

УДК 544.6, 544.7

EDN: MLTFKI

© Н. Г. Суходолов, Н. С. Иванов, А. С. Гладчук, Е. П. Подольская, 2026

ПЛЕНОЧНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУР ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

Методом постадийного введения реагентов в раствор получены монослои октадециламина, содержащие в своем составе гексацианоферраты железа и меди, а также производные ферроцена. С целью создания электродов полученные монослои перенесены методом Ленгмюра – Блоджетт на твердую токопроводящую поверхность.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра – Блоджетт, пленочные электроды, берлинская лазурь и ее аналоги

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные электроды используют при изготовлении интегрированных кремниевых плат для "умных" электрохимических сенсоров. В тонкослойных ячейках с тонкопленочными электродами происходит быстрое и полное окисление или восстановление электроактивных веществ в небольших объемах, что позволяет проводить экспресс-анализ. Кроме того, одним из преимуществ тонкопленочных электродов является отсутствие поступления в раствор загрязняющих систему ионов. Основным условием для создания тонкопленочных электродов является равномерное распределение электроактивного материала в тонком слое. Этого можно добиться путем нанесения методом распыления, но данный процесс требует жестких условий, что может привести к разрушению электрохимической системы. Поэтому для получения равномерного слоя на поверхности часто применяют метод Ленгмюра – Блоджетт (Л-Б) [1, 2], который представляет собой простой метод организации молекул в мономолекулярном слое на поверхности жидкости и их переноса на твердую подложку. Полученные таким образом мультимолекулярные структуры (ММС) или пленки Ленгмюра – Блоджетт (ПЛБ) привлекают исследователей, как минимум, по двум причинам. Во-первых, путем переноса определенного количества монослоев на твердую подложку можно точно задавать толщину покрытия, во-вторых, состав ПЛБ можно менять от слоя к слою, получая, таким образом, пленки с заданными на молекулярном уровне свойствами. Хотя метод Л-Б не решает всех проблем, связанных с построением твердофазных структур, он обеспечивает контроль ориентации и положения молекул в моно- и мульти-

молекулярных пленках, который не может быть достигнут другими методами.

Одним из приложений метода Л-Б является получение гибридных материалов, сочетающих в себе свойства органических и неорганических веществ [3]. Уже сейчас гибридные материалы находят широкое применение. Метод Л-Б не только является способом организации углеродных нанотрубок, но и позволяет интегрировать их в органическую фазу [4–6]. Материалы на основе ПЛБ полиоксиметаллатов используются в медицине и химическом анализе, при создании магнитных материалов [7]. С помощью метода Л-Б создают катализаторы [8] и полупроводники [9–11].

Аналоги берлинской лазури (БЛ-аналоги) вызывают большой интерес из-за обширного ряда свойств, которые можно получить воздействием на них магнитного поля, света, температуры или давления. Координационные наночастицы получают, с одной стороны, для изучения влияния измелченности на коллективные магнитные свойства [12], а с другой стороны, с целью придания им магнитных свойств внешними воздействиями. Наноразмерные частицы БЛ-аналогов могут быть потенциальными кандидатами для создания устройств хранения информации. В литературе описано несколько методов создания БЛ-аналогов, в основном, с использованием органических или неорганических средств защиты или шаблонов [13–15].

Наночастицы гексацианоферрата меди могут быть получены с помощью метода Л-Б путем адсорбции отрицательно заряженных наночастиц, растворенных в воде, на монослой катионоактивного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Было обнаружено, что в зависимости от концентрации предшественников наночастиц в субфазе могут

быть получены две системы. При высоких концентрациях ($> 10^{-5}$ М) коллоидные БЛ-аналоги адсорбируются на поверхность за счет электростатического взаимодействия, разрушая монослой. При низких концентрациях получаются хорошо организованные ПЛБ, в которых наблюдается частичная диссоциация коллоидных БЛ-аналогов [16]. Подобные системы используют для создания химических датчиков. Например, ПЛБ 100 нм частиц гексацианоферрата никеля на монослое бромид диоктадецилдиметиламмония используют в качестве датчика на ионы калия [14], а ПЛБ, содержащие 20 нм частицы БЛ-аналогов, — в качестве биодатчиков на глюкозу [15]. Сходное применение (химические датчики, катализ) находят ПЛБ на основе производных ферроцена (Fc). Циклопалладаты ферроценилимина применяются в качестве катализаторов в реакциях сопряжения [17]. Например, дифильный циклопалладат ферроценилимина применяется в качестве катализатора в гомогенной реакции перекрестного сопряжения Хека – Сузуки при повышенной и комнатной температурах [18].

Скорость одноэлектронного обмена



между окисленной и восстановленной формами ферроцена очень высока как в гомогенной, так и в гетерогенной окислительно-восстановительной реакции. Следующие характеристики позволяют выделить этот класс веществ в качестве электроактивных для различных электродных систем:

- большой ионный радиус;
- малый заряд и сферическая структура ферроценового ядра;
- практическая нерастворимость ферроцена в воде и водных растворах электролитов (менее 10^{-6} моль/л);
- малая растворимость солей феррицениевых форм, в частности алкильных, с анионами большого размера, которая быстро изменяется с увеличением числа углеродных атомов в алкильном заместителе.

Следует отметить, что потенциал электрода с использованием системы Fc/Fc^+ в качестве электродного материала не будет зависеть от pH, поскольку ни алкилферроценовые, ни алкилферрицениевые соединения не проявляют кислотно-основных свойств в водных растворах электролитов.

Целью настоящей работы является изучение электрохимических свойств ПЛБ на основе БЛ-аналогов (гексацианоферратов железа и меди) и производных ферроцена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все неорганические реактивы использовались только марок "ОСЧ" или "ХЧ" и не подвергались дополнительной очистке. Растворы солей меди и железа готовились непосредственно перед проведением эксперимента путем растворения точных навесок.

Октадецилферроцен $\text{FcC}_{18}\text{H}_{37}$ (хроматографический анализ показал содержание более 95% основного вещества) дополнительной очистке не подвергался. Калиевая соль нафтализена-1,5-дикарбоксилата $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{COOK})$ синтезирована в Государственном институте прикладной химии и не подвергалась дополнительной очистке. Стеариновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) подвергалась шестикратной перекристаллизации из абсолютного этанола до получения чистоты $\geq 99.8\%$, которая определялась измерением $T_{\text{пл}} = 69.5^\circ\text{C}$.

В качестве буферных растворов использовались стандарт-титры.

Гексан марки "ХЧ" МРТУ-6-09 с температурой кипения $64.8\text{--}65^\circ\text{C}$ дополнительной очистке не подвергался.

Использовали дистиллированную воду со значением удельной электропроводности $\alpha = 2 \div 3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}(\text{Ом} \cdot \text{см})$ и поверхностным натяжением $\sigma = 72.7 \text{ мН/м}$ при 20°C .

Перед нанесением ПЛБ стеклянные пластины с прозрачным электропроводящим покрытием из оксида индия – олова тщательно промывали в гексане. Сопротивление проводящей поверхности измеряли с помощью авометра марки Щ-4313, и оно составляло $0.4\text{--}0.6 \text{ МОм}$. ПЛБ были получены с помощью полуавтоматической установки [19], которая позволяет поддерживать постоянную заданную величину поверхностного давления в процессе опыта и осуществлять возвратно-поступательное движение твердой подложки с постоянной скоростью. Используемая методика получения и переноса монослоев, содержащих берлинскую лазурь и ее аналоги, подробно описана в [20].

Потенциометрические измерения ПЛБ, модифицированных гексацианоферратами, производились в растворах KCl , NH_4Cl , CsCl и MgCl_2 , приготовленных на дистиллированной воде путем разбавления исходного 0.1 моль/кг раствора до растворов с концентрациями $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$.

Потенциометрические измерения проводились с использованием потенциометра И-130 при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. В качестве pH-метрического электрода использовался стеклянный электрод марки ЭСЛ-515, предварительно прокалброванный в стандартных pH-буферных растворах, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методики формирования монослоя

Для получения ленгмюровских пленок прежде всего необходимо, чтобы вещество образовывало стабильные мономолекулярные слои на поверхности жидкой субфазы. Этому условию, как правило, удовлетворяют молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющие полярную гидрофильную "головку" и длинный углеводородный липофильный "хвост". Свойства монослоя зависят от типа ПАВ. Катионактивные ПАВ в монослое могут находиться как в неионизированном, так и в ионизированном состоянии.



Смещение равновесия этой реакции происходит за счет изменения pH раствора, и монослой может либо сжиматься, либо расширяться за счет электростатического отталкивания частиц.

Нами была разработана методика введения в монослой частиц берлинской лазури и ее аналогов путем последовательного ввода реагентов в субфазу.

Схема взаимодействия положительно заряженного монослоя октадециламина (ОДА) с комплексными анионами и процесс образования нерастворимых гексацианоферратов изображены на рис. 1 на примере образования берлинской лазури.

ПЛБ, на которых проводили непосредственно электрохимические исследования, формировали на поверхности стеклянной пластины с нанесенным на одну из сторон токопроводящим слоем SnO_2 (рис. 2). Сигнал с пластины снимали при помощи медного проводника, припаянного к токопроводящей стороне пластины, в качестве припоя использовали Ga. Его использование обусловлено тем, что он обладает хорошей адгезией к стеклу и температурой плавления $T_{\text{пл}}(\text{Ga}) = 28 \pm 2^\circ \text{C}$. Тем самым мы могли быть уверены, что при пайке не возникает никаких термических изменений в полученной структуре.

Для получения ПЛБ октадецилферроцена на поверхность водной фазы, очищенной от пыли, наносили по каплям 10–12 мл его раствора в н-гексане ($C = 6 \div 9 \cdot 10^{-5}$ моль/л) из калиброванной пипетки на 5 мл, который после испарения растворителя давал нерастворимый монослой. Далее полученный МС, находящийся между подвижным барьером и барьером весов Ленгмюра, сжимали до нужной величины поверхностного давления при помощи подвижного барьера ($v = 5$ см/мин), отвечающего конденсированному состоянию МС, равного ≈ 20 мН/м. Затем твердую подложку закрепляли в погружающем устройстве и осуществляли перенос МС на подложку.

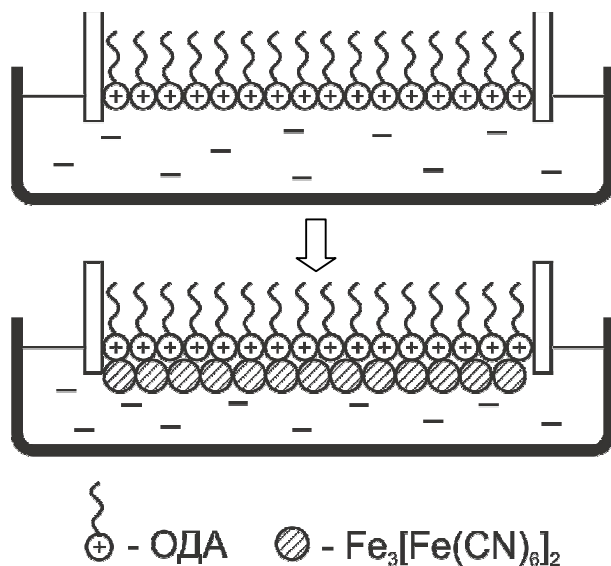


Рис. 1. Схема получения монослоев ОДА, содержащих берлинскую лазурь.
ОДА — октадециламин

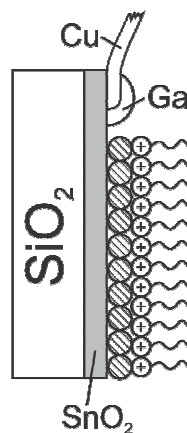


Рис. 2. Схема электрода с нанесенным монослоем ОДА, содержащим берлинскую лазурь

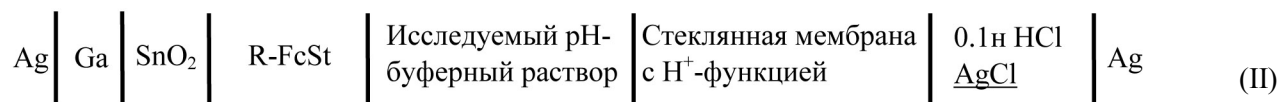
После нанесения производного ферроцена на пластинку необходимо было создать Red-Ox систему, т.е. получить окисленные формы RFe^+ и стабилизировать их анионом нафторизовалеариановой кислоты $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{COO}^-$ (F_9Val^-). Для этого использовали источник питания постоянного тока типа Б5-49 и платиновый электрод, который погружали в раствор KF_9Val в воде ($C = 10^{-3}$ моль/л) вместе с приготовленным ферроценовым электродом, и подавали напряжение 1.5 В. Длительность окисления составляла 3 минуты.

При стабилизации феррицений-катиона анионом стеариновой кислоты $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COO}^-$ (St^-)

методика нанесения претерпевала некоторые изменения. После нанесения МС на водную субфазу твердую подложку закрепляли на погружающем устройстве, после чего производили нанесение МС октадецилферроцена в фазе погружения. Устройство останавливали, когда пластина была погружена в воду, с поверхности водной фазы удаляли монослой октадецилферроцена и наносили раствор стеариновой кислоты в н-гексане ($C = 10^{-4}$ моль/л) по каплям (5–7 мл). После испарения растворителя МС стеариновой кислоты сжимали при помощи подвижного барьера до конденсированного состояния (давления, равного ≈ 20 мН/м), а затем подложку поднимали из воды, перенося стеариновую кислоту на твердую подложку с уже нанесенным МС ферроцена. Такая методика получения ПЛБ на твердой подложке позволяет наиболее близко расположить катионы RFe^+ и анионы — стабилизаторы St^- .

Потенциометрические измерения

Перед началом потенциометрических измерений края всех электродов и место припая были изолированы парафином. Это требуется для того, чтобы избежать нестабильности потенциала из-за истечения тока с краев покрытия SnO_2 и галлиевого припая, на которых не была нанесена ПЛБ. Для измерения ЭДС гальванических элементов использовался потенциометр И-130. Потенциометрические измерения ПЛБ, модифицированных гексацианоферратами, производились в растворах KCl , NH_4Cl , CsCl и MgCl_2 , приготовленных на дистиллированной воде путем разбавления исходного 0.1 моль/кг раствора до растворов с концентрациями $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. На основе ПЛБ, содержащих гексацианоферраты железа и меди, были составлены электродные системы:



На основе ПЛБ октадецилферроцена, стабилизированных анионами нонафторизовалериановой кислоты, был составлен электрод II рода:

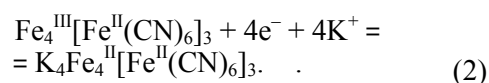


Примечание. В (I, III) KCl(нас) — насыщенный, в (I–III) $\underline{\text{AgCl}}$ — осадок.

В системах I и III в качестве измерительного электрода использовали полупроводниковую пластину SnO_2 с нанесенными слоями октадецилами, содержащими наночастицы гексацианоферратов, или монослоями производных ферроцена, соответственно. В системе II измерительным электродом являлся классический pH-метрический электрод, а электродом сравнения пластина SnO_2 с нанесенными монослоями алкилферроцена, модифицированными стеариновой кислотой. Сохранение нернстовой зависимости (угловой коэффициент наклона 59 мВ) подтверждает возможность

использования пленочного ферроценового электрода в качестве электрода сравнения.

Электрохимические реакции с участием пленки малорастворимой берлинской лазури и БЛ-аналогов, нанесенных на электрод, протекают с участием катионов фонового электролита, которые поступают в пленку из раствора при ее восстановлении и выводятся из нее при окислении [21]:



Результаты потенциометрических измерений пленки $\text{ОДА}/\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в растворах KCl различных концентраций представлены на рис. 3, а. Тангенс угла наклона прямой составляет 52 ± 3 мВ, это значение близко к значениям для электрохимического процесса с участием одного электрона. Сходная картина наблюдается для раствора KCl и на пленке $\text{ОДА}/\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (рис. 3, б). Но прямолинейная зависимость сохраняется только в области концентраций от 0.1 до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, тангенс угла наклона прямой составляет 55 ± 3 мВ. Отклонение от прямолинейной зависимости в области низких концентраций, вероятно, связано с удерживанием ионов K^+ в структуре пленки, что приводит к некоторому нарушению обратимости процесса.

Для электрохимической системы на основе ПЛБ $\text{ОДА}/\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ прямолинейная зависимость ЭДС гальванического элемента от активности ионов NH_4^+ наблюдается во всем диапазоне измеренных концентраций (от 0.1 до 10^{-4} моль/кг), тангенс угла наклона прямой составляет 41 ± 3 мВ (рис. 3, в). В растворах же, содержащих катионы

Na^+ , Cs^+ и Mg^{2+} , не удалось добиться устойчивых значений электродных потенциалов.

На рис. 3, г, представлены зависимости ЭДС гальванического элемента на основе ПЛБ $\text{ОДА}/\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в растворах, содержащих различные концентрации ионов Na^+ , NH_4^+ , Cs^+ и Mg^{2+} . Таким образом, для этой системы наиболее близкие значения углового коэффициента к теоретическим значениям наблюдаются в растворах ионов NH_4^+ (50 ± 4 мВ). Зависимость ЭДС гальванического элемента от концентрации катионов Na^+ линейна, но угол наклона прямой меньше теоретического значения и составляет 22 ± 3 мВ. Угол наклона прямой потенциала в растворах соли цезия составляет 32 ± 5 мВ, что также меньше значения, рассчитанного по уравнению Нернста. Для растворов, содержащих катионы Mg^{2+} , значение углового коэффициента составляет 12 ± 2 мВ. Отклонения от теоретических значений потенциала в растворах ионов Na^+ , Cs^+ и Mg^{2+} , вероятно, также связаны с их удерживанием в структуре пленки и, следовательно, нарушением обратимости процесса.

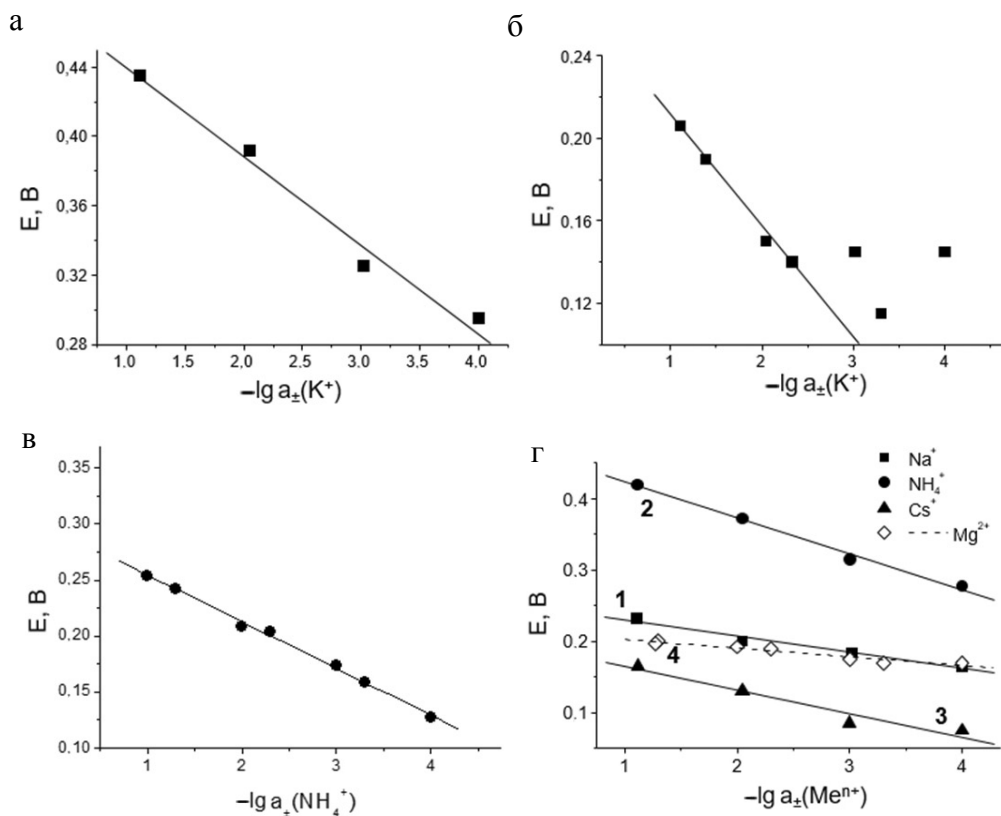
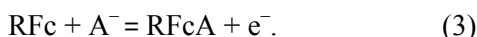


Рис. 3. Зависимость ЭДС гальванического элемента ($\text{ОДА}/\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) от активности K^+ (а); зависимость ЭДС гальванического элемента ($\text{ОДА}/\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) от активности K^+ (б); зависимость ЭДС гальванического элемента ($\text{ОДА}/\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) от активности NH_4^+ (в); зависимость ЭДС гальванического элемента ($\text{ОДА}/\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) от активности ионов: 1 — Na^+ , 2 — NH_4^+ , 3 — Cs^+ , 4 — Mg^{2+} (г)

Еще одной системой, в которой осуществляется одноэлектронный процесс, является ферроцен-феррицениевая. Феррицений-катион образует с анионами водорастворимые соли. Для стабилизации и выделения феррицений-катиона используются анионы больших размеров, способные взаимодействовать с катионами, у которых плотность заряда достаточно мала (ClO_4^- , BF_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$). Нами были использованы анионы нонафторизовалериановой кислоты F_9Val^- и анионы стеариновой кислоты St^- . Анион нонафторизовалериановой кислоты благодаря высокоэлектроотрицательному фтору обладает наиболее стабилизирующим действием, а анион стеариновой кислоты можно наносить по методу Л-Б, получая таким образом стабильную бислойную структуру.

Стабильность окисленных форм ферроценсодержащих соединений может быть достигнута в результате использования наиболее устойчивых производных феррицения. Введение электрондонорных заместителей (например, алкильных) в пентадиенильное кольцо феррицинильного ядра значительно увеличивает устойчивость последнего к процессам разрушения. Октадецилферроцен обладает необходимой устойчивостью, что позволяет получить феррицений-катион путем электрохимического окисления [22].

Феррицений-катион взаимодействуют с анионом A^- (где $\text{A}^- = \text{St}^-$, F_9Val^-) с образованием RFcA , и общая реакция выражается как



Результаты потенциометрических измерений ПЛБ на основе октадецилферроцена, стабилизированного стеариновой кислотой, представлены

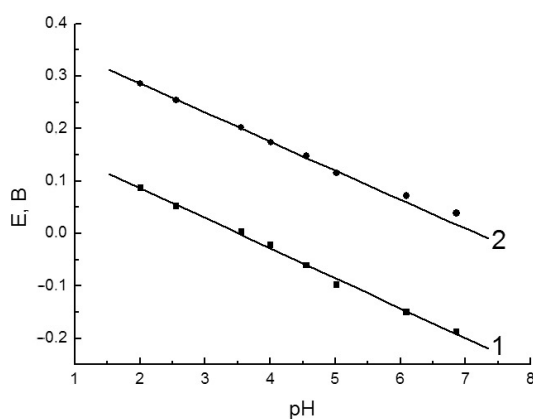


Рис. 4. Калибровочные кривые стеклянного рН-метрического электрода. Электрод сравнения: 1 — стандартный хлоридсеребряный электрод, 2 — ПЛБ на основе октадецилферроцена (гальванический элемент II))

на рис. 4. Тангенс угла наклона для стеклянного электрода (зависимость 1 на рис. 4) равен 57 ± 6 мВ, а для системы, содержащей октадецилферроцен, стабилизированный стеариновой кислотой (зависимость 2 на рис. 4), — 53 ± 5 мВ. Эти значения позволяют сделать вывод о том, что электрохимический процесс (3) происходит с участием одного электрона. Наличие прямолинейной зависимости для системы, стабилизированной стеариновой кислотой, и значение углового коэффициента, близкого к теоретическому, позволяют использовать Red-Ox систему на основе октадецилферроцена, нанесенную в виде ПЛБ на поверхность SnO_2 , в качестве электродов сравнения при потенциометрических измерениях. Кроме того, так же как и стеариновая кислота, октадецилферроцен практически не растворим в воде. Применение таких электродов целесообразно, когда необходимо соблюдать чистоту исследуемого раствора.

Возможность реализации электродов II рода на основе полученных ПЛБ была исследована на примере электродной системы III. Анион F_9Val^- является анионом сильной кислоты HF_9Val , и поэтому соль KF_9Val в водных растворах диссоциирована нацело. На рис. 5 представлена зависимость ЭДС гальванического элемента III от логарифма активности F_9Val^- . ЭДС гальванического элемента II рассчитывали по следующей формуле:

$$E_{\text{III}} = E^0 - \theta \lg a_{\pm}(\text{KF}_9\text{Val}). \quad (4)$$

Значение величины $dE_{\text{III}} / \lg a_{\pm}(\text{KF}_9\text{Val})$ прямолинейного участка равно 59 мВ, что соответствует теоретической.

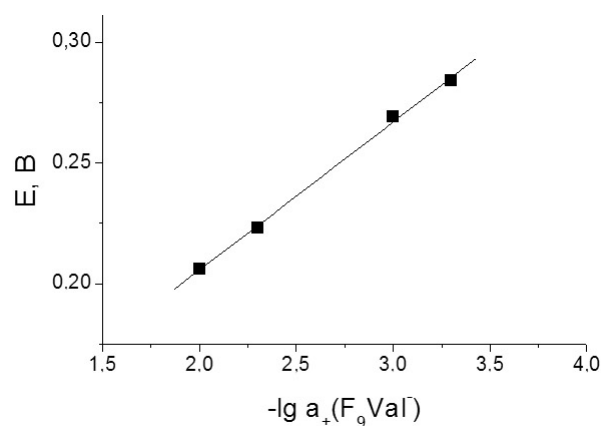


Рис. 5. Зависимость ЭДС гальванического элемента II (ПЛБ октадецилферроцена) от активности анионов нонафторизовалериановой кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе ОДА, модифицированного нерастворимыми гексацианоферратами железа или меди, получены пленочные электроды. Показано, что в растворах ионов K^+ для гексацианоферрата железа и NH_4^+ для гексацианоферрата меди осуществляются обратимые одноэлектронные процессы окисления-восстановления железа. Для электродной системы на основе гексацианоферрата железа наблюдаются прямолинейные зависимости потенциала пленки от активности ионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cs^+ и Mg^{2+} . Наиболее близкие значения углового коэффициента к теоретическим значениям наблюдаются в растворах ионов K^+ и NH_4^+ . Для электродной системы на основе гексацианоферрата меди наблюдается линейная зависимость потенциала пленки от активности ионов NH_4^+ во всем диапазоне измеренных концентраций, а для иона K^+ — только в области высоких концентраций.

Показана возможность получения ПЛБ с ферроценсодержащими соединениями с последующим их электрохимическим окислением и стабилизацией анионными ПАВ, что позволяет разрабатывать электродные системы сравнения и электроды II рода, обратимые к различным анионным ПАВ. Исходя из этого, можно предположить, что ферроценовый электрод можно использовать в таких отраслях, как медицина, технологии, где требуется высокая чистота исследуемого раствора, т.к. в раствор не продуцируется ни один из компонентов электрохимической системы, кроме уже там присутствующих.

Работа выполнена с использованием оборудования РЦ СПбГУ "Геомодель", РЦ СПбГУ "ИТКН", РЦ СПбГУ "РДМИ".

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Roberts G.G. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films // *Advances in Physics*. 1985. Vol. 34, no. 4. P. 475–512. DOI: 10.1080/00018738500101801
2. Blinov L.M. Langmuir films // *Soviet Physics Uspekhi*. 1988. Vol. 31, no. 7. P. 623–644. DOI: 10.1070/PU1988v031n07ABEH003573
3. Суходолов Н.Г., Иванов Н.С., Подольская Е.П. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (Ч. 1. Гибридные материалы) // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23, № 1. С. 86–105. URL: <http://iairas.ru/mag/2013/abst1.php#abst10>
4. Antolini F., Di Luccio T., Serra E., Aversa P., Tapfer L., Sangiorgi S. Deposition and characterization of Langmuir-Blodgett films of cadmium arachidate/SWCNTs composites // *Surface and Interface Analysis*. 2006. Vol. 38. P. 1285–1290. DOI: 10.1002/sia.2391
5. Zang D., Stocco A., Langevin D., Wei B., Binks B.P. An ellipsometry study of silica nanoparticle layers at the water surface // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11, no. 41. P. 9522–9529. DOI: 10.1039/B907903C
6. Zhang Y., Shen Y., Kuehner D., Wu S., Su Z., Ye S., Niu L. Directing single-walled carbon to self-assemble at water/oil interfaces and facilitate electron transfer // *Chemical Communications*. 2008. Iss. 36. P. 4273–4275. DOI: 10.1039/B805789C
7. Bao Y.Y., Bi L.H., Wu L.X., Mal S.S., Kortz U. Preparation and characterization of Langmuir-Blodgett films of wheelshaped Cu-20 tungstophosphate and DODA by two different strategies // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, no. 22. P. 13000–13006. DOI: 10.1021/la901854e
8. Zhang Y., Grass M.E., Habas S.E., Somorjai G.A. Seedless polyol synthesis and CO oxidation activity of monodisperse (111)- and (100)-oriented rhodium nanocrystals in sub-10 nm sizes // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, no. 21. P. 16463–16468. DOI: 10.1021/la101213q
9. Rao C.N.R., Agrawal V.V., Biswas K., Gautam U.K., Ghosh M., Govindaraj A., Kulkarni G.U., Kalyanikutty K.P., Sardar K., Vivekchand S.R.C. Soft chemical approaches to inorganic nanostructures // *Pure Appl. Chem*. 2006. Vol. 78, no. 5. P. 1619–1650. DOI: 10.1351/pac200678091619
10. Mayya K.S., Patil V., Sastry M. On the Stability of Carboxylic Acide Derivatized Gold Colloidal Particles: The Role of Colloidal Solution pH Studied by Optical Absorption Spectroscopy // *Langmuir*. 1997. Vol. 13, no. 15. P. 3944–3947. DOI: 10.1021/la962140l
11. Schmid G., Baumle M., Beyer N. Ordered two-dimensional monolayers of Au₅₅ clusters // *Angewandte Chemie International Edition*. 2000. Vol. 39, no. 1. P. 181–183. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<181::AID-ANIE181>3.0.CO;2-J
12. Bobrysheva N.P., Ivanov N.S., Selyutin A.A., Yanklovich A.I., Sukhodolov N.G. Magnetic properties of Langmuir-Blodgett films with iron ions // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014. Vol. 37, no. 1. P. 48–52. URL: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/07_13714_sukhodolov.html
13. Moulik S.P., De G.C., Panda A.K., Bhowmik B.B., Das A.R. Dispersed Molecular Aggregates. 1. Syntheses and Characterization of Nanoparticle of Cu₂[Fe(CN)₆] in H₂O/AOT/n-Heptane Water-in-Oil Microemulsion Media // *Langmuir*. 1999. Vol. 15, no. 24. P. 8361–8367. DOI: 10.1021/la9813533
14. Bagkar N., Betty C.A., Hassan P.A., Kahali K., Bel-lare J.R., Yakhmi J.V. Self-assembled films of nickel hexacyanoferrate: Electrochemical properties and application in potassium ion sensing // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 497, no. 1-2. P. 259–266. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.002
15. Ohnuki H., Saiki T., Kusakari A., Endo H., Ichihara M., Izumi M. Incorporation of Glucose Oxidase into Langmuir-Blodgett Films Based on Prussian Blue Applied

- to Amperometric Glucose Biosensor // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, no. 8. P. 4675–4681. DOI: 10.1021/la063175g
16. Romualdo-Torres G., Agricole B., Mingotaud C., Ravaine S., Delhaes P. Hybrid Organic–Inorganic Langmuir–Blodgett Films Starting from Colloidal Prussian Blue Solution // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, no. 11. P. 4688–4693. DOI: 10.1021/la026768+
17. Yang F., Cui X.L., Li Y.N., Zhang J.L., Ren G.R., Wu Y.J. Cyclopalladated ferrocenyylimines: efficient catalysts for homocoupling and Sonogashira reaction of terminal alkyne // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63, no. 9. P. 1963–1969. DOI: 10.1016/j.tet.2006.12.064
18. Mu B., Li T.S., Li J.Y., Wu Y.J. The highly efficient Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using cyclopalladated *N*-alkylferrocenyylimine as a catalyst in aqueous medium at room temperature under ambient atmosphere // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2008. Vol. 693, no. 7. P. 1243–1251. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.01.012
19. Жуков А.Н., Кузьмина Т.А., Чернобережский Ю.М., Янкович А.И. Автоматическая установка для получения регулярных мультимолекулярных структур. Патент № 315631. URL: <https://patentdb.ru/patent/315631>
20. Иванов Н.С., Кондратьев Ю.В., Янкович А.И., Суходолов Н.Г., Жуков А.Н. Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе октадециламина, содержащих гексацианоферраты железа и меди // *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77, № 2. С. 154–159. DOI: 10.1134/S1061933X15020088
21. Itaya K., Ataka T., Toshima S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes // *Journal of the American Chemical Society*. 1982. Vol. 104, no. 18. P. 4767–4772. DOI: 10.1021/ja00382a006
22. Ivanov N.S., Khripun V.D., Trofimov M.A., Sukhodolov N.G., Pendin A.A. Synthesis of nanodimensional films based on hybrid materials and their application in the ion-selective electrodes // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014. Vol. 39. P. 34–40. URL: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13914/06_13914_ivanov.html
- Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург** (Суходолов Н.Г., Гладчук А.С., Подольская Е.П.)
- Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург** (Суходолов Н.Г., Иванов Н.С.)
- Контакты: Гладчук Алексей Сергеевич, aleglad24@gmail.com
- Материал поступил в редакцию 23.03.2026

FILM ELECTRODES BASED ON THE LANGMUIR–BLODGETT STRUCTURES CONTAINING IRON AND COPPER IONS

N. G. Sukhodolov^{1,2}, N. S. Ivanov², A. S. Gladchuk¹, E. P. Podolskaya¹

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

²*St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

Using stepwise addition of reagents into the solution, octadecylamine monolayers containing iron and copper hexacyanoferrates, as well as ferrocene derivatives, were obtained. To create electrodes, the resulting monolayers were transferred to a solid conductive surface using the Langmuir – Blodgett method.

Keywords: Langmuir-Blodgett films, film electrodes, Prussian blue and its analogs

REFERENCES

1. Roberts G.G. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. *Advances in Physics*, 1985, vol. 34, no. 4, pp. 475–512. DOI: 10.1080/00018738500101801
2. Blinov L.M. Langmuir films. *Soviet Physics Uspekhi*, 1988, vol. 31, no. 7, pp. 623–644. DOI: 10.1070/PU1988v031n07ABEH003573
3. Sukhodolov N.G., Ivanov N.S., Podolskaya E.P. New materials received by the Langmuir–Blodgett method and their application in nanotechnology and instrument (Part 1. Hybrid materials). *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2013, vol. 23, no 1, pp. 86–105. URL: <http://iairas.ru/mag/2013/abst1.php#abst10> (In Russ.).
4. Antolini F., Di Luccio T., Serra E., Aversa P., Tapfer L., Sangiorgi S. Deposition and characterization of Langmuir-Blodgett films of cadmium arachidate/SWCNTs composites. *Surface and Interface Analysis*, 2006, vol. 38, pp. 1285–1290. DOI: 10.1002/sia.2391
5. Zang D., Stocco A., Langevin D., Wei B., Binks B.P. An ellipsometry study of silica nanoparticle layers at the water surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, no. 41, pp. 9522–9529. DOI: 10.1039/B907903C
6. Zhang Y., Shen Y., Kuehner D., Wu S., Su Z., Ye S., Niu L. Directing single-walled carbon to self-assemble at water/oil interfaces and facilitate electron transfer. *Chemical Communications*, 2008, iss. 36, pp. 4273–4275. DOI: 10.1039/B805789C
7. Bao Y.Y., Bi L.H., Wu L.X., Mal S.S., Kortz U. Preparation and characterization of Langmuir-Blodgett films of wheelshaped Cu-20 tungstophosphate and DODA by two different strategies. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 22, pp. 13000–13006. DOI: 10.1021/la901854e
8. Zhang Y., Grass M.E., Habas S.E., Somorjai G.A. Seedless polyol synthesis and CO oxidation activity of monodisperse (111)- and (100)-oriented rhodium nanocrystals in sub-10 nm sizes. *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 21, pp. 16463–16468. DOI: 10.1021/la101213q
9. Rao C.N.R., Agrawal V.V., Biswas K., Gautam U.K., Ghosh M., Govindaraj A., Kulkarni G.U., Kalyanikutty K.P., Sardar K., Vivekchand S.R.C. Soft chemical approaches to inorganic nanostructures. *Pure Appl. Chem.*, 2006, vol. 78, no. 5, pp. 1619–1650. DOI: 10.1351/pac200678091619
10. Mayya K.S., Patil V., Sastry M. On the Stability of Carboxylic Acid Derivatized Gold Colloidal Particles: The Role of Colloidal Solution pH Studied by Optical Absorption Spectroscopy. *Langmuir*, 1997, vol. 13, no. 15, pp. 3944–3947. DOI: 10.1021/la9621401
11. Schmid G., Baumle M., Beyer N. Ordered two-dimensional monolayers of Au₅₅ clusters. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, vol. 39, no. 1, pp. 181–183. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<181::AID-ANIE181>3.0.CO;2-J
12. Bobrysheva N.P., Ivanov N.S., Selyutin A.A., Yanklovich A.I., Sukhodolov N.G. Magnetic properties of Langmuir-Blodgett films with iron ions. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2014, vol. 37, no. 1, pp. 48–52. URL: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13714/07_13714_sukhodolov.html
13. Moulik S.P., De G.C., Panda A.K., Bhowmik B.B., Das A.R. Dispersed Molecular Aggregates. 1. Syntheses and Characterization of Nanoparticle of Cu₂[Fe(CN)₆] in H₂O/AOT/*n*-Heptane Water-in-Oil Microemulsion Media. *Langmuir*, 1999, vol. 15, no. 24, pp. 8361–8367. DOI: 10.1021/la9813533
14. Bagkar N., Betty C.A., Hassan P.A., Kahali K., Bellare J.R., Yakhmi J.V. Self-assembled films of nickel hexacyanoferrate: Electrochemical properties and application in potassium ion sensing. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 497, no. 1-2, pp. 259–266. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.002
15. Ohnuki H., Saiki T., Kusakari A., Endo H., Ichihara M., Izumi M. Incorporation of Glucose Oxidase into Langmuir–Blodgett Films Based on Prussian Blue Applied to Amperometric Glucose Biosensor. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 8, pp. 4675–4681. DOI: 10.1021/la063175g
16. Romualdo-Torres G., Agricole B., Mingotaud C., Ravaine S., Delhaes P. Hybrid Organic–Inorganic Langmuir–Blodgett Films Starting from Colloidal Prus-

- sian Blue Solution. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 11, pp. 4688–4693. DOI: 10.1021/la026768+
17. Yang F., Cui X.L., Li Y.N., Zhang J.L., Ren G.R., Wu Y.J. Cyclopalladated ferrocenylimines: efficient catalysts for homocoupling and Sonogashira reaction of terminal alkyne. *Tetrahedron*, 2007, vol. 63, no. 9, pp. 1963–1969. DOI: 10.1016/j.tet.2006.12.064
18. Mu B., Li T.S., Li J.Y., Wu Y.J. The highly efficient Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using cyclopalladated *N*-alkylferrocenylimine as a catalyst in aqueous medium at room temperature under ambient atmosphere. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2008, vol. 693, no. 7, pp. 1243–1251. DOI: 10.1016/j.jorgchem.2008.01.012
19. Zhukov A.N., Kuz'mina T.A., Chernoberezhskiy Yu.M., Yanklovich A.I. *Avtomatcheskaya ustanovka dlya polucheniya regulyarnykh mul'timolekulyarnykh struktur* [Automatic plant for obtaining regular multimolecular structures]. Patent No. 315631. (In Russ.). URL: <https://patentdb.ru/patent/315631>
20. Ivanov N.S., Kondrat'ev Yu.V., Yanklovich A.I., Suchodolov N.G., Zhukov A.N. [Octadecylamine based Langmuir-Blodgett films containing iron and copper hexacyanoferrates]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2015, vol. 77, no. 2, pp. 154–159. (In Russ.). DOI: 10.1134/S1061933X15020088
21. Itaya K., Ataka T., Toshima S. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, vol. 104, no. 18, pp. 4767–4772. DOI: 10.1021/ja00382a006
22. Ivanov N.S., Khripun V.D., Trofimov M.A., Sukhodolov N.G., Pendin A.A. Synthesis of nanodimensional films based on hybrid materials and their application in the ion-selective electrodes. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2014, vol. 39, pp. 34–40. URL: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13914/06_13914_ivanov.html

Contacts: Gladchuk Aleksey Sergeevich,
aleglad24@gmail.com

Article received by the editorial office on 23.03.2026

INTRODUCTION

Thin-film electrodes are used in the fabrication of integrated silicon circuit boards for "smart" electrochemical sensors. In thin-film cells with thin-film electrodes, rapid and complete oxidation or reduction of electroactive substances occurs in small volumes, enabling rapid analysis. Furthermore, one of the advantages of thin-film electrodes is the absence of contaminating ions entering the solution. The key to creating thin-film electrodes is the uniform distribution of the electroactive material in a thin layer. This can be achieved by sputtering but this process requires harsh conditions, which can lead to the destruction of the electrochemical system. Therefore, to obtain a uniform layer on the surface, the Langmuir–Blodgett (L-B) method [1, 2] is often used. This method is a simple way for organizing molecules in a monomolecular layer on a liquid surface and transferring them to a solid substrate. Multimolecular structures (MMS) or Langmuir–Blodgett films (LBFs) obtained in this manner attract researchers for at least two reasons. First, the coating thickness can be precisely controlled by transferring a specific number of monolayers onto a solid substrate. Second, the LBF composition can be varied layer by layer, thereby producing films with properties specified at the molecular level. Although the L-B method does not solve all the problems associated with constructing solid-phase structures, it provides control over the orientation and position of molecules in mono- and multimolecular films, which cannot be achieved by other methods.

One of the L-B method applications is the production of hybrid materials that combine the properties of organic and inorganic substances [3]. Hybrid materials are already finding wide application. The LB method is not only a method for organizing carbon nanotubes but also enables their integration into the organic phase [4–6]. Materials based on LBF polyoxometallates are used in medicine and chemical analysis, as well as in the creation of magnetic materials [7]. The LB method is used to create catalysts [8] and semiconductors [9–11].

The Prussian Blue analogues (PB-analogues) are of great interest due to the wide range of properties that can be achieved by exposure to a magnetic field, light, temperature, or pressure. Coordination nanoparticles are obtained, on the one hand, to study the effect of particle size on collective magnetic properties [12], and, on the other hand, to impart magnetic properties to them through external influences. In the literature, nanosized particles of PB-analogues may be potential candidates for the creation of information storage devices. Several methods for creating PB-analogues, mainly using organic or inorganic protective agents or templates, have been described in literature [13–15].

Copper hexacyanoferrate nanoparticles can be obtained using the L-B method by adsorbing negatively charged and water-dissolved nanoparticles onto a monolayer of a cationic surfactant. It was found that, depending on the concentration of nanoparticle precursors in the subphase, two systems can be obtained. At high concentrations ($> 10^{-3}$ M), colloidal PB analogues adsorb onto the surface due to electrostatic interactions, loosening the monolayer. At low concentrations, well-organized LBFs are obtained, in which partial dissociation of the colloidal PB analogues is observed [16]. Similar systems are used to create chemical sensors. For example, LBF with 100 nm of nickel hexacyanoferrate particles on a monolayer of dioctadecyldimethylammonium bromide are used as a potassium ion sensor [14], and 20 nm LBFs with PB-analogue particles are used as glucose biosensors [15]. The LBFs based on ferrocene (Fc) derivatives have similar applications (chemical sensors, catalysis). Ferrocenyl imine cyclopalladates are used as catalysts in conjugation reactions [17]. For example, amphiphilic ferrocenyl imine cyclopalladate is used as a catalyst in the homogeneous Heck–Suzuki cross-conjugation reaction at elevated and room temperatures [18].

The rate of single-electron exchange



between the oxidized and reduced forms of ferrocene is very high in both homogeneous and heterogeneous redox reactions. The following characteristics make this class of substances suitable for electrode systems:

- large ionic radius;
- low charge and spherical structure of the ferrocene core;
- practical insolubility of ferrocene in water and aqueous electrolyte solutions (less than 10^{-6} mol/L);
- low solubility of salts of ferrocenium forms, particularly alkyl ones, with large anions, which rapidly changes with an increase in the number of carbon atoms in the alkyl substituent.

It should be noted that the electrode potential using the Fc/Fc^+ system as the electrode material is pH-independent, since neither alkylferrocene nor alkylferrocenium compounds exhibit acid-base properties in aqueous electrolyte solutions.

The aim of this work is to study the electrochemical properties of LBF based on PB analogues (iron and copper hexacyanoferrates) and ferrocene derivatives.

MATERIALS AND METHODS

All inorganic reagents used were of special purity or chemically pure grade and did not undergo additional purification. Copper and iron salt solutions were

prepared immediately before the experiment by dissolving accurately weighed samples.

Octadecylferrocene $\text{FcC}_{18}\text{H}_{37}$ (chromatographic analysis showed a content of more than 95% of the main substance) was not subjected to additional purification. The potassium salt of nona-fluoroisovaleric acid $((\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{COOK})$ was synthesized at the State Institute of Applied Chemistry and did not undergo further purification. Stearic acid $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})$ was recrystallized six times from absolute ethanol to a purity of $\geq 99.8\%$, as determined by measuring $T_{\text{m}} = 69.5^\circ\text{C}$.

Standard titers were used as buffer solutions.

Hexane MPTY-6-09 with a boiling point of $64.8\text{--}65^\circ\text{C}$ of grade "chemically pure" was not subjected to further purification. Distilled water with a specific conductivity of $\kappa = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and a surface tension of $\sigma = 72.7 \text{ mN/m}$ at 20°C was used.

Before applying the LBF, glass plates with a transparent conductive coating of indium tin oxide were thoroughly rinsed in hexane. The conductive surface resistance was measured using a III-4313 avometer and was found to be $0.4\text{--}0.6 \text{ M}\Omega$. The LBFs were obtained using a semiautomated setup [19], which allows for maintaining a constant predetermined surface pressure during the experiment and for reciprocating the solid substrate at a constant speed. The method used to obtain and transfer monolayers containing Prussian blue and its analogues is described in detail in [20].

Potentiometric measurements of LBF modified with hexacyanoferrates were performed in solutions of KCl , NH_4Cl , CsCl , and MgCl_2 prepared in distilled water by diluting the initial 0.1 mol/kg solution to solutions with concentrations of $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, and $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kg}$.

Potentiometric measurements were performed using an И-130 potentiometer at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. A glass electrode of the ЭСЛ-515 type, pre-calibrated in standard pH buffer solutions, was used as a pH-metric electrode, and an ЭБЛ-1М silver chloride electrode served as a reference electrode.

RESULTS AND DISCUSSION

Monolayer formation methods

To obtain Langmuir films, the substance must first form stable monomolecular layers on the surface of the liquid subphase. This condition is typically satisfied by surfactant molecules with a polar hydrophilic "head" and a long hydrocarbon lipophilic "tail." The properties of the monolayer depend on the type of surfactant. Cationic surfactants in the monolayer can exist in both the unionized and ionized states.



The equilibrium of this reaction is shifted by changing the pH of the solution, and the monolayer can either contract or expand due to the electrostatic repulsion of the particles.

We have developed a method for introducing Prussian blue and its analogs into a monolayer by sequentially introducing reagents into the subphase.

The interaction of a positively charged octadecylamine (ODA) monolayer with complex anions and the formation of insoluble hexacyanoferrates are shown in Fig. 1 using the formation of Prussian blue as an example.

Fig. 1. Scheme for producing ODA monolayers containing Prussian blue.
ODA is octadecylamine

The LBFs used for the electrochemical studies were formed on the surface of a glass plate with a conductive SnO_2 layer deposited on one side (Fig. 2). The signal from the plate was recorded using a copper conductor soldered to the conductive side of the plate; Ga was used as the solder. Its use was determined by its good adhesion to glass and a melting point $T_{\text{m}}(\text{Ga}) = 28 \pm 2^\circ\text{C}$. It allowed us to be confident that soldering would not cause any thermal changes in the resulting structure.

Fig. 2. Schematic diagram of an electrode coated with a monolayer of ODA containing Prussian blue

To obtain octadecylferrocene LBF, $10\text{--}12 \text{ mL}$ of its solution in *n*-hexane ($C = 6.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) was dropwise applied to the surface of the dust-free aqueous phase using a calibrated 5 mL pipette. After evaporation of the solvent, an insoluble monolayer was formed. The resulting monolayer, located between the movable barrier and the Langmuir balance barrier, was then compressed to the desired surface pressure using the movable barrier ($v = 5 \text{ cm/min}$), corresponding to the condensed state of the monolayer, equal to $\approx 20 \text{ mN/m}$. The solid support was then secured in a dipping device, and the monolayer was transferred to the support.

After depositing the ferrocene derivative on the plate, it was necessary to create a Red-Ox system, i.e., to obtain oxidized forms of RFc^+ and stabilize them with the nonafluoroisovaleric acid anion $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{COO}^-$ (F_9Val^-). For this purpose, a B5-49 DC power source and a platinum electrode were used. The electrode was immersed in a KF_9Val solution in water ($C = 10^{-3} \text{ mol/L}$) along with the prepared ferrocene electrode, and a voltage of 1.5 V was applied. The oxidation time was 3 minutes.

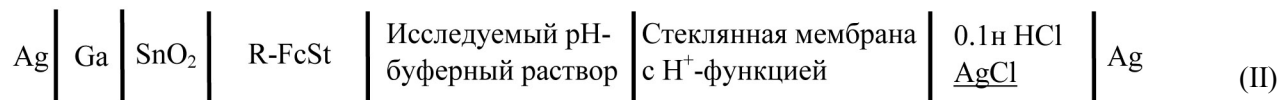
When stabilizing the ferricenium cation with the stearic acid anion $C_{18}H_{37}COO^-$ (St^-), the deposition method underwent some modifications. After depositing the monolayer onto the aqueous subphase, the solid support was secured to a dipping device, after which the octadecylferrocene monolayer was deposited in the dipping phase. The device was stopped when the plate was immersed in water, the octadecylferrocene monolayer was removed from the surface of the aqueous phase, and a solution of stearic acid in n-hexane ($C = 10^{-4}$ mol/L) was applied dropwise (5–7 mL). After evaporation of the solvent, the stearic acid monolayer was compressed using a movable barrier to a condensed state (pressure of ≈ 20 mH/m). The substrate was then lifted out of the water, transferring the stearic acid to a solid support with the already deposited ferrocene monolayer. This method for producing LBF on a solid support allows for the closest possible arrangement of the RFe^+ cations and the St^- stabilizer anions.

Potentiometric measurements

Before potentiometric measurements, the edges of all electrodes and the solder joint were insulated with paraffin. This was necessary to prevent potential instability due to current leakage from the edges of the SnO_2 coating and gallium solder joint, where the LBF was not applied. An И-130 potentiometer was used to measure the electromotive force (EMF) of the galvanic cells. Potentiometric measurements of hexacyanoferrate-modified LBFs were performed in KCl, NH_4Cl , CsCl, and $MgCl_2$ solutions prepared in distilled water by diluting the initial 0.1 mol/kg solution to solutions with concentrations of $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ and $1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg. A silver chloride electrode was used as the reference electrode. Electrode systems were composed of LBFs containing hexacyanoferrates of iron and copper:



The salt solution under study
or



The pH buffer solution under study
Glass membrane with H^+ function

A type II electrode was composed based on the octadecylferrocene LBFs stabilized with nonafluoroisovaleric acid anions:

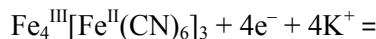


The solution under study

Note: In (I, III), $KCl(нас)$ is saturated; in (I–III), $AgCl$ is a precipitate.

In systems I and III, a SnO_2 semiconductor plate coated with octadecylamine layers containing hexacyanoferrate nanoparticles or monolayers of ferrocene derivatives was used as the measuring electrode, respectively. In system II, a classic pH electrode served as the measuring electrode, and an SnO_2 plate coated with alkylferrocene monolayers modified with stearic acid served as the reference electrode. The preservation of the Nernstian dependence (slope coefficient of 59 mV) confirms the suitability of the ferrocene film electrode as the reference electrode.

Electrochemical reactions involving a film of poorly soluble Prussian blue and BL analogues deposited on an electrode proceed with the participation of background electrolyte cations, which enter the film from the solution during its reduction and are removed from it during oxidation [21]:



$$= K_4 Fe_4^{II} [Fe^{II}(CN)_6]_3. \quad (2)$$

The results of potentiometric measurements of the ODA/Fe₄[Fe(CN)₆]₃ film in KCl solutions of various concentrations are shown in Fig. 3, a. The straight line slope tangent is 52 ± 3 mV, a value close to that for an electrochemical process involving a single electron. A similar pattern is observed for a KCl solution on an ODA/Cu₃[Fe(CN)₆]₂ film (Fig. 3, б). However, the linear dependence is only maintained in the concentration range from 0.1 to $5 \cdot 10^{-3}$ mol/kg; the slope tangent of the line is 55 ± 3 mV. The deviation from the linear dependence at low concentrations is likely due to the retention of K⁺ ions within the film structure, which leads to some disruption of the reversibility of the process.

Fig. 3. Dependence of the EMF of galvanic cell (ODA/Fe₄[Fe(CN)₆]₃) on the activity of K⁺ (a); dependence of the EMF of galvanic cell (ODA/Cu₃[Fe(CN)₆]₂) on the activity of K⁺ (б); dependence of the EMF of galvanic cell (ODA/Cu₃[Fe(CN)₆]₂) on the activity of NH₄⁺ (в); dependence of the EMF of galvanic cell (ODA/Fe₄[Fe(CN)₆]₃) on the activity of ions: 1 — Na⁺, 2 — NH₄⁺, 3 — Cs⁺, 4 — Mg²⁺ (г)

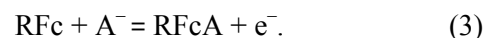
For the electrochemical system based on the ODA/Cu₃[Fe(CN)₆]₂ LBF, a linear dependence of the galvanic cell EMF on the activity of NH₄⁺ ions is observed over the entire range of measured concentrations (from 0.1 to 10^{-4} mol/kg), the slope tangent of the line is 41 ± 3 mV (Fig. 3, в). However, in solutions containing Na⁺, Cs⁺, and Mg²⁺ cations, it was not possible to achieve stable values of electrode potentials.

Figure 3, г, shows the dependences of the EMF of a galvanic cell based on ODA/Fe₄[Fe(CN)₆]₃ LBF in solutions containing various concentrations of Na⁺, NH₄⁺, Cs⁺, and Mg²⁺ ions. Thus, for this system, the values of the slope closest to the theoretical values are observed in solutions of NH₄⁺ ions (50 ± 4 mV). The dependence of the EMF of the galvanic cell on the concentration of Na⁺ cations is linear, but the slope of the line is less than the theoretical value and is 22 ± 3 mV. The slope of the potential line in cesium salt solutions is 32 ± 5 mV, which is also less than the value calculated using the Nernst equation. For solutions containing Mg²⁺ cations, the slope is 12 ± 2 mV. Deviations from the theoretical potential values in solutions of Na⁺, Cs⁺, and Mg²⁺ ions are likely also due to their retention in the film structure and, consequently, disruption of the process reversibility.

Another system in which a single-electron process occurs is the ferrocene-ferricenium system. The ferricenium cation forms water-soluble salts with anions. To stabilize and isolate the ferricenium cation, large anions capable of interacting with cations with a relatively low charge density (ClO₄⁻, BF₄⁻, C₆H₅SO₃⁻) are used. We used the anions of nonafluoroisovaleric acid F₉Val⁻ and the anions of stearic acid St⁻. The nonafluoroisovaleric acid anion, due to its highly electronegative fluorine, has the most stabilizing effect, while the stearic acid anion can be deposited using the L-B method, thereby producing a stable bilayer structure.

Stability of the oxidized forms of ferrocene-containing compounds can be achieved by using the most stable ferricenium derivatives. The introduction of electron-donating substituents (e.g., alkyl) into the pentadienyl ring of the ferricenyl core significantly increases the latter's resistance to degradation processes. Octadecylferrocene possesses the necessary stability, which allows the ferricenium cation to be obtained by electrochemical oxidation [22].

The ferricenium cation reacts with the A⁻ anion (where A⁻ = St⁻, F₉Val⁻) to form RFcA, and the overall reaction is expressed as



The results of potentiometric measurements of the LBF based on octadecylferrocene stabilized with stearic acid are shown in Fig. 4. The slope tangent for the glass electrode (curve 1 in Fig. 4) is 57 ± 6 mV, while for the system containing octadecylferrocene stabilized with stearic acid (curve 2 in Fig. 4), it is 53 ± 5 mV. These values allow us to conclude that the electrochemical process (3) occurs with the participation of one electron. The presence of a linear dependence for the system stabilized with stearic acid and a slope close to the theoretical value allow the use of the octadecylferrocene-based Red-Ox system, deposited as LBF on the SnO₂ surface, as reference electrodes in potentiometric measurements. Furthermore, like stearic acid, octadecylferrocene is virtually insoluble in water. The use of such electrodes is advisable when maintaining the purity of the test solution is essential.

Fig. 4. Calibration curves for a glass pH electrode. Reference electrode: 1 — standard silver chloride electrode, 2 — octadecylferrocene-based LBF (galvanic cell (II))

The feasibility of implementing type II electrodes based on the obtained LBF was investigated using electrode system III as an example. The F₉Val⁻ anion is the anion of the strong acid HF₉Val, and therefore the KF₉Val salt is completely dissociated in aqueous

solutions. Figure 5 shows the dependence of the EMF of galvanic cell III on the logarithm of the F_9Val^- activity. The EMF of galvanic cell II was calculated using the following formula:

$$E_{III} = E^0 - \theta \lg a_{\pm}(KF_9Val). \quad (4)$$

The value of $dE_{III} / \lg a_{\pm}(KF_9Val)$ for the straight-line section is 59 mV, which corresponds to the theoretical value.

Fig. 5. Dependence of the EMF of a galvanic cell II (octadecylferrocene LBF) on the activity of nonafluoroisovaleric acid anions

CONCLUSION

Thus, film electrodes were obtained using ODA modified with insoluble iron or copper hexacyanoferrates. It has been shown that reversible single-electron iron oxidation-reduction processes occur in solutions of K^+ ions for iron hexacyanoferrate and NH_4^+ ions for copper hexacyanoferrate. For the electrode system based on iron hexacyanoferrate, linear dependences of

the film potential on the activity of Na^+ , NH_4^+ , Cs^+ , and Mg^{2+} ions were observed. The slope coefficient values closest to theoretical values were observed in solutions of K^+ and NH_4^+ ions. For the electrode system based on copper hexacyanoferrate, a linear dependence of the film potential on the activity of NH_4^+ ions was observed over the entire range of measured concentrations, while for the K^+ ion, this dependence was observed only at high concentrations.

The possibility of producing LBF with ferrocene-containing compounds and their subsequent electrochemical oxidation and stabilization with anionic surfactants has been demonstrated. This enables the development of reference electrode systems and type II electrodes reversible to various anionic surfactants. Based on this, it can be assumed that the ferrocene electrode can be used in industries such as medicine and technology, where high purity of the test solution is required, as no components of the electrochemical system other than those already present are released into the solution.

The study was performed using equipment from the St. Petersburg State University RC Geomodel, the St. Petersburg State University RC ITKN, and the St. Petersburg State University RC RDML."