ЕХЛ на електроді з АПП покриттям (крива В, рис. 7), ніж на чистому СВ (крива А, рис. 7), можна пояснити вищим гасінням ЕХЛ у випадку АПП електроду.

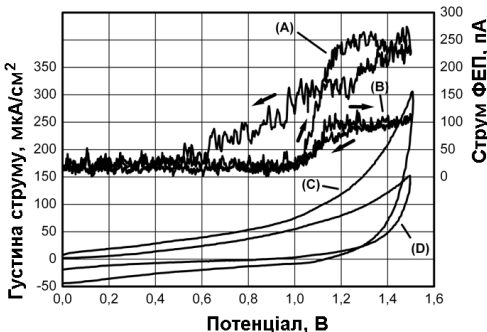


Рис. 7. ЕХЛ та електрохімічні характеристики системи  $\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M LiClO}_4 + 0.1\text{mM Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  без співреагента ТПА. (А) – емісія ЕХЛ на СВ, (Б) – емісія ЕХЛ на АПП, (С) – Електрохімічний відгук на СВ, (D) – Електрохімічний відгук на АПП електродах.  $V = 100 \text{ мВ/с}$ .

Емісія ЕХЛ стає ефективною лише на відстані від поверхні електродів, що потребує дифузійного переносу ЕХЛ реагентів, генерованих на електроді. Оскільки окислення ОН<sup>-</sup> іонів на СВ електроді виникає до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , їхня концентрація поблизу електроду під час початку окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  є низькою. Отже, щоб реагувати з ОН<sup>-</sup> іонами, окисленій формі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  доводиться дифундувати у розчин від електроду. В ході зворотного сканування потенціалу виникає тривала емісія ЕХЛ, яка не зникає при потенціалі електродів нижче, ніж потенціал окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  (крива А, рис. 7).

На АПП електроді окислення іонів ОН<sup>-</sup> істотно пригнічене, так що у поверхні електрода присутня набагато більш висока концентрація ОН<sup>-</sup>, коли починається окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ . Таким чином, ЕХЛ реакція між  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  та ОН<sup>-</sup> виникає негайно поблизу електроду, а збуджені молекули  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2*}$  гасяться провідною поверхнею АПП, що забезпечує нижчу загальну емісію ЕХЛ. Відгук ЕХЛ має той самий характер для прямого і зворотного сканування потенціалу без будь-якого піка (крива В, рис. 7).

ЕХЛ у присутності співреагента ТПА набагато вища, ніж без нього, для обох типів електродів, і має суттєво відмінну поведінку. Інтенсивність ЕХЛ на модифікованому АПП електроді більша, ніж на СВ. В обох випадках ЕХЛ відгук при високих потенціалах зменшується до нуля і знову зростає при зворотному скануванні. На СВ електроді інтенсивність ЕХЛ при зворотному скануванні значно нижча, ніж при прямому, але для АПП електроду ЕХЛ набагато вища під час зворотного сканування, ніж під час прямого.

Така поведінка ЕХЛ може бути пояснена, якщо припустити наступний механізм ЕХЛ процесу. Важливим кроком у реакції ЕХЛ зі співреагентом ТПА є його депротонування після окислення на електроді (формування ТПАН<sup>+</sup>). Підвищення потенціалу електродів вище певного значення може призвести до гетерогенного окислення ОН<sup>-</sup>, локального зсуву значення рН до кислотного діапазону та зменшення швидкості депротонування окисленого ТПА. Це призводить до зменшення інтенсивності ЕХЛ, а при деякому потенціалі процес ЕХЛ повністю зупиняється без співреагента. Але генерація ТПАН<sup>+</sup> на електроді продовжується при таких високих потенціалах, і цей продукт накопичується поблизу електрода. Отже, коли електродний потенціал зменшується, а локальна концентрація ОН<sup>-</sup> іонів відновлює умови, що стають сприятливими для депротонування усіх накопичених ТПАН<sup>+</sup>, які беруть участь у ЕХЛ реакції. Це викликає значне збільшення інтенсивності ЕХЛ, підкреслюючи домінуючий ефект модифікованого АПП електроду, де потенціал окислення ОН<sup>-</sup> є достатньо високим. Напевно, для СВ електроду умови відновлення для депротонування окисленого ТПАН<sup>+</sup> виникають при потенціалі, що досить низький для відновлення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$  під час зворотного сканування. Отже, в той момент, коли депротонування співреагента стає можливим на СВ електроді, окислений люмінофор  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$  електрохімічно відновлюється до  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ , і ЕХЛ стає дуже низькою. Таким чином, інтенсивність ЕХЛ на АПП модифікованих електродах вища, ніж на СВ електродах у реакції зі співреагентом ТПА.

Дослідження ЕХЛ показує, що модифіковані АПП електроди мають нижчий фоновий ЕХЛ сигнал у експериментах без співреагента ТПА, ніж СВ електроди, тоді як в експерименті з ТПА інтенсивність ЕХЛ на АПП електродах вища, ніж на СВ. Це дуже важливо з урахуванням того, що межа виявлення в ЕХЛ реакції  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  визначається рівнем фонові емісії ЕХЛ через реакцію з ОН<sup>-</sup> іонами, а чутливість визначається швидкістю реакції ЕХЛ зі співреагентом. Для АПП модифікованих електродів досягається значно вище співвідношення цих інтенсивностей і в результаті спостерігається більш високе співвідношення сигнал / шум.

У четвертому розділі «ЕХЛ у полімерних плівках з люмінофорами» наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках різної природи з інкорпорованими молекулами люмінофорів. Електрохімічне дослідження тонких органічних плівок на поверхні електродів є актуальним як для розробки та оптимізації параметрів пристроїв, призначених для хімічного аналізу рідких середовищ – сенсорів, так і для фундаментального розуміння фізико-хімічних процесів, що протікають в них.

#### ***Полімерні плівки, отримані методом «спін-коутингу»***

Відомо, що аніон тетрафенілбората (ТФБ) є ефективним співреагентом для ЕХЛ, що працює як у водному, так і в неводному середовищі відповідно до механізму окислювального відновлення. Водночас його застосування для ЕХЛ реакцій із залученням розповсюдженого флуорофору  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  незручне через утворення комплексу  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  – ТФБ, який, у свою чергу, випадає в осад. Для вирішення цих проблем можна використовувати деякі ефективні та неіонні флуорофори. Для водних розчинів це можуть бути поліциклічні ароматичні вуглеводні, іммобілізовані на поверхні електрода в полімерній плівці. 9,10-дифенілантрацен (ДФА), відомий як ефективний емітер світла, який широко використовується у неводних ЕХЛ системах. Для осадження легованих флуорофором плівок можна застосувати ряд методів. «Спін-коутинг» є одним з найпростіших, і водночас він пропонує досить високу якість і відтворюваність плівок.

В роботі вивчалась ЕХЛ люмінофору ДФА у реакції з водним розчином співреагенту ТФБ. ДФА був включений у плівку з полівінілбутиралю (ПВБ) на поверхні скловуглецевого (СВ) дискового електрода. Результати показують, що за правильних умов ТФБ є ефективним ЕХЛ співреагентом, який може бути особливо корисним в аналітичних системах, що включають іммобілізацію ЕХЛ міток на поверхні електродів.

Всі ЕХЛ вимірювання проводили у стандартній триелектродній електрохімічній кюветі: 3 мм дисковий СВ робочий електрод, дровий Au протиелектрод та  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  електрод порівняння за допомогою потенціостату СНІ 660С та хемілюмінометра  $\text{VRCL-1KIC}$ . ЕХЛ дослідження проводили з дезоксигенацією розчину барботуванням азоту. У подальших матеріалах підрозділу співвідношення ДФА/ПВБ подано в молярних % і розраховано на 1 мономер ПВБ.

На рис. 8 показано циклічну вольтаперограму та ЕХЛ відгук 2% плівки ДФА/ПВБ у реакції зі 100 мкМ ТФБ у фосфатному буфері. Відгук ЕХЛ на модифікованому плівкою електроді має дві чітких хвилі з піками приблизно 1,27 В і 1,72 В. Коли в розчині немає ТФБ, можна спостерігати невелику хвилю окислення ДФА всередині плівки з потенціалом, що відповідає першій хвилі ЕХЛ (вставка рис. 8). Цей потенціал також добре узгоджується з попередніми результатами для ДФА як в іммобілізованій, так і в розчинній фазі. Щоб чіткіше показати хвилю окислення ДФА, вставка на рисунку 1 показує відгук для 5% плівки ДФА/ПВБ порівняно з чистою плівкою ПВБ. Водночас неможливо побачити будь-які процеси окислення всередині плівки, що містить ДФА, при більш високих потенціалах, що відповідають другій хвилі ЕХЛ, хоча потенціал достатньо високий для генерування дикатіону ДФА. Останнє можна пояснити високим фоновим струмом при такому високому потенціалі (пунктирна лінія на рис. 9).

Для кращого розуміння процесу окислення ТФБ на електроді на рис.9 показано циклічні вольтаперограми 100 мкМ розчину ТФБ у фосфатному буфері на чистому СВ та модифікованому плівкою ДФА/ПВБ електродах у поєднанні з відповідними фоновими струмами. Необхідно зазначити провідну або напівпроникну природу плівок ДФА/ПВБ, що дозволяє спостерігати ті самі процеси окислення ТФБ, що і на чистому СВ електроді. Окислення ТФБ на обох електродах має 3 основні незворотні хвилі.



На СВ електроді присутня слабка фонові емісія ЕХЛ з піком, що відповідає початку третьої хвилі окислення ТФБ (рис. 9, крива (3)). Наведена фонові крива емісії ЕХЛ була отримана шляхом усереднення вихідних даних із використанням вікна в 50 точок. Таке випромінювання також спостерігається на обертовому СВ електроді, і це пояснюється можливою реакцією окисленого біфенілу (продукт розпаду ТФБ після окислення при 0.46 В) з ТФБ.

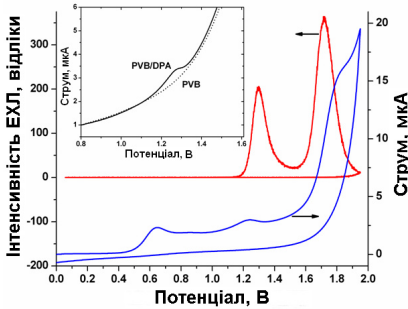


Рис. 8. Циклічна вольтамперограма та ЕХЛ 2% плівки ДФА/ПВБ, співреагент – 100 мкМ ТФБ.  $V = 100$  мВ/с. Вставка: порівняння фонових струмів окислення 5% ДФА/ПВБ (суцільна лінія) і чистого ПВБ (пунктирна лінія) плівкових електродів

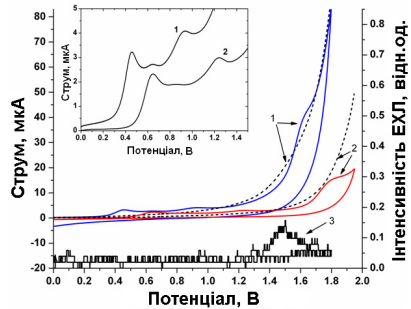


Рис. 9. Циклічні вольтамперограми на електроді, модифікованому 2% плівкою ДФА/ПВБ (2) та на чистому СВ електроді (1) 100 мкМ ТФБ розчин (суцільні лінії) та фоновий розчин (пунктирні лінії). Фонові ЕХЛ на СВ електроді (3).  $V = 100$  мВ/с. Вставка: детальні вольтамперограми ТФБ

Дослідження впливу параметрів плівки на процес емісії ЕХЛ показує, що найважливішу роль відіграють рівень розведення розчину полімеру та швидкість обертання електрода, які разом визначають кінцеву товщину плівки.

На рис. 10 показана залежність інтенсивності ЕХЛ в 2% плівках ДФА/ПВБ від рівня розведення робочого розчину полімеру, який використовується для нанесення плівки. Як видно з рисунка, оптимальний рівень розведення відповідає приблизно 5%. Більш розбавлені розчини характеризуються швидким спадом інтенсивності ЕХЛ, тоді як більш щільні дають товстіші плівки із суттєво спотвореною кривою циклічної вольтамперограми, збільшенням потенціалів двох піків ЕХЛ та суттєвим злиттям обох піків.

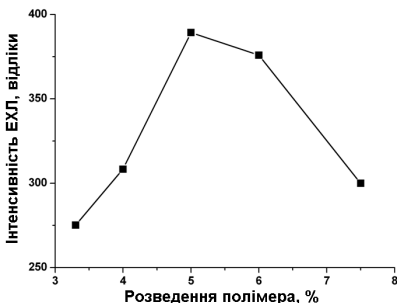


Рис. 10. Залежність пікової емісії ЕХЛ (пік 2) від ступеня розведення стокового розчину полімеру. Співреагент – 100 мкМ ТФБ у фосфатному буфері, 2% плівка ДФА/ПВБ

Іншим параметром, що впливає на ЕХЛ поведінку осаджених плівок, є рівень легування ПВБ матриці люмінофором ДФА. Рис. 11,а показує залежність обох піків ЕХЛ від відсотка ДФА на мономер полімерної матриці. Як видно з рисунка, при низькому вмісті ДФА ЕХЛ випромінювання другої хвилі суттєво переважає, тоді як із збільшенням концентрації флуорофору перший пік ЕХЛ зростає значно швидше, ніж другий.

Було встановлено, що інтенсивність обох піків ЕХЛ по-різному залежить від концентрації ТФБ у розчині, і нахил лінії апроксимації на логарифмічній ділянці також відрізняється (рис. 11б). Нахили ліній апроксимації (пунктирні лінії на рис. 11б) у межах лінійної частини калібрувальних графіків обчислені як 1,07 для першого піку ЕХЛ та 1,7 – для другого. Насичення обох кривих відповідає дещо різній концентрації ТФБ, що, ймовірно, пов'язано з різними механізмами ЕХЛ емісії, відповідальними за першу та другу хвилі ЕХЛ. Загальна тенденція насичення відгуку ЕХЛ та подальшого спадання при високих концентраціях ТФБ зазвичай спостерігається через забруднення електродів продуктами окислення ТФБ. Це також супроводжується зниженою електрохімічною активністю поверхні електрода. Відповідно до результатів, наведених на рис. 11,б, відгук ЕХЛ (1-й пік) системи в умовах циклічної вольтамперометрії при 100 мВ/с є лінійним у межах концентрації ТФБ в діапазоні 0,3 – 30 мкМ.

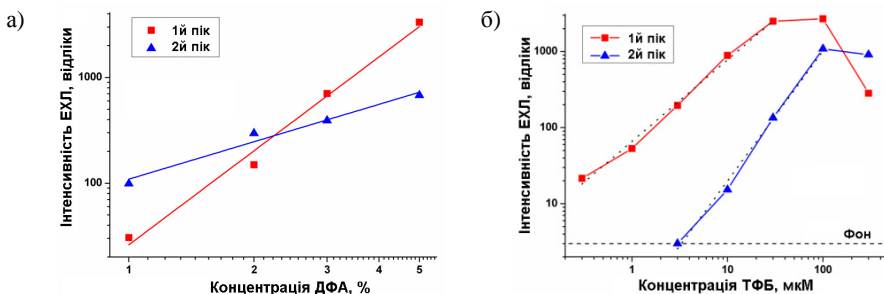


Рис. 11. Залежність першого (квадрати) та другого (трикутники) піків емісії ЕХЛ від а) молярного відсотка флуорофору ДФА у вихідному розчині полімеру, концентрація ТФБ становить 100 мкМ; б) концентрації співреагента ТФБ, модифікований 5% плівкою ДФА/ПВБ електрод, фонове випромінювання ЕХЛ (пунктирна лінія) відбувається за відсутності ТФБ при потенціалі першої хвилі ЕХЛ

Проведені дослідження також показують, що сигнал ЕХЛ сильно залежить від швидкості сканування потенціалу. На рис. 12 показано залежність інтенсивності обох піків ЕХЛ на СВ електроді, модифікованому 3% плівкою ДФА/ПВБ, від швидкості сканування потенціалу. Як видно з рисунка, збільшення швидкості сканування призводить до швидкого зростання інтенсивності ЕХЛ, особливо для першого піку.

Той факт, що амплітуда першого піку ЕХЛ швидко зростає зі збільшенням швидкості сканування (рис. 12), свідчить про те, що імпульсне збудження ЕХЛ у плівці ДФА/ПВБ у реакції з ТФБ має давати найвищий сигнал ЕХЛ. Коли до робочого електрода було подано імпульс потенціалу з піковим значенням 1,3 В і тривалістю 250 мс, спостерігається інтенсивність ЕХЛ, пікове значення якої приблизно в 350 разів більше, ніж у випадку циклічної вольтамперометрії при 100 мВ/с для однакових умов (для порівняння див. вставку на рис. 13 та рис. 11б (квадрати)). В ході експериментів з імпульсним збудженням було встановлено, що використання інтегралу імпульсу ЕХЛ, а

не його пікового значення, як аналітично значущої величини дає більш надійні та відтворені результати.

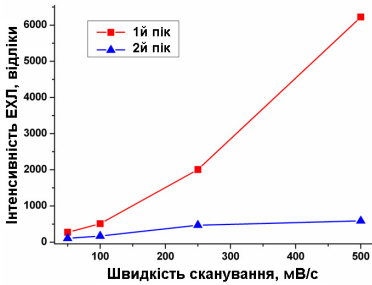


Рис. 12. Залежність інтенсивності ЕХЛ першого (квадрати) та другого (трикутники) піків від швидкості сканування потенціалу. Електрод – СВ електрод, модифікований 3% плівкою ДФА/ПВБ; співреагент – 30 мкМ ТФБ

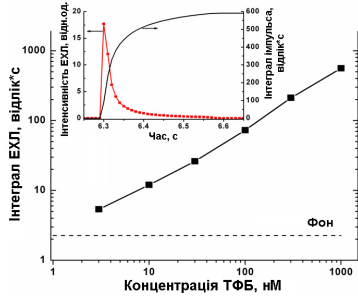
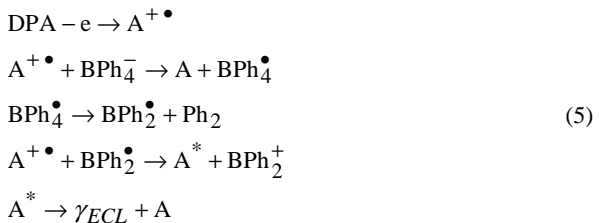


Рис. 13. Залежність інтегралу імпульсу ЕХЛ від концентрації ТФБ. 5% плівка ДФА/ПВБ. Вставка: відгук ЕХЛ при імпульсному збудженні (квадрати) та інтеграл імпульсу ЕХЛ (суцільна лінія). С(ТФБ) = 1 мкМ. Ширина імпульсу – 250 мс, потенціал імпульсу – 1,3 В.

Висока інтенсивність випромінювання ЕХЛ під час імпульсного збудження забезпечує можливість виявлення ТФБ у водних розчинах при дуже низьких концентраціях. На рис. 13 показано залежність інтегралу піку ЕХЛ на СВ електроді, модифікованому 5% плівкою ДФА/ПВБ, від концентрації ТРВ. Тут межа детектування ТФБ відповідає 5 нМ (відношення сигнал / шум = 3) з досить лінійною характеристикою у всьому діапазоні.

### Механізм ЕХЛ процесу

Механізм, запропонований для люмінофора з ТФБ, стверджує, що реакція з катіоном флуорофору  $A^+$  включає два етапи, а саме окислення  $TFB^-$  іонами  $A^+$  з утворенням сильного донора електронів, який, у свою чергу, реагує з іншою часткою  $A^+$ , створюючи збуджений стан  $A^*$  (див. схему 5, де Ph-фенільний фрагмент).



Той факт, що електродний процес (перша хвиля) ТФБ споживає 2 електрони, тоді як запропонований механізм ЕХЛ вимагає його одноелектронного окислення з вивільненням дифенілборонієвого радикала та біфенілу, свідчить про те, що електродне окислення ТФБ здебільшого споживає проміжні високоенергетичні донори електрона, які сприяють емісії ЕХЛ і зменшує доступну концентрацію ТФБ поблизу електрода. Крім того, окислення ТРВ електродом спричиняє забруднення електроду, тим самим

зменшуючи його загальну активність. Це, мабуть, причина такого швидкого зростання інтенсивності першої хвилі ЕХЛ із збільшенням швидкості сканування потенціалу, як показано на рисунку 12.

Таким чином, емісія ЕХЛ у плівках ДФА/ПВБ у реакції з ТФБ має дві чіткі хвилі, перша з яких пов'язана з реакцією ТФБ з ДФА<sup>+</sup>, а друга, ймовірно, пов'язана з передачею енергії до ДФА від високоенергетичних часток, що народилися в результаті окислення ТФБ при високих потенціалах. Оскільки безпосереднє окислення ТФБ на СВ електроді здебільшого призводить до зменшення його концентрації поблизу поверхні, використання режиму імпульсного збудження дає значне посилення інтенсивності випромінювання. Наявність плівки ПВБ також зменшує електрохімічне споживання співреагенту на електроді, що додатково збільшує вихід ЕХЛ.

### ***Впорядковані плівки, отримані методом Ленгмюра-Блоджетт***

Підрозділ присвячено дослідженню електрогенерованої хемілюмінесценції у багатошарових плівках Ленгмюра-Блоджет, що містять молекули різних люмінофорів. Запропонований експериментальний підхід дозволяє досліджувати особливості переносу заряду та енергії електронного збудження в тонких органічних плівках на поверхні електродів електрохімічних та електрохемілюмінесцентних сенсорів.

Серед методів нанесення тонких органічних плівок на поверхню електродів особливе місце займає метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Плівки ЛБ є прикладом штучно організованих двовимірних молекулярних структур, отриманих перенесенням мономолекулярного шару з межі розділу фаз повітря-рідина на тверду підкладку. Характерною особливістю ЛБ-плівок є впорядковане розташування молекул, фіксована просторова орієнтація, суворо регульована товщина шару.

Дослідження проводилися з використанням ЕХЛ аналізатора ЕЛАН-3д. Збудження сигналу ЕХЛ здійснювалося методом циклічного сканування потенціалу робочого електрода в анодній області зі швидкістю 100 мВ/с. Модифіковані електроди знаходилися в електрохімічній кюветі, заповненій водним розчином фонового електроліту і співреагента трипропіламіну (ТПА). ЕХЛ реакція люмінофорів, іммобілізованих у ЛБ плівці, збуджувалася за схемою окисного відновлення. Як електроди були використані скляні підкладки, покриті шаром прозорого провідного оксиду ІТО ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ;  $\text{SnO}_2$ ). Плівки містили поліметилметакрилат (ПММА) як плівкоутворюючий агент та молекула органічних люмінофорів – рубрену та 9,10-діфенілантрацену (ДФА).

На рис. 14 наведено приклади вольтамперометричного та ЕХЛ відгуку 10-шарових ЛБ плівок з рубреном та ДФА у водному розчині, що містить 10 мМ ТПА. На обох графіках ЕХЛ починається при потенціалі, типовому для окислення відповідного люмінофору в органічному розчиннику (рубрен  $\approx 0,95$  В, ДФА  $\approx 1,2$  В). Вольтамперометричний відгук ДБ плівок з рубреном не демонструє чіткої хвилі редокс процесу, на відміну від плівок ЛБ, що містять ДФА.

Відомо, що в ЕХЛ процесах на модифікованих електродах значну роль відіграє товщина плівок. Цей фактор є особливо важливим для плівок ЛБ. Як правило, що залежність емісії ЕХЛ від товщини плівки має кілька областей із суттєво різним нахилом, що належить до взаємодії між різними механізмами переносу електронів через плівку. Серед можливих способів передачі електронів – тунельне проходження через всю плівку або окремі моношари (стрибки); проникнення електроактивних речовин у плівку з подальшою дифузією та реакцією на електроді; проникнення електроактивних часток через наскрізні пори. Редокс активний люмінофор у плівці ЛБ може також слугувати редокс інтермедіатором для окислення співреагента. Вклад кожного із

згаданих механізмів у загальний електрохімічний струм та інтенсивність ЕХЛ, безумовно, залежатиме від структури, товщини та вмісту плівки.

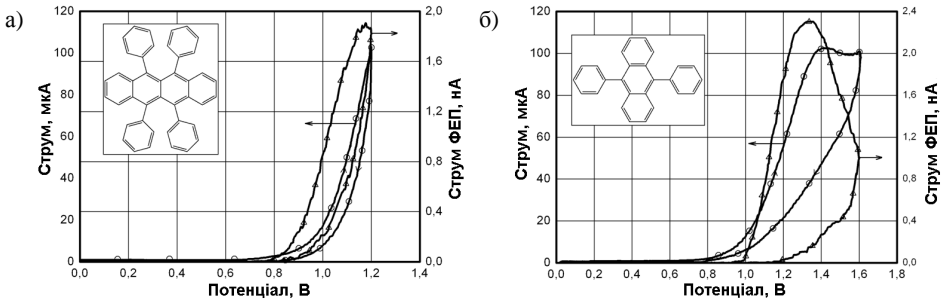


Рис. 14. Електрохімічний та ЕХЛ відгук ЛБ плівок (10 моношарів) на ІТО а) рубрен/ПММА; б) ДФА/ПММА. Розчин:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 М  $\text{LiClO}_4$ , 10 мМ ТПА

Початкове підвищення ефективності збудження ЕХЛ із збільшенням кількості моношарів може бути спричинене зростанням покриття електродів плівкою та / або утворенням більш шорсткої поверхні плівки, доступної для реакції зі співреагентом. Подальше зниження ефективності збудження ЕХЛ з товщиною плівки пояснюється утворенням однорідної плівки без отворів, що запобігає прямому окисленню співреагента на електроді та зменшує провідність плівки. Слід зазначити, що як гомогенне окислення ТПА люмінофором, так і гетерогенне окислення на електроді сприяють підвищенню інтенсивності ЕХЛ для випадку системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{ТПА}$ .

Оскільки максимальна інтенсивність ЕХЛ на ЛБ плівках з люмінофорами типу рубрен спостерігається для плівок з товщиною 3–5 моношарів, можна зробити висновок, що, проникнення ТПА через отвори та окислення на електроді може бути основним механізмом збудження ЕХЛ для ЛБ плівок, які тонші ~5 моношарів.

Зважаючи на отримані результати, подальше дослідження процесів збудження ЕХЛ та переносу енергії між шарами ЛБ плівки досліджувалося в структурах, що мали 5 моношарів. Метою подальшої роботи є дослідження ЕХЛ, що виникає на поверхні електродів у багатошарових плівках ЛБ з вбудованими молекулами різних органічних люмінофорів (рубрен і ДФА) в різних мономолекулярних шарах. Це істотно для виявлення особливостей протікання редокс реакцій і перенесення енергії збудження в таких структурах.

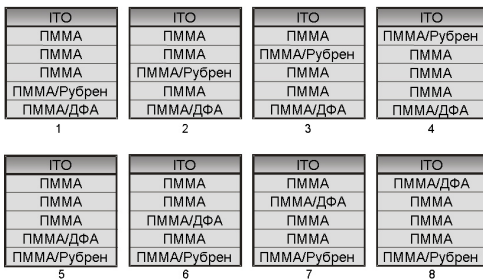


Рис. 15. Структура та позначення композитних модифікованих електродів

Досліджено два типи плівок, що містяться в зовнішньому шарі (який контактує з розчином) або рубрен, або ДФА (рис. 15). Другий люмінофор розташовувався в більш глибоких шарах плівки. Емісія ЕХЛ рубрену і ДФА розділялася з використанням скляних фільтрів ФС-1 та ОС-13 (спектри наведено на рис. 16).

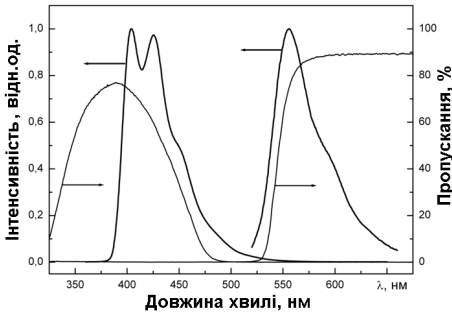


Рис. 16. Спектри люмінесценції досліджених люмінофорів ДФА (ліворуч) і рубрену (праворуч) і спектри пропускання використаних оптичних фільтрів ФС-1 (ліворуч) і ОС-13 (праворуч)

У зв'язку з надзвичайно низькою кількістю електроактивних молекул люмінофору в плівках ЛБ під час циклічного сканування потенціалу робочого електрода струму окислення останніх не вдається зареєструвати. При цьому добре реєструється відгук ЕХЛ досліджуваних структур. На рис. 17 наведені приклади отриманих відгуків ЕХЛ для зразків 4 і 8, що мають протилежну структуру (див. рис. 15). Особливий інтерес становить емісія ЕХЛ зразка 4 (рис. 17,а). З рисунка видно, що емісія ДФА починається при меншому анодному потенціалі, ніж у рубрену. Це досить дивно, тому що потенціал окислення ДФА істотно вище, ніж у рубрена, а його енергія збудження в синглетному стані перевершує таку у рубрена (див. рис. 16).

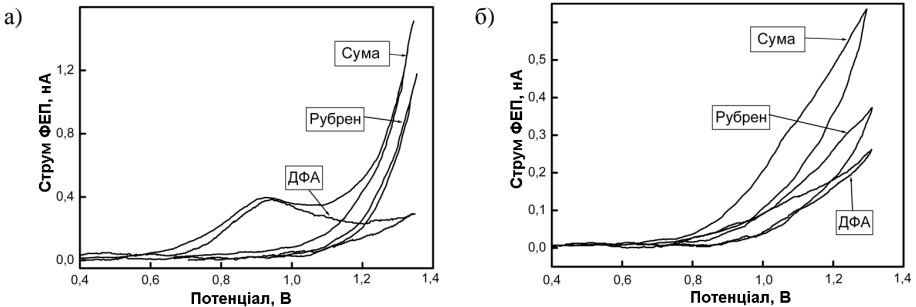


Рис.17. Емісія ЕХЛ рубрену, ДФА і загальна емісія ЕХЛ зразків 4 (а) і 8 (б), отримана під час циклічної розгортки потенціалу робочого електрода

На рис.18 наведено залежності нормованої інтегральної інтенсивності ЕХЛ досліджених зразків від їхньої структури (номера зразка). Як видно з рисунка, для серії зразків 1–4, де люмінофор ДФА знаходиться в зовнішньому шарі плівки ЛБ (див. рис. 15), його вклад в емісію ЕХЛ є домінуючим і практично не залежить від положення шару з рубреном у структурі плівки. Наявність інтенсивної емісії ЕХЛ ДФА в такій структурі досить складно пояснити, з огляду на більш високий потенціал окислення і велику енергію збудженого стану. Наявність в безпосередній близькості від збуджених

молекул ДФА шару з молекулами рубрену має призводити до перенесення енергії до останніх і їхньої емісії, чого на практиці не спостерігається. Таку поведінку можна пояснити двоелектронним окисленням молекул рубрену у внутрішніх шарах плівки з утворенням дикатіонів, які не беруть участі в ЕХЛ процесі.

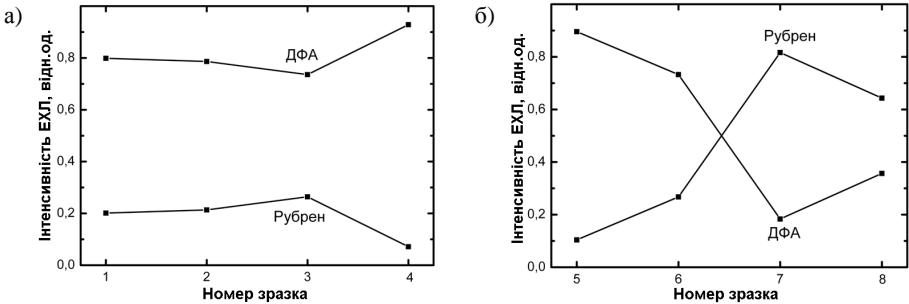


Рис.18. Нормована інтегральна емісія ЕХЛ рубрену і ДФА в залежності від номера зразка N для серій зразків 1 – 4 (а) і 5 – 8 (б)

Зовсім інша ситуація може виникнути для серії зразків 5–8 з молекулами рубрену в зовнішньому шарі плівки ЛБ. У міру віддалення шару молекул ДФА вглиб плівки спостерігається зниження їхнього вкладу в емісію ЕХЛ, а вклад молекул рубрену зростає. Зниження емісії ДФА в міру віддалення від шару розчину може вказувати як на меншу ефективність збудження ЕХЛ, оскільки молекули співреагента не проникають всередину плівки, так і на можливий вплив електрода на гасіння ЕХЛ.

Таким чином, отримані результати показують, що інтенсивність випромінювання і тип люмінофора, що випромінює, сильно залежать від положення легованих шарів у структурі плівки. Для деяких плівок початок емісії ДФА спостерігається при меншому потенціалі, ніж у рубрена, що не відповідає співвідношенню їхніх потенціалів окислення в розчині. Така поведінка може бути обумовлена особливостями перенесення заряду і енергії електронного збудження, а також проникнення співреагента в структуру плівки ЛБ. Запропонований підхід може бути успішно застосований для дослідження механізмів переносу заряду і протікання редокс процесів в упорядкованих плівках, легованих електроактивними частинками та наноматеріалами.

У п'ятому розділі «ЕХЛ сенсори на основі наноматеріалів» наведено результати вольтамперометричних та ЕХЛ досліджень процесів у полімерних плівках з інкорпорованими функціональними елементами у вигляді вуглецевих нанотрубок, люмінесцентних напівпровідникових нанокристалів, а також показано застосування люмінесцентних нанокристалів для посилення гомогенної ЕХЛ та показано нові типи люмінесцентних нанокристалів для ЕХЛ застосувань.

#### *ЕХЛ у полімерних плівках з вуглецевими нанотрубками*

Одним з перспективних способів отримання функціональних покриттів для електрохімічного і ЕХЛ аналізу є використання полімерних матриць з впровадженими вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Вуглецеві нанотрубки виконують в матриці роль провідників, по яких заряд у процесі електролізу переходить з поверхні електрода до компонентів розчину, що окислюються / відновлюються. При цьому добре відома каталітична активність ВНТ щодо з'єднань, які не виявляють електрохімічної активності на традиційних електродних матеріалах. Ще однією перевагою електродів,

модифікованих ВНТ є більш низький емнісний струм у порівняно зі звичайними електродами, що підвищує співвідношення сигнал / шум під час електрохімічного детектування аналітів. Таким чином, розробка і дослідження детекторних електродних елементів для електрохімічних і ЕХЛ сенсорів, поверхня яких модифікована з використанням сучасних нанотехнологій, є дуже актуальним завданням.

У роботі досліджувались електрохімічні і ЕХЛ властивості детекторних елементів сенсорів, модифікованих органічними плівками полівінілового спирту (ПВС) з інкорпорованими ВНТ і органічним люмінофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Плівки наносились на СВ підкладки методом спін-коутингу. Дослідження ЕХЛ властивостей модифікованих електродів проводилися на програмно-апаратному комплексі «ЕЛАН-3d».

На рис. 19 наведено результати дослідження електродів, модифікованих люмінофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у матриці ПВС. Аналогічні результати для електродів, модифікованих люмінофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у матриці ПВС з додаванням вуглецевих нанотрубок наведені на рис. 20.

Як видно з порівняння результатів двох досліджень, в ході додання в матрицю ПВС вуглецевих нанотрубок фоновий струм розряду розчинника (крива 1 на рис. 19,а і 20,а) збільшується майже вдвічі. Мабуть це обумовлено збільшенням провідності плівки за рахунок переносу заряду уздовж ВНТ, які мають досить високу електропровідність вздовж латеральної осі.

Також з порівняння рисунків 19,а та 20,а випливає, що хвиля окислення ТФБН чітко видна при потенціалі 0,55 В (рис. 20,а, крива 2), в той час як хвиля окислення ТПА практично не видно (рис. 19,а, крива 2). Таку поведінку досить важко пояснити. Можливо, це пов'язано зі структурою матриці ПВС у різних умовах. З огляду на той факт, що ПВС частково розчиняється у воді, не виключений сильний вплив на його структуру рН середовища, який в даному випадку може значно змінюватися за наявності в розчині ТПА, що зміщує рН у лужну область. При цьому ТФБН на даний параметр розчину практично не впливає.

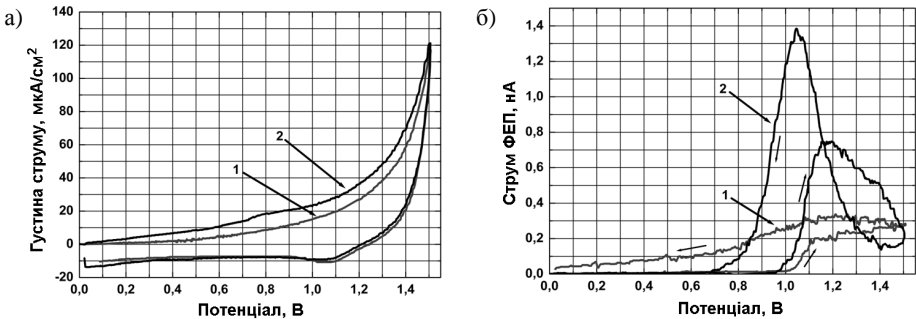


Рис. 19. Циклічна вольтамперограма (а) і відгук ЕХЛ (б) СВ електродів, модифікованих  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в матриці ПВС у воді без додавання співреагента (1) і з додаванням 0,1 мМ ТПА (2). Фоновий електроліт 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ .

Аналіз відгуку ЕХЛ досліджених плівок показує достатню схожість процесів в обох випадках. Емісія ЕХЛ починається при потенціалі близько 1 В після початку окислення люмінофора  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . У другому випадку максимальна інтенсивність світіння приблизно в 1.5 рази вище, але з проведених досліджень неможливо зробити однозначний висновок про те, що це обумовлено саме наявністю в плівці УНТ. Слід зазначити, що



зворотна хвиля ЕХЛ на рис. 19,6 (крива 2) істотно зсунута за потенціалом щодо прямої і має більшу інтенсивність. Це опосередковано може підтверджувати сповільненість процесів у плівках за відсутності в них ВНТ, що призводить до вивільнення додаткових випромінювальних центрів (емітерів) при переполяризації електрода.

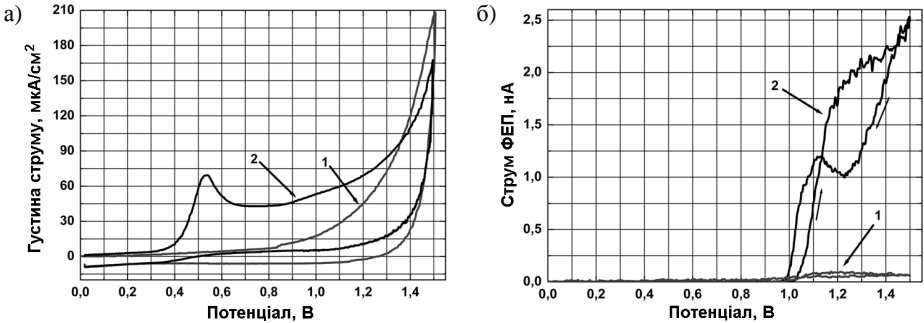


Рис. 20. Циклічна вольтперограма (а) і відгук ЕХЛ (б) СВ електродів, модифікованих  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з ВНТ в матриці ПВС у воді без додавання співреагента (1) і з додаванням 0,13 мМ ТФБН (2). Фоновий електроліт 0,1 М  $\text{NaClO}_4$ .

Також очевидно, що під час додавання в розчин співреагентів ТПА і ТФБН інтенсивність ЕХЛ зростає відносно фонового світіння в 5 (рис. 19,б) і 20 (рис. 20,б) разів відповідно, в той час як зміна електрохімічного струму в першому випадку несуттєва, а у другому – становить приблизно 15 раз. Тобто застосовувати електрохімічний аналіз для визначення ТПА, використовуючи розроблені електродні структури вкрай важко, в той час як ЕХЛ метод дозволяє впевнено детектувати обидва з'єднання в розчині з досить низькою межею виявлення.

#### **Сенсибілізація ЕХЛ квантовими точками**

Також у роботі розглянуто можливість сенсибілізації електрогенерованої хемілюмінесценції напівпровідниковими квантовими точками (КТ) з метою підвищення чутливості детектування речовин у розчинах.

У ряді аналітичних ЕХЛ реакцій, особливо в разі використання реакцій зі співреагентами, збуджений аналіт продукує кванти світла достатньо великої енергії (наприклад, люмінесцентні амінокислоти). При цьому виникають складнощі, пов'язані як з реабсорбцією аналітичного сигналу компонентами досліджуваної системи, так і з реалізацією методу аналізу – необхідність використання кварцової оптики і фотоприймачів, чутливих до ультрафіолету. Наприклад, якщо розглянути флуоресценцію одного з важливих для біомедичних застосувань класу аналітів – люмінесцентних амінокислот (фенілананін, тирозин, триптофан), то навіть триптофан, який має найменшу енергію збудження, має емісію переважно в ближній ультрафіолетовій ділянці спектра.

Технічні труднощі аналізу вирішуються за рахунок подорожчання аналітичної системи, але складнощі, пов'язані з втратою сигналу в самому розчині, далеко не завжди легко розв'язати. При хемілюмінесцентному аналізі така проблема вирішується застосуванням сенсибілізаторів – речовин, що перепоглинають енергію збудженого аналіту і трансформують її з високою ефективністю у випромінювання більш довгохвильового діапазону. При цьому більшість сенсибілізаторів (органічні люмінофори) є електрохімічно активними речовинами. Їхнє використання призводить до часткової

втрати інформації про електрохімічну поведінку аналіту, а при залученні в ЕХЛ реакцію – до повної втрати корисного сигналу через пряме ЕХЛ збудження сенсibilізатора.

Таким чином, актуальною є проблема електрохімічно інертних сенсibilізаторів з високим квантовим виходом люмінесценції. Одними з перспективних кандидатів на роль таких сенсibilізаторів є напівпровідникові квантові точки (КТ). Проведені дослідження показали, що ряд напівпровідникових КТ з широкозонною оболонкою практично не має електрохімічної активності і не вступає в ЕХЛ реакції. При цьому вони мають високий квантовий вихід флуоресценції, спектр збудження, що залежить від їхнього розміру і високу екстинкцію. Такі структури є ідеальними сенсibilізаторами для застосування в ЕХЛ аналізі.

Вивчено характеристики квантових точок CdSe / ZnS і їхнє застосування як сенсibilізатори для прямого ЕХЛ визначення триптофану у водному середовищі. Проведені електрохімічні дослідження триптофану у водному середовищі показали, що тільки його катіонна форма є хімічно активною (відомо, що залежно від рН середовища амінокислоти можуть існувати у формі аніона, катіона або цвіттер-іона). Результати окислення триптофану на нерухомому електроді методом циклічної вольтамперометрії та на обертовому дисковому електроді показують, що відповідний пік струму окислення триптофану з'являється тільки в процесі підкислення розчину.

У нейтральному і лужному середовищі електрохімічне окислення триптофану в доступній області потенціалів не спостерігається. Катіонна ж форма триптофану, яка існує в кислому середовищі, незворотно окислюється при потенціалі 1,32 В.

Оскільки у водному середовищі область доступних електродних потенціалів сильно обмежена через розкладання самої води, то для збудження ЕХЛ процесу необхідний співреагент. Його роль зводиться до формування сильного донора електронів під час окислення. Донор електронів необхідний для екзоенергетичної реакції з окисленими молекулами аналіту, що призводить до електронного збудження останніх. В літературі відомий досить широкий перелік таких з'єднань, найбільш вживаними з яких є трипропіламін, оксалат, персульфат. Спектральний аналіз розчину триптофану у воді дозволяє оцінити довжину хвилі 0–0 переходу у 310 нм, що відповідає енергії збудження більше 4 еВ. При потенціалі окислення 1,32 В для отримання збудженого стану триптофану потрібно донор електрона, потенціал відновлення якого буде принаймні нижче -2,68 В (1,32 В – 4 В). Саме цю енергію і повинен дати співреагент при рекомбінації утвореного донора електрона з окисленою молекулою триптофану.

Як співреагент використовувалося з'єднання тетрафенілбората натрію (NaТФБ). Найбільш поширений співреагент трипропіламін не може використовуватися в істотно кислому середовищі, оскільки він, як і триптофан, гідролізується до відповідного катіона, що призводить до різкого зниження ефективності ЕХЛ.

Попереднє дослідження водного розчину фонового електроліту (0,1 М NaClO<sub>4</sub>), підкисленого 1мМ HClO<sub>4</sub>, і співреагента (1 мМ ТФБ) показало відсутність помітного світіння під час сканування потенціалу робочого електрода в анодній області.

Під час додання в розчин триптофану співреагента ТФБ (1мМ) виникає інтенсивна ЕХЛ (рис.21). Як видно з наведених даних, поява електрохімічного струму окислення триптофану (друга хвиля) повністю збігається з початком ЕХЛ. Перша хвиля струму на рис.21 пов'язана з окисленням самого співреагента на електроді і не супроводжується ЕХЛ. Відносно низька інтенсивність світіння може бути пояснена значним поглинанням короткохвильової ЕХЛ триптофану склом електрохімічної кювети, а також досить низькою чутливістю фотоприймача (ФЕП-140) в цьому спектральному діапазоні і реабсорбцією випромінювання самим триптофаном.

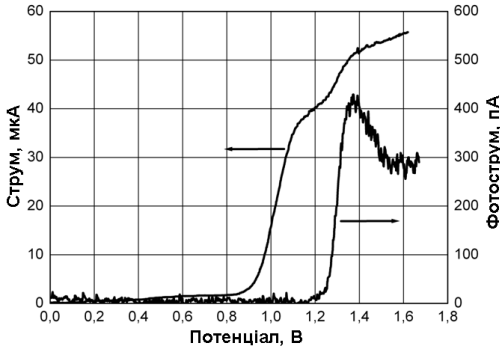
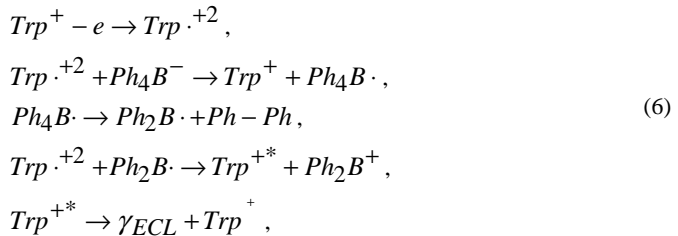


Рис. 21. Анодні вольтамперограми (струм) та ЕХЛ (фотострум) 1мМ триптофану у воді при доданні 1мМ  $\text{HClO}_4$  і 1мМ ТФБ на СВ ОДЕ, фоновий електроліт  $\text{NaClO}_4$  ( $V = 20\text{мВ/с}$ )

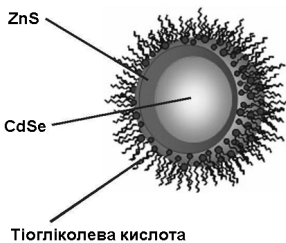
З огляду на дані про механізм генерування ЕХЛ за участі ТФБ, був запропонований такий механізм ЕХЛ триптофану в системі (схема б):



де  $\text{Trp}$  – молекула триптофану,  $\text{Ph}$  – фенільний радикал  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\gamma_{\text{ECL}}$  – квант ЕХЛ.

Для збільшення сигналу ЕХЛ у розчин був доданий сенсibilізатор – напівпровідникові квантові точки  $\text{CdSe/ZnS}$  з органічним покриттям з тїогліколевої кислоти, структура яких наведена на рис.22,а. Ці квантові точки повністю задовольняють основні вимоги до ЕХЛ сенсibilізатора: електрохімічна і хімічна інертність у досліджуваній системі, перекриття спектра поглинання зі спектром емісії триптофану (див. рис.22,б), емісія світла у видимій області спектра, розчинність у воді.

а)



б)

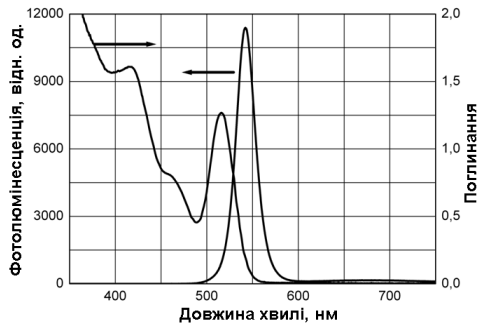


Рис. 22. Структура квантової точки  $\text{CdSe/ZnS}$ , вкритої тїогліколевою кислотою (а) та спектри поглинання і флуоресценції 0.02 мМ їхнього розчину ( $d = 2,5$  нм) у воді (б)

Використані квантові точки є повністю електрохімічно інертними, тобто не вступають в електродні реакції і не реагують з електрогенерованими формами компонентів розчину, мають високу екстинкцію в діапазоні люмінесценції триптофану і ефективно перевипромінюють кванти ЕХЛ останнього у видимій області спектра.

На рис. 23 наведені результати ЕХЛ триптофану за різних концентрацій з сенсibilізацією квантовими точками CdSe/ZnS. Як видно з порівняння даних на рис. 23 і рис. 21, інтенсивність світіння за інших рівних умов збільшилася майже на три порядки, що відповідає такому ж збільшенню чутливості ЕХЛ детектування триптофану. Крім того, в дослідженому діапазоні концентрацій триптофану 0,15÷1,17 мМ залежність максимуму ЕХЛ від концентрації амінокислоти (рис. 23, вставка) практично лінійна.

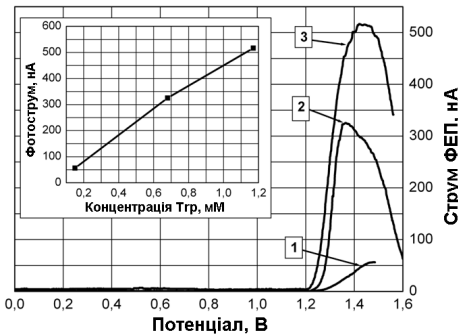


Рис. 23. Залежність інтенсивності ЕХЛ розчину триптофану (1 – 0,15 мМ, 2 – 0,68 мМ, 3 – 1,17 мМ) на СВ ОДЕ Ø2 мм при:  $V = 20\text{МВ/с}$ ;  $n = 2000\text{об/хв}$ ; (розчин: вода + 0,1М NaClO<sub>4</sub> + 1мМ HClO<sub>4</sub> + 0,6 мМ ТФБН + 0,02мМ квантових точок CdSe/ZnS). Вставка: залежність піку ЕХЛ від концентрації триптофану

Таким чином, досліджені характеристики аналітичної системи для ЕХЛ визначення триптофану в ході сенсibilізації квантовими точками CdSe/ZnS вказують на те, що при цьому інтенсивність оптичного аналітичного сигналу істотно підвищується. Це дозволяє розглядати подібні системи як основу для створення ефективних нанофотонних сенсорів нового покоління.

#### **ЕХЛ у плівках з квантовими точками**

В аналітиці спостерігається тенденція до мініатюризації приладів та їхнього перетворення у високотехнологічні та компактні датчики. Багато очікувань щодо електрохімічного та ЕХЛ аналізу пов'язані з модифікацією електродів датчика функціональною плівкою, що містить компоненти для проведення аналітичної реакції. Емісійні властивості тонкої плівки можна досягти шляхом її легування наноматеріалами, такими як напівпровідникові КТ. Вони можуть виступати як редокс медіаторами, так і центрами емісії, що беруть участь в електрохімічних та світловипромінювальних реакціях з компонентами аналізованого розчину. Метою ЕХЛ дослідження було перевірити гіпотезу про те, що емісія ЕХЛ у полімерних плівках з наночастками CdSe/ZnS у реакції зі співреагентами є можливою.

КТ CdSe/ZnS наносили на провідні скляні підкладки з шаром ІТО методом «спін-коутингу» в електропровідній полімерній матриці поліфлуорену. Електрохімічні та ЕХЛ дослідження проводились у стандартній триелектродній кюветі із використанням установки ЕЛАН-3Д. На рис.24 показано емісію ЕХЛ на ІТО електроді, модифікованому плівкою КТ/поліфлуорен, коли потенціал електрода сканується в діапазоні 0 – 2,0 В. Пік випромінювання ЕХЛ спостерігається при потенціалі 1,55 В. Цей результат свідчить про те, що КТ CdSe/ZnS беруть участь у редокс реакції

окислення на ІТО електроді з подальшою ЕХЛ реакцією типу окислювального відновлення зі співреагентом ТПА. Це дозволяє вважати, що нанокристали CdSe/ZnS придатні для застосування в ЕХЛ експериментах та для розробки процедур ЕХЛ аналізу.

В результаті показано, що полімерні плівки, леговані квантовими точками типу ядро/оболонка CdSe/ZnS, можуть застосовуватися для розробки нових аналітичних методик та сенсорів на основі явища ЕХЛ. Можливість їхнього використання була перевірена на прикладі ЕХЛ реакції зі співреагентом ТПА і показано перспективність та актуальність для подальших досліджень та розробок у цьому напрямку.

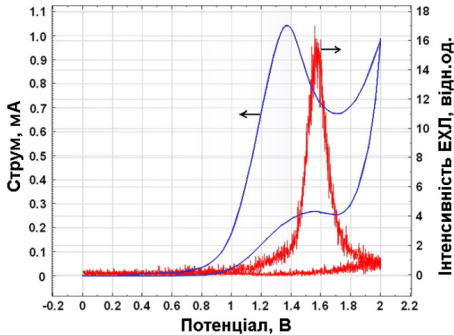


Рис. 24. Циклічна вольтамперограма та емісія ЕХЛ на ІТО електроді, модифікованому плівкою КТ CdSe/ZnS – поліфлуорен, співреагент – 20 мкМ ТПА

#### **Нові типи квантових точок для ЕХЛ досліджень**

Запропонований простий підхід на основі рідинно-фазної лазерної фрагментації, що призводить до швидкого перетворення мікрочастинок CdSe у колоїдні квантові точки. Лазерна фрагментація досягається опроміненням суспензії CdSe в диметилформаміді інтенсивними інфрачервоними пікосекундними лазерними імпульсами з подальшою пасивацією поверхні олеїламином або різними типами фосфінів. Створені КТ виявляють ідеальну колоїдну стабільність, що запобігає агломерації та осадженню, і демонструють характерні характеристики поглинання та флуоресценції КТ, тоді як їхні емісійні властивості дуже залежать від поверхневих станів та застосованих пасивуючих лігандів. Ці КТ демонструють чітку фотолюмінесценцію при однофотонному (405 нм) та багатифотонному (800 нм) збудженні в спектральній області 560–610 нм, що відповідає розміру КТ діаметром приблизно 1,5 – 2 нм.

Існує кілька фізичних підходів типу «зверху вниз» для отримання наночастинок, серед яких важливу роль відіграє лазерна абляція та / або фрагментація в рідинах. Лазерна абляція в рідинах зазвичай використовується для утворення наночастинок благородних металів та деяких неметалевих систем у суспензіях. Окрім лазерної абляції об'ємних мішеней, існує лазерна фрагментація мікрочастинок, що має дещо ширшу перспективу і дозволяє генерувати колоїдні нанокристали неорганічних або органічних сполук. Ця технологія дозволяє розробляти нові речовини, поєднуючи молекулярні властивості з урахуванням характеристик наночастинок, таких як електронні, оптичні або розчинні властивості, що залежать від розміру частинок. Лазерна фрагментація здатна подолати звичайні обмеження синтезу, такі як забруднення процесу внаслідок присутності реакційних домішок, абразивних часток, вибір придатних для використання розчинників, а також фізичних властивостей, таких як мінімально досяжний розмір частинок.

Фрагментація проводилась за допомогою пікосекундної лазерної системи TruMicro 5050 Yb: YAG (довжина хвилі 1030 нм, тривалість імпульсу 7пс). Схема установки для фрагментації наведена на рисунку 25.

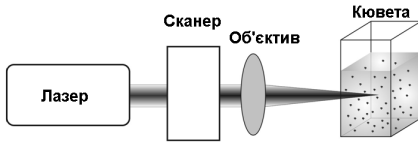


Рис. 25. Схема експерименту з лазерної фрагментації

Квантові точки CdSe, повторно дисперговані в чистому диметилформаміді, мають слабку широкосмугову флуоресценцію з положенням піку приблизно на 655 нм і повною шириною при половині максимуму (FWHM) 201 нм (див. рис. 26). Положення основного піку поглинання знаходиться на 397 нм з половинною шириною на половині максимуму (HWHM) 43 нм. Оцінка діаметра КТ з використанням положення піку абсорбції відповідає розміру частинок приблизно 1,53 нм. Також було встановлено, що під час зберігання КТ CdSe в диметилформаміді їхня флуоресцентна активність зростала з часом. Крім того, це супроводжувалося звуженням спектрів флуоресценції та незначним зміщенням їхнього максимуму в бік коротших довжин хвиль. Після тривалого зберігання КТ CdSe в диметилформаміді (6 днів) пік флуоресценції знаходився при 615 нм з FWHM 152 нм. Така поведінка пояснюється подальшою пасивацією так званих "звисаючих орбіталей" утворених КТ CdSe диметиламіном під час зберігання в розчиннику.

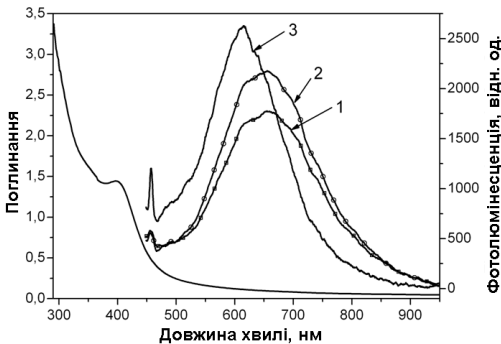


Рис. 26. Еволюція спектрів флуоресценції наночастинок CdSe в диметилформаміді відразу після лазерної фрагментації (1), через дві години після фрагментації (2) та через 6 днів після фрагментації (3) (збудження при 405 нм) та відповідний спектр поглинання свіжосинтезованих КТ

Покрытие поверхні наночастинок значно підвищило ефективність їхньої флуоресценції завдяки блокуванню поверхневих дефектів. Це звичайна поведінка CdSe, враховуючи надзвичайно високе відношення поверхні та об'єму таких наночастинок при розрахунковому розмірі 1,5 нм, коли поверхневі стани великою мірою визначають загальну енергетичну структуру наночастинок. Після модифікації поверхні у всіх зразках спостерігався зсув максимуму флуоресценції у бік коротших довжин хвиль порівняно з немодифікованими зразками, з найбільш вираженим зсувом у випадку модифікації олеїламіном. Модифікація поверхні усіма використаними лігандами забезпечувала гарну стабільність оптичних властивостей зразків. Жодної суттєвої зміни спектрів поглинання та випромінювання не спостерігалося принаймні протягом одного тижня зберігання.

На рисунку 27 показано нормовані спектри флуоресценції та поглинання наночастинок CdSe, модифікованих різними поверхнево активними речовинами. Спектри випромінювання CdSe/триоктилфосфін та CdSe/триметиллолфосфін (рис. 27, б) мають, по суті, однакові характерні ознаки, що свідчать про подібний вплив обох фосфінових сполук на енергетичну структуру утворених наночастинок. Наночастки CdSe/триметиллолфосфін мають пік флуоресценції при 610 нм з FWHM 184 нм і пік поглинання при 404 нм з HWHM 50 нм. Наночастки CdSe/триметиллолфосфін мають пік флуоресценції при 615 нм з FWHM 201 нм і пік поглинання при 392 нм з HWHM 35 нм.

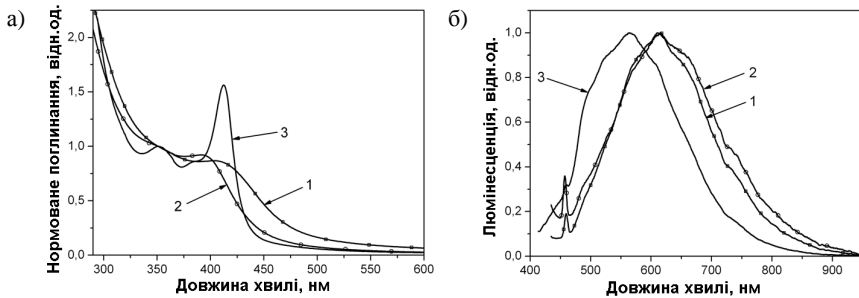


Рис. 27. Нормовані спектри поглинання (а) та флуоресценції (б) квантових точок CdSe, модифіковані: 1) триоктилфосфіном у толуолі, 2) триметиллолфосфіном у диметилформаміді, 3) олеїламіном у толуолі. Збудження флуоресценції при 405 нм

Суттєво більший вплив як на флуоресценцію, так і на поглинання спостерігається, коли олеїламін використовується як поверхнево-активна речовина. Як видно з рис. 27, спектри поглинання квантових точок CdSe/олеїламін у толуолі мають добре розрізнені вузькі піки, що відповідають різним енергетичним рівням квантових точок. Виявлені піки поглинання при 412 та 365 нм з додатковим плечем при 398 нм були відповідно асоційовані з енергетичними переходами  $1S(e) - 1S_{3/2}(h)$ ,  $1P(e) - 1P_{3/2}(h)$ , та  $1S(e) - 2S_{3/2}(h)$ . Положення першого піку поглинання знаходиться при 412 нм з HWHM 12 нм. Також зсув максимуму флуоресценції порівняно з немодифікованими зразками CdSe є найвищим; положення піку відповідає 564 нм з FWHM 185 нм. Положення першого піку поглинання приблизно на 415 нм для нанокристалів CdSe зазвичай пояснюється термодинамічно визначеними частинками «магічного розміру» діаметром близько 15Å. Квантовий вихід фотолюмінесценції визначено кількісно як 2%, використовуючи Rhodamin 6D як стандартний розчиню. Таке значення говорить про наявність непасивованих поверхневих станів. Широкий спектр випромінювання відповідає оптичному збудженню «магічних» КТ CdSe.

На рис. 28 показано спектри збудження колоїдів CdSe/олеїламін. Знайдені піки ефективності збудження добре збігаються із спектром поглинання.

Невеликий розмір отриманих наночастинок CdSe робить їхню візуалізацію досить складною. На рис.29 наведено ТЕМ зображення часток, модифікованих олеїламіном. Через порівняно низький контраст і роздільну здатність на межі можливостей мікроскопа можна було побачити структури порядку 2–3 нанометрів у діаметрі, тоді як діаметр КТ відповідно до положення першого піку поглинання відповідає 1,5 нм.

Таким чином, було досліджено генерацію напівпровідникових наночастинок за допомогою лазерної фрагментації напівпровідникових мікрочастин CdSe. Розроблений метод дозволяє швидко, ефективно і відтворювано синтезувати

надзвичайно малі квантові точки. Одностадійне утворення наночастинок в опроміненій лазером зоні, забезпечує більш просту та пряму модифікацію поверхні порівняно з хімічним синтезом, де вибір поверхнево активних лігандів диктується процедурою синтезу.

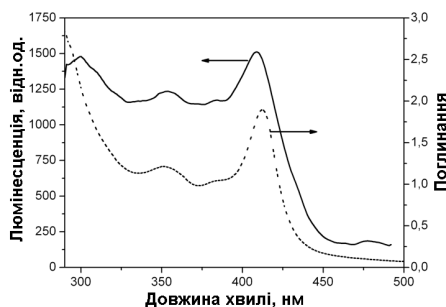


Рис. 28. Спектри однофотонного збудження (суцільна лінія) та поглинання (пунктирна лінія) КТ CdSe, модифікованих олеїламином у толуолі. Випромінювання флуоресценції реєструвалось при 565 нм

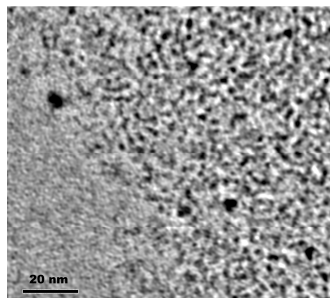


Рис. 29. ТЕМ зображення наночастинок CdSe, модифікованих олеїламином

У шостому розділі «Співреагенти для ЕХЛ у модифікованих електродах» наведено результати досліджень нових типів співреагентів для генерації ЕХЛ у воді.

#### **Новий тип ЕХЛ співреагента – тетрафенілборат іон**

Тетрафенілборат натрію (NaТФБ) є цінним аналітичним реагентом в аналітичній хімії, корисним для визначення деяких катіонів лужних металів, таких як  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  та четвертинних сполук амонію у водних середовищах через їхнє комплексоутворення з ТФБ. У літературі є відомості про емісію ЕХЛ у неводному середовищі з піразолінів та деяких інших люмінофорів під час їхнього окиснення в розчині диметилформаміду, де присутній NaТФБ. Метою цього дослідження є узагальнення властивостей ТФБ як співреагента для генерації ЕХЛ у водних та неводних середовищах, визначення механізмів збудження ЕХЛ у системах з ТФБ та потенціал його застосування для ЕХЛ аналізу. Електрохімічні та ЕХЛ вимірювання проводились в триелектродній кюветі з використанням СВ робочого електрода у вигляді диска ( $\varnothing = 2$  мм) на аналізаторі ЕЛАН-2.

Електрохімічна поведінка ТФБ іона на СВ електроді у водному розчині вивчалась за допомогою методів ЦВАМ (рис. 30,а) та ОДЕ (рис. 30,б). Чітко видно, що ТФБ зазнає незворотного окиснення, що супроводжується забрудненням електродів продуктами реакції. На рис. 30,а показано 3 послідовні циклічні вольтамперометричні сканування, які вказують на незначне зменшення пікового струму окиснення іонів ТФБ від сканування до сканування та відповідне збільшення потенціалу піку. Перше сканування характеризується потенціалом напівпіку приблизно 0,449 В, а зсув потенціалу напівпіку між першим і третім скануванням становить близько 42 мВ.

Електрохімічні дані, отримані на ОДЕ (рис. 30,б), показують значний вплив плівки на процес перенесення заряду, що призводить до відсутності чітко визначеного плато. Водночас було встановлено, що максимальний струм окиснення наступного сканування залежить від часової затримки від попереднього, що вказує на те, що забруднення



електродів під час окислення ТФБ у воді є дещо оборотним, ймовірно через часткову розчинність утвореної плівки на електроді.

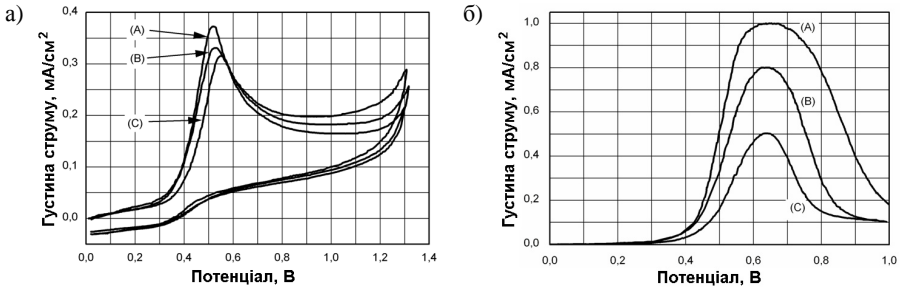


Рис. 30. Вольтамперометрія водного розчину ТФБ (1 мМ) на дисковому СВ електроді, перші 3 послідовних сканування відповідають кривим (А) – (С): а) ЦВАМ,  $V = 100$  мВ/с; б) ОДЕ,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв. Фоновий електроліт 0,1М  $\text{NaClO}_4$

Трис-біпіридилний комплекс рутенію ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) є одним з найважливіших розчинних у воді органічних люмінофорів для ЕХЛ аналізу. На рис. 31,а (крива А) показано окислення  $0,75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  на СВ електроді у воді. З даною концентрацією на СВ електроді приблизно при 1,1 В спостерігається лише незначна хвиля окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , замаскована фоновим струмом. Відповідне фонове випромінювання ЕХЛ у воді (рис. 31,б, вставка) пояснюється відновленням окисленого  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  іонами  $\text{OH}^-$ .

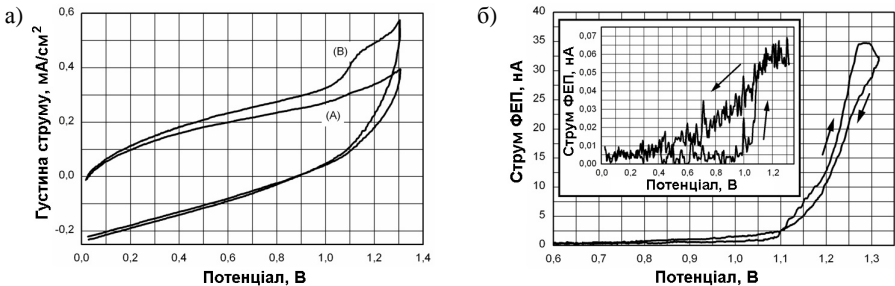


Рис. 31. а) Анодні вольт-амперні криві  $0,75 \times 10^{-4}$  М  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  без  $\text{NaTFB}$  (А) і з додаванням  $1 \times 10^{-4}$  М of  $\text{NaTFB}$  (В) в  $\text{H}_2\text{O}$  на СВ електроді.

б) Відповідне випромінювання ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  і  $\text{TFB}$ . Вставка: фонове випромінювання  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Фоновий електроліт 0,1М  $\text{NaClO}_4$ ,  $V = 100$  мВ/с

Додавання тетрафенілбората натрію (0,1 мМ) до того ж розчину призводить до зростання струму окислення  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  та суттєвого збільшення емісії ЕХЛ (рис. 31,б). Під час окислення ТФБ не спостерігається підвищення ЕХЛ (при потенціалі близько 0,7 В), тоді як значна емісія ЕХЛ починається з потенціалу, що відповідає участі  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  в анодній реакції на електроді.

Спектр ЕХЛ  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  з ТФБ у воді, а також його спектр фотолюмінесценції показані на рис. 32. Отриманий спектр дозволяє зробити висновок, що в системі емісія ЕХЛ походить від збуджених часток  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ .

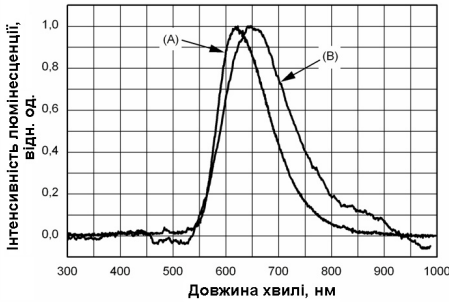


Рис. 32. Спектр фотолюмінесценції (А)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  у воді і ЕХЛ (В) спектр  $0,75 \times 10^{-4} \text{ M Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 + 3 \times 10^{-5} \text{ M NaTfB}$  у воді на СВ ОДЕ. Фоновий електроліт  $0,1 \text{ M NaClO}_4$

Слід зазначити, що через загальну тенденцію аніона ТФБ до осадження різних катіонів у водному розчині спостерігається побічний ефект під час ЕХЛ експериментів з  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Залежність максимумів емісії ЕХЛ від додавання ТФБ до розчину  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  показана на рис. 33 (А і В) як для ЦВАМ методу збудження, так і для ОДЕ. Як видно з рис. 33, для концентрацій ТФБ вище  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  пік ЕХЛ на нерухомому електроді вищий, ніж на обертовому. Це можна пояснити вищим забрудненням електродів та блокуванням струму окислення плівкою, що утворюється під час гетерогенного окислення ТФБ на обертовому електроді, враховуючи його менший потенціал окислення, ніж у люмінофора.

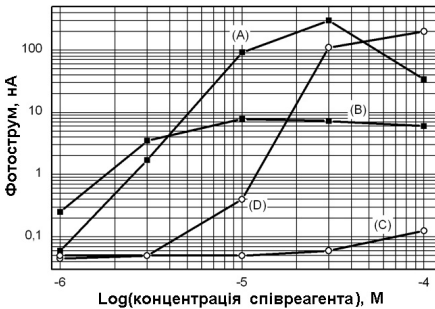


Рис. 33. Залежність максимумів ЕХЛ від кількості ТФБ (А, В) або ТПА (С, D), доданого до розчину  $0,75 \times 10^{-4} \text{ M Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  у воді на нерухомому (А, С,  $V = 100 \text{ mV/s}$ ) і обертовому (В, D,  $V = 20 \text{ mV/s}$ ) дискових СВ електродах. Фоновий електроліт  $0,1 \text{ M NaClO}_4$

Оскільки найпопулярнішим ЕХЛ співреагентом для водних систем є трипропіламін (ТПА), для порівняння проведено відповідні дослідження (рис. 33, С та D). Дані результати вказують на те, що для концентрацій співреагентів нижче  $10^{-5} \text{ M}$  ЕХЛ реакція системи з ТПА набагато слабша, ніж з ТФБ для обертового та нерухомого електродів. При концентрації ТПА до  $10^{-4} \text{ M}$ , емісія ЕХЛ на обертовому електроді перевершує реакцію системи з ТФБ. Таким чином, видно, що ТФБ є більш ефективним, ніж ТПА, для збудження ЕХЛ при низьких концентраціях, тоді як при високих концентраціях більш перспективне використання ТПА як співреагента.

Подальше детальне вивчення ролі ТФБ у ЕХЛ реакціях було проведено в ацетонітрилі з метою усунення труднощів з розчинністю реагентів та / або продуктів та розширення доступного діапазону потенціалів. В ацетонітрилі замість NaTfB використовувався тетрабутиламонія тетрафенілборат (ТБАТФБ) і тетрабутиламонія перхлорат (ТБАП) в якості фонового електроліту. ЕХЛ дослідження ТФБ в ацетонітрилі в реакції з рубреном проводили на обертовому дисковому електроді. Було проведено

два набори експериментів або з постійною концентрацією ТФБ, і з доданням рубрену в систему, або з постійною концентрацією рубрену та зміною вмісту ТФБ.

Коли концентрація ТФБ була постійною ( $5 \times 10^{-4}$  М) і до розчину додавалось  $10^{-6}$  М рубрену, спостерігався спалах ЕХЛ при потенціалі близько 1,25 В (рис. 34,а). Коли вміст рубрену було збільшено до  $3 \times 10^{-6}$  М, за винятком підвищення ЕХЛ при 1,25 В, з'явилось чітке плато при 0,85 В (рис. 34,а). Подальше збільшення концентрації рубрену призводить до зростання першого плато, що відповідає реакції, що починається при 0,85 В відносно другого при 1,25 В. Коли концентрація рубрену досягла  $10^{-4}$  М, ЕХЛ на обох плато була майже рівною за величиною, і саме плато мало хвилеподібну поведінку (рис. 34,б, крива Е). Перше зростання ЕХЛ при 0,85 В пояснюється окисненням рубрену до катіон радикала та його подальшою гомогенною реакцією з ТФБ, що призводить до емісії квантів світла. Зростання ЕХЛ при 1,25 В можна пояснити утворенням дикатіону рубрену та його швидкою реакцією з ТФБ, що також супроводжується ЕХЛ.

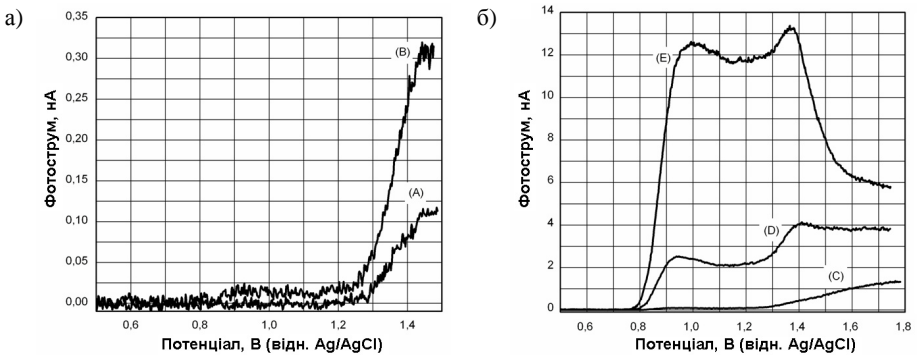


Рис. 34. Анодна ЕХЛ рубрену в ацетонітрилі з  $5 \times 10^{-4}$  М ТБАТФБ на СВ ОДЕ. Концентрація рубрену а) А –  $10^{-6}$  М, В –  $3 \times 10^{-6}$  М; б) С –  $1.1 \times 10^{-5}$  М, D –  $5.1 \times 10^{-5}$  М, Е –  $1.3 \times 10^{-4}$  М. Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв

Порівняння пікової ЕХЛ першої та другої хвилі залежно від концентрації рубрену показано на рис. 35. Обидві залежності демонструють досить лінійну поведінку з нахилами лінійної апроксимації  $1,8 \pm 0,1$  для 1-го плато ( $r = 0,996$ ) та  $0,968 \pm 0,037$  для 2-го плато ( $r = 0,998$ ). Це дозволяє зробити висновок, що ЕХЛ реакція ТФБ з катіоном рубрену відбувається в два етапи, тоді як дикатіон призводить до збудження рубрену в один етап. Це виходить з відношення нахилів обох кривих, яке дуже близьке до 2.

Результати ЕХЛ експерименту в ацетонітрилі, де концентрація рубрену підтримувалась постійною ( $2,5 \times 10^{-5}$  М), а концентрація іонів ТФБ варіювалась в межах  $10^{-6} \div 8 \times 10^{-4}$  М, наведені на рис.36. Видно, що відношення обох плато залишається майже постійним для всіх концентрацій співреагенту. Незначне зменшення нахилу кривих при високих концентраціях ТФБ можна пояснити забрудненням електродів, яке все ще присутнє в ацетонітрилі.

Запропонована схема ЕХЛ процесу ґрунтується на відомих літературних фактах, та на наведених експериментальних результатах. Припускається, що ключову роль в ЕХЛ процесі за участю ТФБ відіграє сильний донор електрона, який утворюється після розпаду одноелектронно окисленого іона ТФБ. Оскільки з літератури відомо, що утворення біфенілу в реакції окислення ТФБ в ацетонітрилі є результатом внутрішньомолекулярної димеризації, очікувано, що у випадку гомогенного

одноелектронного окислення ТФБ радикальним катіоном люмінофору  $A^{+\bullet}$  відбувається утворення радикала дифенілборонію (схеми 8 та 9).

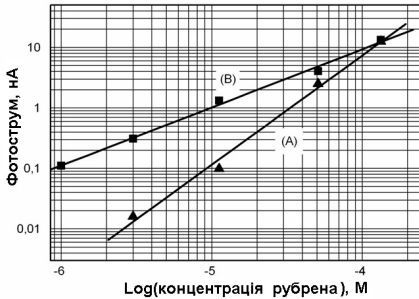
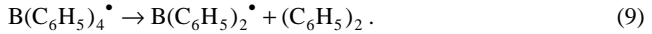
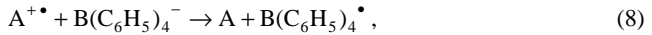


Рис. 35. Залежність пікової інтенсивності ЕХЛ першого (А) та другого (В) плато від концентрації рубрену в ацетонітрилі в присутності  $5 \times 10^{-4}$  М ТБАТФБ на СВ ОДЕ. Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв

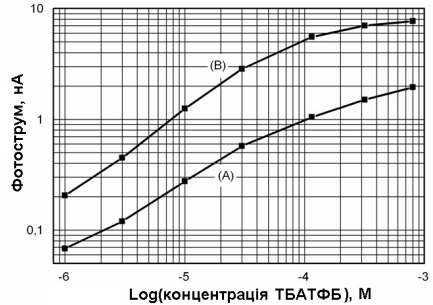
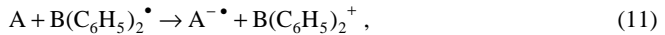
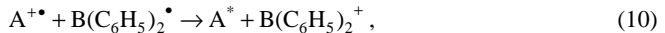


Рис. 36. Залежність пікової інтенсивності ЕХЛ першого (А) та другого (В) плато від концентрації ТБАТФБ в ацетонітрилі в присутності  $2,5 \times 10^{-5}$  М рубрену на СВ ОДЕ. Фоновий електроліт 0,05 М ТБАП,  $V = 20$  мВ/с,  $\omega = 2000$  об/хв

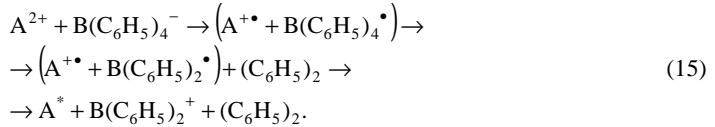
У разі гетерогенного окислення останній негайно окислюється, утворюючи іон радикал дифенілборонію. Цей радикал є часткою, яка віддає електрон радикальному катіону люмінофору зі збудженням останнього (схема 10), або він може служити відновником для молекули люмінофору для генерації ЕХЛ відповідно до схем 11–13.



Описана послідовність реакцій відбувається на першій хвилі окислення люмінофору (див. рис. 34–36). Як видно з послідовності реакцій, такий механізм включає дві окислені молекули люмінофору, і тому інтенсивність ЕХЛ системи має бути пропорційною квадрату концентрації люмінофору в розчині (рис. 35, крива А).

Коли електродного потенціалу достатньо для утворення дикатіону люмінофору, механізм ЕХЛ процесу стає іншим. Дикатіон  $A^{2+}$  гомогенно окислює іон ТФБ з подальшим продукуванням дифенілборонієвого радикала та радикального катіона люмінофору та їхня швидка реакція утворює збуджену форму люмінофору  $A^*$  (реакція 15). У такій схемі для емісії ЕХЛ потрібна лише одна молекула люмінофору, і реакція ЕХЛ має бути лінійно пропорційною концентрації люмінофору в розчині (рис. 35, крива В).





Запропоновані схеми реакцій ЕХЛ у системах з іоном ТФБ добре корелюють з результатами, показаними на рис. 35 щодо участі люмінофору (співвідношення нахилів лінійної апроксимації для залежності першого та другого піків ЕХЛ від концентрації люмінофору близько до 2). Водночас точні форми часток, що генеруються під час окислення іонів ТФБ на електроді та в розчині вимагають подальшого детального вивчення та підтвердження.

Дослідження ЕХЛ реакції за участю аніона ТФБ дозволяє зробити висновок, що ці реакції відбуваються за схемою ЕХЛ зі співреагентом типу окисного відновлення. Показано, що після гомогенного окислення іона ТФБ радикальним катионом органічного люмінофору спостерігається сильна емісія ЕХЛ останнього.

У **7-му розділі «Моделювання процесів в ЕХЛ сенсорах»** наведено результати математичного моделювання процесів дифузійного масопереносу речовини в розчині та переносу і локалізації енергії збудження у функціонально модифікованих електродах ЕХЛ сенсорів на основі тонкошарової кювети.

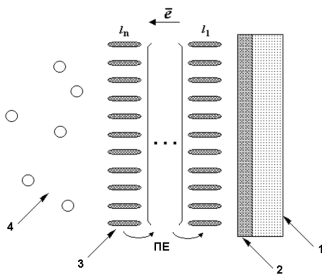


Рис. 37. Структура робочого електрода ЕХЛ сенсора: 1 – підкладка; 2 – прозорий провідний шар; 3 – плівка з люмінофором; 4 – розчин співреагенту

На рис. 37 наведено структурну схему модифікованого електрода ЕХЛ сенсора. Початковою стадією ЕХЛ процесу є подача напруги на електроди, що призводить до переносу електрона між електродом і відповідними молекулами з утворенням аніон радикалів (АР) аналіту (на катоді) і катіон радикалів (КР) закріпленого електросхеми-люмінофору-реагенту (на аноді). АР у міру їхнього утворення дифундують до анода, на який нанесена плівка з електросхеми-люмінофору-реагенту. В результаті бірадикальної рекомбінації на міжфазній межі плівка-розчин у плівці утворюються збуджені стани молекул люмінофору, а в розчині – молекули в основному стані, які повертаються до катода.

Процеси, які відбуваються в плівці, пов'язані з тунелюванням електрона і переносом енергії (ПЕ) між молекулами. Тунелювання обумовлене наявністю в плівці молекул діелектричної матриці, яка необхідна для закріплення в ній люмінофору-реагенту. Подолання зарядом шарів плівки забезпечує утворення іон радикалів (ІР) закріпленого люмінофора. Молекули, що знаходяться в збудженому синглетному і триплетному станах, мають кінцевий час життя, що зумовлює радіаційну дезактивацію збуджених синглетів і радіаційний (фосфоресценція) або безвипромінювальний (внутрішньо молекулярна конверсія) перехід з триплетного стану в основний. Утворені в плівці молекули в основному стані переходять знову в ІР. ПЕ включає в себе міграцію збуджених станів з однієї молекули (донора) на іншу (акцептора) і призводить до послідовного утворення збуджених станів у кооперативній системі просторово взаємодіючих збуджених донорних молекул з сусідніми акцепторними (рис. 37).

Модель процесів в ЕХЛ сенсорі була подана у вигляді двох взаємопов'язаних моделей:

- 1) модель процесів, що відбуваються на поверхні електрода, модифікованого плівкою (перенесення заряду через плівку);
- 2) модель процесів масопереносу в кюветі, заповненій розчином редокс активної речовини.

Всередині кювети розподіл аналіту підпорядковується рівнянню дифузійної кінетики Фіка. Зміна поверхневої густини КР на зовнішньому шарі плівки в часі визначається динамікою процесу переносу електрона з поверхні електрода на зовнішній шар плівки. У загальному спрощеному вигляді процес формування КР на зовнішньому шарі плівки з урахуванням гетерогенної бірадикальної рекомбінації описується з використанням кінетичного рівняння.

В результаті спільного чисельного розв'язання рівнянь для дифузійного масопереносу і кінетики формування ІР на поверхні плівки модифікованого електрода були отримані розподіли молекул АР у часі і в просторі. На рис. 38 наведено залежність від часу нормованого на стаціонарне значення потоку АР до поверхні плівки при міжелектродній відстані 5 мкм для різного співвідношення швидкостей процесів переносу електрона і дифузії (1 – швидкість переносу заряду одного порядку з дифузиею; 2 – швидкість переносу заряду багато більше дифузійного). Потік АР поблизу поверхні плівки безпосередньо визначає кінетику утворення кінцевих продуктів рекомбінації.

У режимі насичення, коли концентрація АР досягає стаціонарного стану має місце стаціонарна емісія аналітичного сигналу  $I_{\text{ЕХЛ}}$ . На рис. 39 наведено залежність частки АР від загальної кількості аналіту (що пропорційно інтенсивності ЕХЛ процесу) від величини міжелектродної відстані кювети сенсора.

Таким чином, результати моделювання виявили такі особливості роботи тонкошарового ЕХЛ сенсора з модифікованим електродом: 1 – кінетика ЕХЛ визначається співвідношенням швидкостей процесів в об'ємі сенсора і в плівці; 2 – швидкість встановлення стаціонарного режиму ЕХЛ випромінювання і інтенсивність емісії ЕХЛ сильно залежать від міжелектродної відстані.

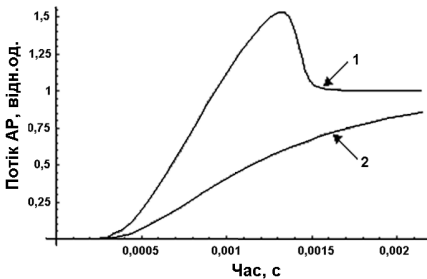


Рис. 38. Залежність нормованого потоку АР до поверхні робочого електрода ЕХЛ сенсора від часу

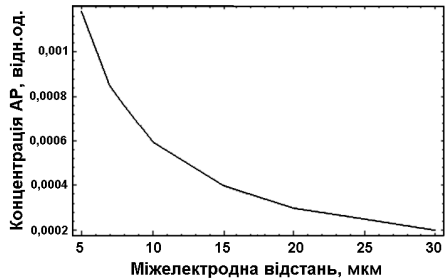


Рис. 39. Залежність стаціонарної інтенсивності ЕХЛ від міжелектродної відстані (умовні одиниці)

Іншим важливим питанням у роботі подібних сенсорів є перенесення і локалізація енергії збудження при бірадикальній рекомбінації. Метою даного аналізу таких процесів на межі розчин-робочий електрод є вибір речовин для створення ефективного ЕХЛ сенсора з робочим електродом, модифікованим плівками з люмінофорами.

Для локалізації енергії збудження в плівці необхідно, щоб енергія першого синглет-збудженого стану закріплених молекул була нижче, ніж у розчиненого активатора. Це пояснюється тим, що при бірадикальній рекомбінації іон-радикалів утворюється короткоживучий перехідний комплекс, в якому відстань між молекулами дуже мала (порядку декількох Å) і реалізується високоефективне безвипромінювальне перенесення енергії збудження між молекулами, що утворюють комплекс.

У роботі розглядається локалізація енергії збудження саме за рахунок безвипромінювального індуктивно-резонансного синглет-синглетного перенесення (механізм Ферстера). Оцінка ефективності індуктивно-резонансного переносу енергії збудження проводилась за теорією Ферстера, яка дозволяє визначити константу швидкості для індуктивно-резонансного переносу енергії між двома молекулами – донором і акцептором. Основною вимогою для перенесення енергії є резонанс енергій збудження донора і акцептора, який виражається інтегралом перекриття їхніх спектрів флуоресценції і поглинання відповідно. Вираз для константи швидкості перенесення має такий вигляд (рівняння 16):

$$k_F = \frac{9000 \ln(10) k^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_a n^4 \tau_D R^6} \int_0^{\infty} \frac{f_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \approx 8.71 \times 10^{23} \frac{k^2 \phi_D}{n^4 \tau_D R^6} J, \quad (16)$$

$$J = \int_0^{\infty} \frac{f_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu, \quad (17)$$

де  $k^2$  – фактор відносної орієнтації дипольних моментів переходу донора і акцептора;  $\phi_D$  – квантовий вихід флуоресценції донора;  $N_a$  – число Авогадро;  $n$  – показник заломлення середовища;  $\tau_D$  – час життя збудженого стану донора;  $R$  – відстань між донором і акцептором;  $J$  – інтеграл перекриття спектрів донора і акцептора;  $f_D(\nu)$  – нормований спектр флуоресценції донора;  $\epsilon_A(\nu)$  – спектр поглинання акцептора;  $\nu$  – частота.

На рис. 40 наведено спектри люмінесценції триптофану і поглинання ДФА. Значне перекриття спектрів поглинання акцептора енергії (ДФА) і флуоресценції донора (Трп) дозволяють розраховувати на ефективне перенесення енергії, і, отже, на ефективну локалізацію енергії збудження при бірадикальній рекомбінації на закріпленому шарі електрохемілюмінофорів.

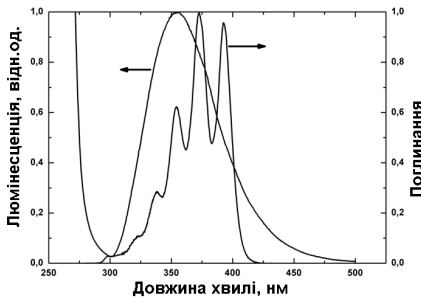


Рис. 40. Нормовані спектри люмінесценції триптофану і поглинання ДФА

Розраховане значення константи швидкості перенесення енергії на відстані, характерній для перехідного комплексу ( $3 \div 5$  Å) становить величину  $1.1 \times 10^{15} \div 5.0 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ , що відповідає середньому часу перенесення  $9.4 \times 10^{-16} \div 2.0 \times 10^{-14} \text{ c}$ .

Розрахований час перенесення суттєво нижчий, ніж час життя збудженого стану донора, тому в даній системі слід очікувати дуже ефективною локалізацію енергії збудження на молекулах закріпленого електрохемілюмінофора при бірадикальній рекомбінації між аніон-радикалами активатора і катіон-радикалами електрохемілюмінофора. Розрахунок за (18) "критичної відстані" перенесення енергії  $R_0$  дає для даної системи величину 31.9 Å.

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln(10) k^2 \phi_D}{128 \pi^5 N_a n^4} \cdot J \approx 8.71 \times 10^{23} \frac{k^2 \phi_D}{n^4} \cdot J. \quad (18)$$

Таким чином, запропонований підхід розрахунку ефективності локалізації випромінювальних центрів у структурі ЕХЛ сенсора з модифікованим робочим електродом, яка дозволяє використовувати як аніон- і катіон-радикали різні речовини. Така локалізація випромінювальних центрів має істотно підвищити ефективність бірадикальної рекомбінації з утворенням випромінювальних центрів за рахунок підбору оптимальних реагентів.

У **восьмому розділі «Аналітичне застосування ЕХЛ на модифікованих електродах»** наведено результати по ЕХЛ визначенню модельних аналітів з використанням модифікованих електродів.

#### **ЕХЛ визначення окисників із використанням плівок ДФА/ПВБ**

Під час дослідження ЕХЛ у плівках полівінілбутиралу (ПВБ) з молекулами люмінофору 9,10-дифенілантрацену (ДФА), отримані на поверхні СВ дискового електроду методом «спін-коутингу» було встановлено, що розчинений кисень викликає досить сильне гасіння емісії ЕХЛ. Припускаючи сильний вплив кисню на ЕХЛ реакцію зі співреагентом ТФБ, є розумним припустити, що деякі інші окисники / гасники можуть впливати на сильний відновник (донор електрона), що утворюється після окислення іонів ТФБ, і, отже, спричинити гасіння ЕХЛ сигналу. На рисунку 41 показано вплив іона гіпохлориту натрію та перекису водню на ЕХЛ сигнал у реакції з 1 мкМ співреагенту ТФБ. Як видно з рисунка, обидві речовини спричиняють істотне зменшення інтенсивності ЕХЛ. Наприклад, додавання 0,33 мМ  $\text{ClO}^-$  призводить до зменшення емісії ЕХЛ майже у 20 разів, тоді як ефект перекису водню менш помітний.

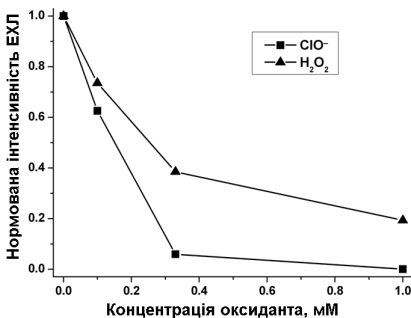


Рис. 41. Зниження емісії імпульсної ЕХЛ внаслідок додавання  $\text{NaClO}$  (квадрати) та  $\text{H}_2\text{O}_2$  (трикутники). СВ електрод, модифікований плівкою 5% ДФА/ПВБ, модифікований плівковим електродом, концентрація ТФБ 1 мкМ. Ширина імпульсу 250 мс, потенціал імпульсу 1,3 В

Незважаючи на той факт, що обидва аналіти можуть бути ефективно окислені на не модифікованому електроді при потенціалі 1,3 В, можна вважати, що вклад окислених продуктів  $\text{ClO}^-$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$  у загальне зниження сигналу ЕХЛ є незначним. Причиною цього є зсув потенціалів усіх електрохімічних процесів на модифікованих плівками електродах у сторону їхнього збільшення, особливо коли відбувається окислення ТФБ, як було показано раніше, і, отже, має місце набагато нижча швидкість окислення цих аналітів. Отже, можна вважати, що гасіння ЕХЛ найшвидше відбувається подібно до системи  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ТПА. Тобто, споживання проміжного продукту – донора електрона, що утворюється після окислення співреагента, але для підтвердження цього припущення для кожного типу аналіту необхідні більш детальні дослідження.



Таким чином, завдяки надзвичайно високій чутливості запропонованої ЕХЛ системи на основі плівок ДФА/ПВБ до концентрації співреагенту ТФБ, вона може бути використана для розробки нових типів ЕХЛ сенсорів та процедур аналізу, зокрема для виявлення речовин, здатних загасити ЕХЛ реакцію зі співреагентом ТФБ або хімічно реагувати з подальшим усуненням його з розчину.

#### ***ЕХЛ визначення на основі впорядкованих плівок ЛБ з люмінофорами***

Підрозділ присвячено демонстрації аналітичного застосування ЕХЛ у впорядкованих полімерних плівках Ленгмюра-Блоджет з ПММА, легованих люмінофором рубреном на прикладі модельного аналізу трипропіламіну.

На рис. 42 наведено залежність відгуку ЕХЛ для 10-шарової ЛБ плівки структури ПММА/рубрен від концентрації ТПА у розчині. Отримані результати показують лінійний діапазон ЕХЛ сигналу від  $10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-2}$  М ТПА з межею виявлення  $2,5 \times 10^{-5}$  М (сигнал/шум = 3). Нелінійність графіка для концентрації ТПА вище  $5 \times 10^{-2}$  М пояснюється збільшенням лужності розчину, оскільки для підтримання рН не використовувався буфер. Хоча виявлення ТПА як аналіту не має багато практичних застосувань, існує багато інших речовин, важливих для аналізу і відомих як ЕХЛ співреагенти, які можна детектувати з використанням запропонованих електродів на основі плівок ЛБ з нерозчинними у воді люмінофорами класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

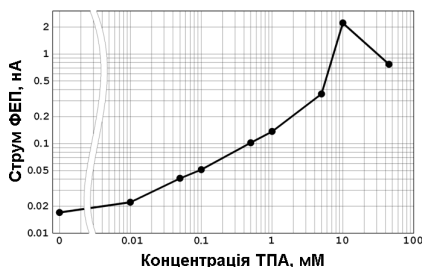


Рис. 42. ЕХЛ відгук 10-шарової ЛБ плівки структури ПММА/рубрен від концентрації ТПА. Розчин:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 М  $\text{LiClO}_4$

#### ***Методика ЕХЛ аналізу триптофану***

У роботі було встановлено, що під час окислення флуоресцентної ароматичної амінокислоти триптофану (Трп) у водних розчинах на СВ електроді в присутності співреагенту тетрафенілбората натрію спостерігається емісія ЕХЛ. Вольтамперометричні та ЕХЛ вимірювання проводили в триелектродній електрохімічній кюветі зі СВ дисковим електродом за допомогою потенціостату Autolab PGSTAT 128N. Інтенсивність ЕХЛ вимірювали за допомогою модуля на основі ФЕП типу ФЕУ-136.

Коли в розчині присутні як Трп, так і ТФБ, спостерігається слабка емісія ЕХЛ, коли відбувається окислення Трп на СВ електроді під час лінійної розгортки потенціалу в розчині фонового електроліту  $\text{NaClO}_4$ . На рис. 43 показано типовий відгук ЕХЛ для розчину, що містить 0,1 мМ Трп і 3 мМ ТФБ зі швидкістю сканування 250 мВ/с. Пік струму приблизно при 0,47 В належить окисленню ТФБ, а пік приблизно при 1,0 В – окисленню Трп.

Як було виявлено в попередніх дослідженнях, окислення ТФБ на електроді не сприяє емісії ЕХЛ і лише споживає ТФБ поблизу електрода поверхні. Таким чином, цілком очікувано, що ЕХЛ збільшиться зі збільшенням швидкості сканування і буде найвищим у разі імпульсного збудження. На рис. 44 наведено приклад імпульсного ЕХЛ відгуку в розчині, що містить різні концентрації Трп і 2 мМ ТФБ.

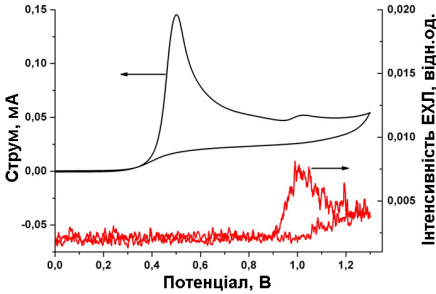


Рис. 43. Циклічна вольтамперограма та відгук ЕХЛ 0,1 мМ розчину Тгр, що містить 3 мМ співреагенту ТФБ,  $V = 250$  мВ/с

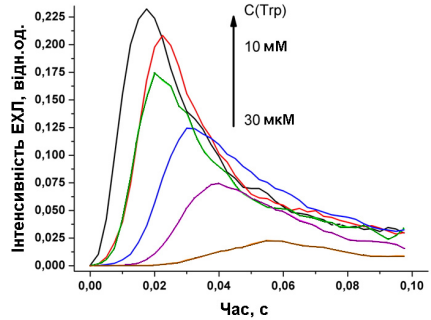


Рис. 44. Імпульсна ЕХЛ 2 мМ розчину ТФБ, концентрація Тгр: 30 мкМ, 100 мкМ, 300 мкМ, 1 мМ, 3 мМ, 10 мМ. Параметри імпульсу: амплітуда 1,3 В, тривалість 0,1 с.

Окислення мілімолярних концентрацій ТФБ на електроді призводить до істотних забруднень поверхні, що, в свою чергу, впливає на кінетику та еволюцію відгуку ЕХЛ.

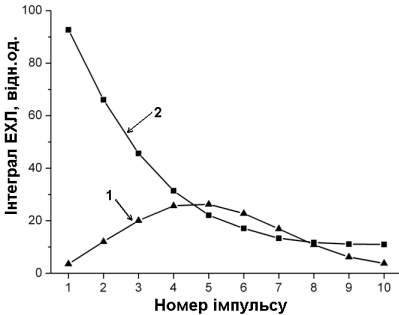


Рис. 45. Еволюція імпульсної ЕХЛ у розчині 0,3 мМ Тгр + 1 мМ ТФБ на чистому електроді (1) та модифікованому плівкою ПВБ (2). Параметри імпульсу: амплітуда 1,3 В, тривалість 0,25 с, інтервал 10 с.

Для виявлення Тгр у водних середовищах були оптимізовані такі експериментальні параметри: концентрація реагенту, тривалість та амплітуда імпульсу потенціалу. Таким чином була побудована калібрувальна діаграма (рис. 46) для визначення ЕХЛ Тгр. Запропонований метод дозволяє визначити Тгр у діапазоні концентрацій 0,3 мкМ – 0,3 мМ з межею виявлення 0,2 мкМ (сигнал / шум = 3). Рівняння апроксимації в log-log координатах:

$$\log(I_{ECL}) = 0.89 \log(C_{Trp}) + 1.91. \quad (19)$$

Таким чином розроблено новий простий метод чутливої та селективної ідентифікації та кількісного визначення Тгр, заснований на його ЕХЛ реакції із співреагентом ТФБ у водних розчинах.

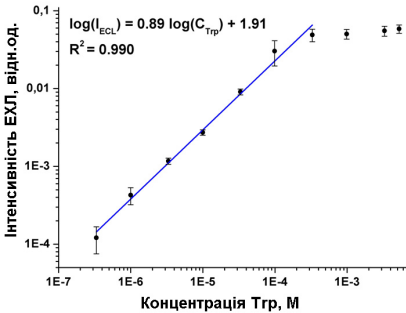


Рис. 46. Залежність інтенсивності ЕХЛ від концентрації Тгр. 2 мМ ТФБ, фоновий електроліт – 0,1 М NaClO<sub>4</sub>, амплітуда імпульсу – 1,3 В, тривалість імпульсу – 0,1 с, інтервал імпульсів – 10 с.

## ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено актуальну наукову проблему узагальнення та систематизації механізмів і характеристик ЕХЛ процесів на електродах, модифікованих різними функціональними покриттями, важливе для створення нових типів вимірювальних елементів для якісного та кількісного аналізу вмісту рідин, що використовують явище електрогенерованої хемілюмінесценції – ЕХЛ.

Показано переваги використання електродів, модифікованих легуваними азотом алмазоподібними плівками, над електродами зі склоуглецю, для електрохімічного аналізу та для збудження ЕХЛ у розчині. Алмазні електроди дозволяють отримувати радикал-рекомбінаційну ЕХЛ у водному середовищі та проводити електроліз при більш високих електродних потенціалах і таким чином розширити номенклатуру аналітів, які можна детектувати методом ЕХЛ. Для найкращого зразка робоче вікно потенціалів лежить в діапазоні від –1.65 В – 1.45 В і становить величину 3.1 В.

Досліджено умови генерації ЕХЛ у полімерних плівках з молекулами люмінофорів (на прикладі 9,10-дифенілантрацену), нанесених методом «спін-коутингу», в ході використання співреагенту тетрафенілборат іону. Запропоновано схему процесу збудження ЕХЛ у такій системі. Отримані результати дозволили оптимізувати умови збудження ЕХЛ за рахунок використання імпульсного режиму електролізу та підвищити чутливість сенсорів з використанням таких модифікованих електродів. Межа детектування співреагента ТФБ в імпульсному режимі на таких модифікованих електродах становить 3 нМ. Показано аналітичне застосування такої ЕХЛ системи для детектування оксидантів на прикладі гіпохлориту та перекису водню, яку призводять до гасіння сигналу ЕХЛ такої системи.

Вивчено вплив електропровідних вуглецевих нанотрубок, впроваджених у діелектричні плівки на поверхні електрода, на протіканні редокс процесів на таких електродах і досліджена генерація ЕХЛ у таких структурах при додатковій інкорпорації в структуру плівки люмінофора Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Продемонстровано збільшення провідності та редокс активності плівки з впровадженими нанотрубками, що призводить до більшої швидкості протікання реакції ЕХЛ.

Показано можливість використання напівпровідникових квантових точок CdSe для сенсibilізації емісії ЕХЛ у системах з низькоефективними емітерами, що дає змогу підвищити ефективність генерації ЕХЛ сигналу і таким чином покращити чутливість визначення аналітів у таких системах. Для випадку детектування амінокислоти триптофан на обертовому дисковому електроді зі співреагентом ТФБ додавання

квантових точок CdSe/ZnS дозволяє підвищити сигнал ЕХЛ у  $1,25 \times 10^3$  разів. Також продемонстровано можливість збудження ЕХЛ таких наночасток під час їхньої іммобілізації на поверхні електрода в електропровідній полімерній матриці.

Продемонстровано можливість отримання багатокольорової ЕХЛ від кількох водонерозчинних люмінофорів, інкорпорованих у полімерні плівки на електроді – рубрену (максимум емісії при 560 нм) та ДФА (максимум емісії при 410 нм). За рахунок гнучкості технології Ленгмюра-Блоджетт і мономолекулярної природи шарів плівки це дозволяє вивчати процеси впливу електрода на емісію ЕХЛ, проникнення заряду та реагентів вглиб плівки, перенесення енергії електронного збудження між двома типами емітерів. Також цей підхід дозволяє суттєво розширити номенклатуру люмінофорів, які можуть бути застосовані для створення електрохемілюмінесцентних сенсорів, та розширити їхні функціональні можливості шляхом розробки на основі таких структур сенсорів з мультиканальним ЕХЛ детектуванням аналітів.

Досліджено ЕХЛ незамінної амінокислоти триптофан у реакції зі співреагентом тетрафенілборат іоном у водному середовищі. Визначено вплив кінетичних параметрів сигналу електролізу та наявності напівпроникної полімерної плівки на електроді на ефективність генерації сигналу ЕХЛ в аналітичній системі амінокислота триптофан – співреагент тетрафенілборат іон, що дозволяє оптимізувати структуру електроду та режим роботи ЕХЛ сенсору для визначення біологічно важливого аналіту триптофану та підвищити чутливість визначення аналіта. Показано, що максимальна ефективність збудження ЕХЛ досягається під час використання імпульсного електролізу. Наявність на електроді напівпроникної плівки ПVB призводить до збільшення інтегрального сигналу ЕХЛ в 3.8 рази, причому максимальний відгук з плівкою спостерігається при першому імпульсі електролізу, а без плівки лише при п'ятому. Запропонований підхід дозволяє селективно визначати Тгр у діапазоні концентрацій 0,3 мкМ – 0,3 мМ з межею виявлення 0,2 мкМ.

На основі комп'ютерного моделювання показано зв'язок між швидкістю переносу заряду крізь полімерну плівку на електроді та кінетикою збудження ЕХЛ при електролізі прямокутними імпульсами, що дозволяє оптимізувати структуру та режим роботи ЕХЛ сенсору з модифікованим електродом. Зокрема з результатів моделювання випливає, що під час використання імпульсного електролізу оптимальний імпульсний відгук ЕХЛ спостерігається, коли швидкість переносу заряду крізь плівку на електроді є одного порядку зі швидкістю дифузійного переносу реагентів у розчині. Також розраховано "критичну відстань" перенесення енергії системи триптофан-ДФА на рівні 31.9 Å.

Розроблено технологію виготовлення люмінесцентних нанокристалів CdSe методом лазерної фрагментації суспензії порошку похідної речовини в органічному розчиннику, яка дозволяє швидко і ефективно створювати високочисті флуоресцентні наночастки без домішок прекурсорів і реагентів. Найкращі зразки наночасток CdSe/олеїламін у толуолі мають перший пік поглинання при 412 нм з FWHM 12 нм, пік флуоресценції при 564 нм з FWHM 185 нм, розрахований діаметр близько 15Å, квантовий вихід фотолюмінесценції близько 2%. Створені наночастки можуть застосовуватися для виготовлення елементів оптоелектронної техніки та для аналітичних задач. Зокрема вони продемонстрували високу ефективність двофотонної фотолюмінесценції, що відкриває значні перспективи їхнього застосування для задач двофотонної мікроскопії, зокрема, для візуалізації біологічних тканин.

*Перспективні напрямки подальших досліджень:* практичне впровадження досліджених типів функціонально модифікованих електродів та ЕХЛ систем на їхній основі для створення нових видів ЕХЛ сенсорів та розробки нових методів ЕХЛ визначення аналітів у різних галузях, зокрема біомедицинській, фармацевтичній, для аналізу навколишнього середовища.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**  
**Статті**

1. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence in systems with tetraphenylborate anion as a co-reactant», *The Analyst*, vol. 136, no. 3, pp. 598–604, 2011.
2. O.M. Bilash, Y.T. Zholudov, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescent detection of labile radical intermediates of electrochemical reactions», *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 10, pp. 2127–2131, 2011.
3. Ю. Жолудов, Е. Белаш, А. Кукоба, та Н. Рожицкий, «Сенсибилизация электрогенерированной хемилуминесценции полупроводниковыми квантовыми точками», *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, т. 2, no. 8. С. 71–75, 2011.
4. Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, Е.А. Кукоба, О.М. Білаш, та М.М. Рожицкий, «Электрохемилуминесцентный анализатор ЕЛАН-3d для биомедицинских исследований», *Радиотехника: Всеукр. межвед. научн.-техн. сб.*, №158. С. 180–186, 2009.
5. Ю. Жолудов, Е. Белаш, та Н. Рожицкий, «Электрохемилуминесцентные свойства органических пленок с внедренными углеродными нанотрубками», *Журнал нано- та електронної фізики*, т. 4, no. 2. С. 02030–1 – 02030–4, 2012.
6. Ю.Т. Жолудов та Н.Н. Рожицкий, «Электрохемилуминесцентные системы с композитными полислоями Ленгмюра-Блоджетт», *Вестник Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. сер.: "физика"*, №1020, С. 97–100, 2012.
7. D.V. Snizhko, Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence at nitrogen doped diamond-like carbon film electrodes», *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 260–266, 2014.
8. С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, В.Е. Стрельникий, Ю. Т. Жолудов, та Н.Н. Рожицкий, «Электрохимические свойства легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда постоянного тока», *Журнал нано- та електронної фізики*, №7(2). С. 020111 – 020111-5, 2015.
9. Y.T. Zholudov, C.L. Sajti, N.N. Slipchenko, and B.N. Chichkov, «Generation of fluorescent CdSe nanocrystals by short-pulse laser fragmentation», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, no. 12, pp. 1–10, 2015.
10. S.A. Kitte, C. Wang, S.Li, Y. Zholudov, L.Qi, J.Li, and G.Xu, «Electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using N-(3-aminopropyl) diethanolamine as coreactant», *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 408, no. 25, pp. 7059–7065, 2016.
11. C. Wang, Y. T. Zholudov, A. Nsabimana, G. Xu, and J. Li, «Sensitive and selective electrochemical detection of artemisinin based on its reaction with p-aminophenylboronic acid», *Analytica Chimica Acta*, vol. 937, pp. 39–42, 2016.
12. S. Majeed, W. Gao, Y. Zholudov, K. Muzyka, and G. Xu, «Electrochemiluminescence of acridines», *Electroanalysis*, vol. 28, no. 11, pp. 2672–2679, 2016.
13. S.A. Kitte, W. Gao, Y.T. Zholudov, L.Qi, A. Nsabimana, Z.Liu, and G.Xu, «Stainless steel electrode for sensitive luminol electrochemiluminescent detection of

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Glucose, and Glucose Oxidase Activity», *Analytical Chemistry*, vol. 89, no. 18, pp. 9864–9869, 2017.

14. S.A. Kitte, M.N. Zafar, Y.T. Zholudov, X.Ma, A. Nsabimana, W. Zhang, and G.Xu, «Determination of concentrated hydrogen peroxide free from oxygen interference at stainless steel electrode», *Analytical Chemistry*, vol. 90, no. 14, pp. 8680–8685, 2018.

15. Y. Zholudov, D. Snizhko, A. Kukoba, H. Bilash, and M. Rozhitskii, «Aqueous electrochemiluminescence of polycyclic aromatic hydrocarbons immobilized into Langmuir–Blodgett film at the electrode» *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 360–363, 2008.

16. Y.T. Zholudov and G.Xu, «Electrogenerated chemiluminescence at a 9,10-diphenylanthracene/polyvinyl butyral film modified electrode with a tetraphenylborate coreactant», *The Analyst*, vol. 143, no. 14, pp. 3425–3432, 2018.

17. Г.Б. Халед, А.В. Кукоба, О.М. Білаш, Ю.Т. Жолудов, Д.В. Сніжко, та К.М. Музика, «Електрохемілюмінесцентна платформа для твердофазного визначення слідових концентрацій поліциклических ароматичних вуглеводнів», *Радиотехника: Всеукр. міжвед. научн.-техн. сб.*, №192. С. 106–112, 2018.

18. Y. Zholudov, N. Lysak, D. Snizhko, O. Reshetniak, and G. Xu, «Electrochemiluminescence analysis of tryptophan in aqueous solutions based on its reaction with tetraphenylborate anions», *The Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3364–3369, 2020.

19. A. Abdussalam, F. Yuan, X.Ma, F.Du, Y.T. Zholudov, M.N. Zafar, and G.Xu, «Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) electrochemiluminescence using rongalite as coreactant and its application in detection of foodstuff adulteration», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 857, p. 113752-1–113752-6, 2020.

20. И. Березовская, Ю. Жолудов, «Спектроскопическое исследование свойств квантово-размерных структур для метода фотодинамической терапии» *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 46, no. 4/5. С. 56–59, 2010

21. Ю.Т. Жолудов, «Перенос энергии возбуждения в оптохемотронном излучателе с модифицированными электродами» *Восточно-европейский журнал передовых технологий*, т. 48, no. 6/5. С. 26–29, 2010.

22. Ю.Т. Жолудов, «Електрохемілюмінесцентне детектування маркованих об'єктів» *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*, т.4, no. 45. С. 133–137, 2010.

23. Ю.Т. Жолудов, «Моделирование переходных процессов в электрохемилуминесцентном сенсоре с модифицированным электродом», *Системы обработки информации*, т. 8, no. 98. С. 75–78, 2011.

### Тези доповідей на конференціях

24. Ю.Т. Жолудов та М.М. Рожицький, «Перенос энергии возбуждения в электрохемилуминесцентном сенсоре с модифицированным электродом», *3-тя Міжнар. науково-технічна конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2008. с. 211.

25. Y. Zholudov, A. Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence for investigation of langmuir-blodgett films containing organic luminophors», in *The 3rd Electrochemistry in Nanoscience meeting (ElecNano3)*, Paris, France, 2009, p. 41.

26. Y. Zholudov, Kukoba, O. Bilash, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence from sandwiched langmuir-blodgett films containing different organic luminophors», in *5th ECHEMS Meeting «Electrochemistry in... Functional Molecules and Materials»*, Weingarten, Germany, 2009, p. 34.

27. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescent detection of tetraphenylborate ion», in *Річна сесія наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія»*, Гурзуф, Україна, 2010. с. 22.

28. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицкий, «Сенсибилизация электрогенерированной хемилуминесценции полупроводниковыми квантовыми точками», in *4-а Міжнар. науково-технічна конф. «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»*, Одеса, Україна, 2010, С.50.

29. Y. Zholudov, O. Bilash, and M. Rozhitskii, «Detection of tetraphenylborate anion in solutions using electrochemiluminescence», in *7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2010)*, Lesbos, Greece, 2010, p. 44.

30. Y.T. Zholudov, O.M. Bilash, A.V. Kukoba, and M.M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence in systems with tetraphenylborate ion as a coreactant», in *16th Int. symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2010)*, Lyon, France, 2010 in *Luminescence*, vol. 25, no. 2, 2010, pp. 202–203.

31. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrochemiluminescence of doped nanoordered organic films», in *Electrochemistry in Nano Structuration of Substrates and Energy, ElecNano4-7th ECHEMS*, Paris, France, 2011, p. OC–17.

32. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, D. Snizhko, and M. Rozhitskii, «Automated electrochemiluminescent analyzer for research and assay», in *7th Int. Conf. "IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications"*, Chania, Greece, 2011, p. 258.

33. Ю.Т. Жолудов, Е.М. Белаш, А.В. Кукоба, та Н.Н. Рожицкий, «Электрохемилуминесцентный анализ биосистем с использованием нанофотонных электродов, модифицированных углеродными нанотрубками», in *36-я Межд. научно-практическая конф. «Применение лазеров в медицине и биологии»*, Судак, Україна, 2011. С. 148–150.

34. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, та M. Rozhitskii, «Tetraphenylboron coreactant for electrochemiluminescent systems», in *63rd Annu. Meeting Int. Society of Electrochemistry*, Prague, Czech Republic, 2012, p. 31.

35. Y. Zholudov, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrogenerated chemiluminescence in composite Langmuir-Blodgett multilayers with organic luminophors», in *4th German-Ukrainian Symposium "Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology"*, Immenau, Germany, 2012, pp.45–46.

36. Yu. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Spectroscopic identification of emitter in electrochemiluminescent reactions with tetraphenylborate anion», in *17th Int. symp. bioluminescence and chemiluminescence (ISBC 2012)*, Guelph, Canada, 2012 in *Luminescence*, vol. 27, no. 2, p. 177.

37. Ю.Т. Жолудов, Н.Н. Рожицкий, та Н.И. Слипченко, «Синтез полупроводниковых наночастиц методом лазерной абляции для аналитических

применений», in *бю Межд. научная конф. «Функциональная база наноэлектроники»*, Алушта, Україна, 2013. С. 74–77.

38. Y. Zholudov, O. Bilash, A. Kukoba, and M. Rozhitskii, «Electrodes modified with carbon nanotubes for electrochemiluminescent bioassay», in *3rd Internat. conf. Nanobiophysics: fundamental and applied aspects (NBP-2013)*, Kharkov, Ukraine, 2013, p. 32.

39. Y. Zholudov and M. Rozhitskii, «ECL in the films synthesized by tetraphenylborate anion oxidation», in *Int. Meeting Electrogenerated Chemiluminescence ECL2014*, Bertinoro, Italy, 2014, p. WE.O4.

40. Y. Zholudov, M. Rozhitskii, «Direct electrochemiluminescent detection of tetraphenylboron anion – an example of self coreactant ECL reaction», in *The 15th Int. Symp. Electroanalytical Chemistry (15th ISEAC)*, Changchun, China, 2015, P. 142–144.

41. Y. Zholudov and G. Xu, «ECL detection of tetraphenylborate ion using 9,10-diphenylanthracene/ polyvinyl butyral film modified electrode», in *Int. Conf. Electrogenerated Chemiluminescence ECL2016*, Bordeaux, France, 2016, p. TU.O6.

42. N.M. Lysak, D.V. Snizhko, Yu.T. Zholudov, and G.Xu, «Electrochemiluminescent method of tryptophan detection for assay of biological samples», in *5th Int. Conf. NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects*, Kharkiv, Ukraine, 2017, p. 120.

43. Yu. Zholudov, A.S. Aljebur, and A. Kukoba, «Top-down synthesized CdSe nanoparticles for electroanalytical and labeling applications», in *39th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2019)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 458–461.

44. D. Snizhko, Y. Zholudov, and O. Bilash, «Sensor based on diamond-like film modified electrodes for bilirubin detection», in *IEEE 39th Int. Conf. Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2019, pp. 471–474.

45. Yu. Zholudov, D. Snizhko, and G. Xu, «Detection of tryptophan based on its electrochemiluminescent reaction with tetraphenylborate anion», in *The 17th int. symp. electroanalytical chemistry & The 3rd int. meeting electrogenerated chemiluminescence (17th ISEAC & 3rd ECL)*, Changchun, China, 2019, pp. 142–143.

46. Y. Zholudov, A. Kukoba, L. Sajti, and B. Chichkov, «Generation of fluorescent nanoparticles by laser fragmentation technique for electrochemiluminescent assay», in *8th Int. Conf. Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL)*, Sozopol, Bulgaria, 2019, pp. 151–156.

47. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, V. Gura, G. Khaled, and G. Xu, «9,10-diphenylanthracene/polyvinylbutyral/glassy carbon based transducer: from spin coater development to electrochemiluminescent applications», in *40th Int. conf. electronics and nanotechnology (ELNANO 2020)*, Kyiv, Ukraine, 2020, pp. 552–556.

48. Y. Zholudov, A. Aljebur, D. Snizhko, and G. Xu, «Electrochemiluminescent detection of tryptophan aminoacid», in *XI Int. Scientific Conf. “Functional Basis of Nanoelectronics”*, Odesa, Ukraine, 2020, pp. 16–19.

49. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, D. Martynov, S. Misochenko, and G. Khaled, «Coreactant-change based strategy towards selective electrochemiluminescent detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media», in *5th Middle East and Africa conf. biomedical engineering (MECBME)*, Amman, Jordan, 2020, Art. 9265173, pp. 1–4.



## АНОТАЦІЯ

**Жолудов Ю.Т. Электрохемилюминесцентні сенсори на основі модифікованих функціональних електродів.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних процесів, що протікають в електрохемилюминесцентних (ЕХЛ) сенсорах для хімічного аналізу, з робочими електродами, модифікованими функціональними покриттями різної структури та складу. В роботі проведено експериментальне дослідження вольтамперних та ЕХЛ властивостей електродів, модифікованих полімерними плівками, що містять органічні люмінофори, напівпровідникові квантові точки, вуглецеві нанотрубки, а також легованих електропровідних алмазоподібних електродів.

Експериментально досліджено новий співреагент тетрафенілборат іон, що є особливо ефективним для збудження ЕХЛ на модифікованих електродах з інкорпорованими люмінесцентними частками.

За допомогою розроблених математичних моделей проведено розрахунки дифузійної кінетики в тонкошаровій кюветі ЕХЛ сенсора та локалізації енергії збудження на поверхні модифікованих електродів, що містять люмінофори.

Також у роботі розроблено новий метод лазерної генерації флуоресцентних напівпровідникових квантових точок для використання в ЕХЛ системах.

**Ключові слова:** алмаз, вуглецева нанотрубка, електрогенерована хемілюмінесценція, квантова точка, люмінофор, модифікований електрод, сенсор.

## АННОТАЦИЯ

**Жолудов Ю.Т. Электрохемилюминесцентные сенсоры на основе модифицированных функциональных электродов.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов элементов и систем. – Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена исследованию физических процессов, протекающих в электрохемилюминесцентных (ЭХЛ) сенсорах для химического анализа жидких сред, с рабочими электродами, модифицированными функциональными покрытиями различной структуры, состава, полученных с использованием технологий «спин-коутинга», Ленгмюра-Блоджетт, осаждением из плазмы тлеющего разряда.

В работе проведено экспериментальное исследование вольтамперных и ЭХЛ свойств модифицированных электродов. Исследованы молибденовые и стеклоглеродные электроды, покрытые проводящими пленками синтетического алмаза, легированного азотом. Для них показано улучшение электрохимических свойств в воде (расширение окна доступных потенциалов, снижение емкостных токов) по сравнению с традиционными электродными материалами. Показаны

связанные с этим особенности протекания ЭХЛ в системе с люминофором  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , также получена рекомбинационная ЭХЛ этого люминофора в воде.

Исследованы ЭХЛ свойства полимерных пленок поливинилбутираля с молекулами люминофора 9,10-дифенилантрацена, нанесенных на стеклоглеродные дисковые электроды методом «спин-коутинга», при использовании сореагента тетрафенилборат иона. Показано, что для таких структур оптимальным способом возбуждения ЭХЛ является импульсный электролиз. Также продемонстрировано аналитическое применение таких структур для определения оксидантов на примере гипохлорит иона и перекиси водорода, наличие которых в растворе приводит к тушению эмиссии ЭХЛ.

Исследована ЭХЛ в упорядоченных полимерных пленках из полиметилметаакрилата с люминофорами рубрен и 9,10-дифенилантрацен, полученных методом Ленгмюра-Блоджет. Получена мультицветная эмиссия ЭХЛ при наличии в разных по порядку слоях пленки молекул разных люминофоров. Показана возможность управлять вкладом в общую эмиссию ЭХЛ каждого из люминофоров за счет изменения порядкового номера слоя полимерной матрицы, в который включается каждый из люминофоров.

Изучено влияние внедрения в диэлектрические пленки на поверхности электрода проводящих углеродных нанотрубок на протекании редокс процессов на таких электродах и исследована генерации ЭХЛ в таких структурах при дополнительной инкорпорации в структуру пленки люминофора  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ . Продемонстрировано увеличение проводимости и редокс активности пленок с внедренными нанотрубками.

Экспериментально исследован новый сореагент тетрафенилборат ион, изучены механизмы гомогенной ЭХЛ и кинетика генерируемой ЭХЛ с его участием. Показано, что его применение особенно эффективно для возбуждения импульсной ЭХЛ на модифицированных электродах с инкорпорированными люминесцентными частицами. Разработан новый метод ЭХЛ детектирования аминокислоты триптофан с использованием сореагента тетрафенилбората. Показано, что модификация рабочего электрода полупроницаемой полимерной пленкой поливинилбутираля приводит к существенному повышению чувствительности ЭХЛ определения триптофана в такой системе.

Также в работе разработан новый метод лазерной генерации флуоресцентных полупроводниковых квантовых точек для использования в ЭХЛ системах, основанный на лазерной фрагментации суспензии порошка  $\text{CdSe}$ , изучены оптические свойства получаемых наночастиц, их применимость для ЭХЛ задач.

С помощью разработанных математических моделей проведены расчеты диффузионной кинетики в тонкослойной ячейке ЭХЛ сенсора и локализации энергии возбуждения на поверхности модифицированных электродов, содержащих люминофоры. В результате моделирования выявлены особенности кинетики переходных процессов массопереноса и ЭХЛ при подаче на электроды сенсора ступеньки потенциала в зависимости от межэлектродного расстояния и проводимости пленки на рабочем электроде. Также оценена эффективность локализации энергии возбуждения, высвобождаемой в реакции рекомбинации, в

пленке люминофора на поверхности электрода для случая анализа аминокислоты триптофан с применением люминофора 9,10-дифенилантрацен.

**Ключевые слова:** алмаз, квантовая точка, люминофор, модифицированный электрод, сенсор, углеродная нанотрубка, электрогенерированная хемилюминесценция.

## ABSTRACT

**Zholudov Y.T. Electrochemiluminescent sensors based on modified functional electrodes.** – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences on speciality 01.04.01 – physics of devices, elements and systems. – Kharkiv National University of Radioelectronics, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to the research of physical processes taking place in electrochemiluminescent (ECL) sensors for chemical analysis, with working electrodes, modified using functional coatings of different structure and composition.

An experimental study of the current-voltage and ECL properties of electrodes modified with polymer films containing organic phosphors, semiconductor quantum dots, carbon nanotubes, and doped electrically conductive diamond-like electrodes was performed.

A new co-reactant, tetraphenylborate ion, which is particularly effective for ECL excitation at modified electrodes with incorporated luminescent particles, has been experimentally investigated.

Using the developed mathematical models, the calculations of the diffusion kinetics in the thin-layer cell of the ECL sensor and the localization of the excitation energy on the surface of the modified electrodes containing phosphors were performed.

A new method of laser generation of fluorescent semiconductor quantum dots for use in ECL systems has also been developed.

**Key words:** carbon nanotube, diamond, electrogenerated chemiluminescence, luminophore, modified electrode, sensor, quantum dot.

Підп. до друку 07.04.21. Формат 60x84 1/16. Умов. друк. арк. 2.8.

Тираж 100 прим. Ціна договірна. Зам. 7/03

Віддруковано в типографії ФОП Андреев К.В.  
61157, Харків, вул. Богомольця, 9, кв. 50.

Свідоцтво про державну реєстрацію  
№24800170000045020 від 30.05.2003 р.  
ep.zakaz@gmail.com тел. 063-993-62-73

