

ГИБКИЙ ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО MnO_2 ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Е.А. Николаева, И.С. Филимоненков, С.А. Урванов, В.З. Мордкович

Екатерина Алексеевна Николаева (ORCID 0000-0002-3490-891), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Кафедра физики и химии наноструктур, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701
Отделение углеродных наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840
E-mail: nikolaeva.ea@phystech.edu, mordkovich@tisnum.ru

Иван Сергеевич Филимоненков (ORCID 0000-0003-2766-1709)*, Сергей Алексеевич Урванов (ORCID 0000-0003-3460-5537)

Отделение углеродных наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840
E-mail: filimonenkov@tisnum.ru*, urvanov@tisnum.ru

Непрерывный мониторинг глюкозы (НМГ) считается наиболее совершенной системой малоинвазивного контроля уровня сахара в крови. Рабочий электрод датчика для НМГ должен обладать такими свойствами, как гибкость для обеспечения безопасности внедрения под кожу, стабильность аналитического сигнала, устойчивость к воздействию температуры, pH среды, влажности и механической нагрузки (трение об одежду при ношении или случайном ударе). Ферментативные датчики, на основе которых работает подавляющее большинство современных глюкометров, подвержены всем перечисленным выше воздействиям как в процессе работы, так и при хранении из-за фермента глюкозооксидазы, входящей в состав электрода датчика. В этой связи разработка бесферментного электрода для окисления глюкозы до сих пор остается актуальной задачей. Данная работа посвящена изготовлению гибкого углеродного электрода на основе электролитического диоксида марганца для бесферментного окисления глюкозы и установлению зависимости электрокаталитической активности MnO_2 от потенциала его осаждения на гибкую графитовую фольгу (ГФ) из раствора $MnSO_4$. В результате исследования показано, что электролитический MnO_2 может выступать в качестве бесферментного электрокатализатора окисления глюкозы, причем потенциал осаждения диоксида марганца на графитовую подложку оказывает заметное влияние на активность получаемого электрокатализатора. Установлено, что наибольшей активностью обладает диоксид марганца, получаемый в условиях медленной скорости осаждения, при этом гибкий графитовый электрод на его основе имеет широкий линейный диапазон (1-30 мМ) зависимости тока окисления от квадратного корня из концентрации глюкозы. Чувствительность электрода при температурах 25 и 36 °С составила 11,4 и 22,3 мкА/(см²·мМ^{0,5}), соответственно, что в свою очередь подтверждает, что датчик не только не выходит из строя при повышении температуры, но и становится в два раза чувствительнее в условиях, более близких к реальному практическому применению.

Ключевые слова: бесферментное электроокисление глюкозы, гибкий электрод, электролитический диоксид марганца, электроосаждение

Для цитирования:

Николаева Е.А., Филимоненков И.С., Урванов С.А., Мордкович В.З. Гибкий графитовый электрод на основе электролитического MnO_2 для бесферментного окисления глюкозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 14–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.6y.

For citation:

Nikolaeva E.A., Filimonenkov I.S., Urvanov S.A., Mordkovich V.Z. Flexible graphite electrode based on electrolytic MnO_2 for enzyme-free glucose oxidation. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 14–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.6y.

FLEXIBLE GRAPHITE ELECTRODE BASED ON ELECTROLYTIC MnO_2 FOR ENZYME-FREE GLUCOSE OXIDATION

E.A. Nikolaeva, I.S. Filimonenkov, S.A. Urvanov, V.Z. Mordkovich

Ekaterina A. Nikolaeva (ORCID 0000-0002-3490-891), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)
Department of Physics and Chemistry of Nanostructures, Moscow Institute of Physics and Technology (National
Research University), Institutsky Lane, 9, Dolgoprudny, 141701, Russia

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Moscow, Troitsk,
108840, Russia

E-mail: nikolaeva.ea@phystech.edu, mordkovich@tisnum.ru

Ivan S. Filimonenkov (ORCID 0000-0003-2766-1709)*, Sergei A. Urvanov (ORCID 0000-0003-3460-5537)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Moscow, Troitsk,
108840, Russia

E-mail: filimonenkov@tisnum.ru*, urvanov@tisnum.ru

Continuous glucose monitoring (CGM) is considered to be the most advanced system for the minimally invasive blood sugar control. The working electrode of the CGM sensor should possess a number of properties such as flexibility to ensure the safety of an insertion under the skin, analytic signal stability, resistance to temperature, pH of the surrounding medium, humidity and mechanical stress (the friction against clothing when wearing or accidental impact). Enzymatic sensors, which are part of the vast majority of modern glucose meters, are affected by all the above impacts during both the operation and storage, because of the glucose oxidase enzyme that is the main constituent of the electrode of the sensor. In that regard the development of the enzyme-free electrode for glucose oxidation is still a contemporary task until now. This work is devoted to the fabrication of a flexible carbon electrode based on electrolytic manganese dioxide for enzyme-free glucose oxidation and to the determination of the activity dependence on the deposition potential of manganese dioxide on a flexible graphite foil (GF) from the $MnSO_4$ solution. As a result of this study, the electrolytic MnO_2 was shown to act as an enzyme-free electrocatalyst for glucose oxidation, and the deposition potential of the manganese dioxide on a graphite electrode was found to affect appreciably on its activity. It is shown that manganese dioxide obtained under low deposition rate possesses the highest activity, and the flexible graphite electrode based on it demonstrates a wide linear range (1-30 mM) of the dependence of the oxidation current on the square root of the glucose concentration. The sensitivity of the electrode was found to be 11.4 and 22.3 $\mu A/(cm^2 \cdot mM^{0.5})$ at 25 and 36 °C, respectively, which indicates that the sensor not only does not fail when the temperature rises, but also becomes twice as sensitive under conditions close to the real practical application.

Key words: enzyme-free glucose electrooxidation, flexible electrode, electrolytic manganese dioxide, electrodeposition

ВВЕДЕНИЕ

Инсулинотерапия позволяет 600 млн людей с нарушением функции β -клеток поджелудочной железы поддерживать достойный уровень жизни, а также снизить или даже полностью исключить риск осложнений, вызываемых гипогликемическими состояниями организма [1]. Нужная доза инсулина определяется показаниями портативного глюкометра, принцип измерения которого может быть мгновенным или непрерывным. По данным исследования [2], в конце 2020 года 58,2 и 14,9% пациентов с сахарным диабетом первого и второго типа, соответственно, использовали непрерывный

мониторинг глюкозы (НМГ). Системы, работающие по принципу НМГ, дают более репрезентативные данные, выводимые на внешние устройства в виде графика зависимости уровня глюкозы во времени с интервалом измерений до 5 мин, и способны предупредить гипогликемические случаи, которые являются наиболее опасными для диабетика [3].

В основном современный рынок глюкометров предлагает устройства непрерывного мониторинга, работающие на основе фермента глюкозооксидазы (GOx). Однако фермент, будучи сложным белковым соединением, подвержен негативному влиянию температуры, pH среды и влажности [4].

При этом на работу системы НМГ может повлиять и механическое воздействие, так как предполагается ношение датчика на поверхности кожи. Исследование [5] показывает, что выживаемость датчиков НМГ может снижаться от случайных ударов и трения об одежду, поэтому устройства НМГ нуждаются в совершенствовании.

Перспективной заменой ферментам являются электрокатализаторы на основе металлов [6] и оксидов металлов [7], способные к бесферментному окислению глюкозы. Среди исследованных материалов диоксид марганца известен простотой процесса получения и эффективными каталитическими характеристиками, такими как стабильность в нейтральной среде и нетоксичность, в связи с чем часто используется для нужд диагностической медицины [8, 9]. Хорошо изучены электроды на основе GOx, где MnO_2 выступает как медиатор переноса заряда от фермента к электроду и обратно. Например, в работе [10] авторами был разработан ферментный одноразовый датчик измерения глюкозы на основе наночастиц MnO_2 , нанесенных на графеновые нановолокна. Линейный диапазон амперометрического отклика биосенсора при рабочем потенциале +0,50 В (отн. Ag/AgCl) составлял от 0,1 до 1,4 ммоль/л, с пределом обнаружения 0,05 ммоль/л и высокой чувствительностью 56,32 мкА/(ммоль·см²). Несмотря на некоторые успехи, как подчеркнуто выше, фермент накладывает определенные ограничения на работу датчика, в связи с чем растет интерес к разработке более надежного, устойчивого и менее дорогостоящего бесферментного датчика измерения глюкозы на основе MnO_2 .

Среди изученных оксидов неблагородных металлов оксид марганца(IV) для электроокисления глюкозы используется не очень широко, но обладает ценным преимуществом, которое заключается в способности к работе в нейтральной среде. Процесс окисления глюкозы на оксиде марганца(IV) без применения фермента предложен в работе [11], и на данный момент считается, что превращение происходит за счет окислительно-восстановительной пары Mn^{IV}/Mn^{III} . Очевидным недостатком оксида марганца(IV) как электрокатализатора окисления глюкозы является его полупроводниковая природа, вследствие чего возникает необходимость в использовании проводящей подложки или добавки. В настоящее время для увеличения электропроводности диоксида марганца часто используют различные углеродные материалы [12]. Так, исследователи в работе [13] разработали

композитный материал на основе β - MnO_2 , выращенного непосредственно на гибкой ткани из углеродного волокна. Датчик показал высокую чувствительность 1650,6 мкА/(ммоль·см²) и широкий линейный диапазон обнаружения до 4,5 мМ [13].

Методы получения MnO_2 в растворе условно можно разделить на химические, при которых MnO_2 выпадает в виде осадка, например, при окислении ионов Mn^{2+} [14] или восстановлении ионов MnO_4^- [15], и электрохимические, которые также состоят в анодном окислении растворов, содержащих ионы Mn^{2+} [16] или катодном восстановлении растворов перманганатов [17]. Следует отметить, что электрохимические методы, давно и широко используемые для электроосаждения не только металлов [18-22], но и оксидов металлов [23, 24], гораздо более удобны, просты и технологичны по сравнению с химическими методами, поскольку позволяют формировать слой MnO_2 непосредственно на гибком углеродном электроде, которым может служить фольга из терморасширенного графита (ТРГ). Возможность использования ТРГ в электродах для электроокисления глюкозы ранее была продемонстрирована в работе [25]. И химические, и электрохимические методы получения MnO_2 в зависимости от условий синтеза могут оказывать влияние на свойства получаемого продукта. Так, условия химического синтеза, от которых зависит морфология получаемого MnO_2 , и их влияние на процесс окисления глюкозы исследованы в работе [26]. Авторами работы установлено, что фаза α - MnO_2 обладает улучшенной электрокаталитической активностью по сравнению с другими фазами и приводит к трехкратному повышению чувствительности (до 6400 мкА/(ммоль·см²)) в диапазоне концентраций 5-855 мкМ относительно других фаз [18]. Что касается электрохимического получения MnO_2 , то этот процесс является достаточно изученным, и на данный момент установлено, что электроосаждение протекает в несколько стадий [27], зависит от материала подложки и состава раствора [16], а также от времени осаждения [28]. Однако нам не удалось найти работ, посвященных выявлению связи между электрокаталитическим откликом MnO_2 на глюкозу и потенциалом его электроосаждения, несмотря на то, что потенциал электроосаждения, по аналогии с гальваническим осаждением металлов, может оказать существенное влияние на морфологию получаемого осадка (в т.ч. шероховатость и истинную поверхность), и, как следствие, каталитическую активность. В связи с вышесказанным, данная работа посвящена разработке гибкого

углеродного электрода на основе электролитического диоксида марганца для бесферментного окисления глюкозы и установлению зависимости его активности в реакции анодного окисления глюкозы от потенциала электроосаждения из раствора MnSO_4 на гибкую графитовую фольгу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение диоксида марганца проводили с помощью потенциостата Vertex.1A (Ivium Technologies B.V., Нидерланды) при комнатной температуре (25 ± 1 °C) в трехэлектродной ячейке, заполненной 0,1 М раствором MnSO_4 (pH 2,9 при 26 °C), предварительно деаэрированным аргоном в течение 30 мин. В качестве рабочих электродов использовали одинаковые полоски графитовой фольги (ГФ), вырезанные из пластины ГФ (ООО «СИЛУР», Россия) толщиной 150 мкм, которую предварительно зачищали мелкой наждачной бумагой (P1000) и протирали ацетоном. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Все потенциалы в данной работе приведены в шкале НКЭ, если не указано иное. Для электроосаждения MnO_2 на рабочие электроды прикладывали различные потенциалы (0,9; 1,1; 1,3 или 1,5 В), до прохождения одинакового заряда (475 мКл). Осаждение вели при слабом перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки (200 об/мин), площадь нанесения была одинаковой в каждом случае и составляла $1,04 \pm 0,08$ см². Омическое сопротивление между рабочим электродом и электродом сравнения оценивали по высокочастотной отсечке годографов импеданса, регистрируемых при потенциале разомкнутой цепи в интервале частот от 100 кГц до 0,1 Гц с амплитудой 10 мВ. При электроосаждении MnO_2 сопротивление составляло около 20 Ом, при электроокислении глюкозы – около 16–17 Ом для всех электродов. Для нахождения массы получаемых осадков электроды взвешивали до и после осаждения на аналитических весах марки GR-200 (A&D Co., LTD, Япония). Морфологию и элементный состав полученных образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ.

Тестирование полученных электродов в реакции электроокисления глюкозы проводили при комнатной температуре на открытом воздухе в стакане в трехэлектродной конфигурации с теми же электродами. Рабочим электролитом при этом служил фосфатный буферный раствор (ФБР, pH 7,40 \pm

$\pm 0,02$ при 26 °C) состава 136,9 мМ NaCl, 2,7 мМ KCl, 10,1 мМ Na_2HPO_4 и 1,8 мМ KH_2PO_4 [29], содержащий глюкозу в различных концентрациях. Для измерений при 36 °C рабочий раствор дополнительно термостатировали на водяной бане с помощью магнитной мешалки с подогревом AG200 (Франция), оснащенной штатной термопарой (точность поддержания температуры ± 1 °C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорная циклическая вольтамперограмма (ЦВА), зарегистрированная в 0,1 М растворе MnSO_4 на тестовом электроде из ГФ, на основании которой впоследствии были выбраны потенциалы для осаждения MnO_2 , представлена на рис. 1а. Как можно видеть, при потенциалах более 0,76 В появляется анодная волна фазового осаждения диоксида марганца, переходящая в четко выраженный пик. При дальнейшем увеличении потенциала (более 1,5 В) преобладают токи выделения кислорода из раствора, что визуально подтверждалось образованием большого количества газовых пузырьков на электроде. Для получения электролитического MnO_2 в потенциостатическом режиме были выбраны потенциалы, соответствующие низкой (0,9 В), средней (1,1 В) и высокой (1,3 В) скоростям осаждения, а также осаждению на фоне заметного выделения O_2 (1,5 В). Соответствующие транзистенты токов, зарегистрированные при каждом потенциале, приведены на рис. 1б. Для подтверждения воспроизводимости электроосаждения повторяли на новых рабочих электродах при каждом потенциале (пунктирные кривые).

Из рис. 1б следует, что в зависимости от прикладываемого потенциала изменяется не только скорость электроосаждения, но и характер хроноамперометрической кривой, что может быть связано как с различиями в морфологии осаждаемого MnO_2 , так и с различным вкладом параллельно протекающего процесса выделения O_2 , особенно при высоких потенциалах. Постепенное снижение токов во времени можно связать с ростом сопротивления электродов, вызванным полупроводниковой природой образующегося диоксида марганца.

Характеристики полученных образцов MnO_2 представлены в таблице. Как можно видеть, вне зависимости от потенциала осаждения, при пропуске одинакового заряда (475 мКл) на электродах образуется приблизительно одинаковая масса осадка, соответствующая его загрузке на электроде около 0,4 мг/см² с формальным выходом по току около 200%. Последнее легко объясняется тем, что при электроосаждении диоксида марганца из раствора образуется не безводный оксид, а его гидратированная форма $\gamma\text{-MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [30], и часть

массы осадка приходится на массу кристаллизационной воды. Сходство масс осадков, полученных при различных потенциалах, позволяет сделать вывод о примерно одинаковом содержании кристаллизационной воды в них. Используя данные для осадков, полученных при малых потенциалах (0,9 и 1,1 В), при которых вклад параллельной реакции выделения O_2 ничтожно мал, отсутствуют другие побочные процессы и потому выход по току должен быть близок к 100%, можно оценить по закону Фарадея, что содержание кристаллизационной воды в свеже синтезированных осадках составляет

около $x = 5,0 \pm 0,5$. Предполагая, что полученные образцы имеют состав $MnO_2 \cdot 5H_2O$, можно оценить, что загрузка «сухого» MnO_2 на электродах (без учета кристаллизационной воды) составляет около $0,2 \text{ мг/см}^2$ независимо от потенциала осаждения. Таким образом, любые отличия полученных образцов при их дальнейшем тестировании в электроокислении глюкозы можно связать непосредственно с влиянием потенциала электроосаждения, а не с различием в количествах катализатора на электроде.

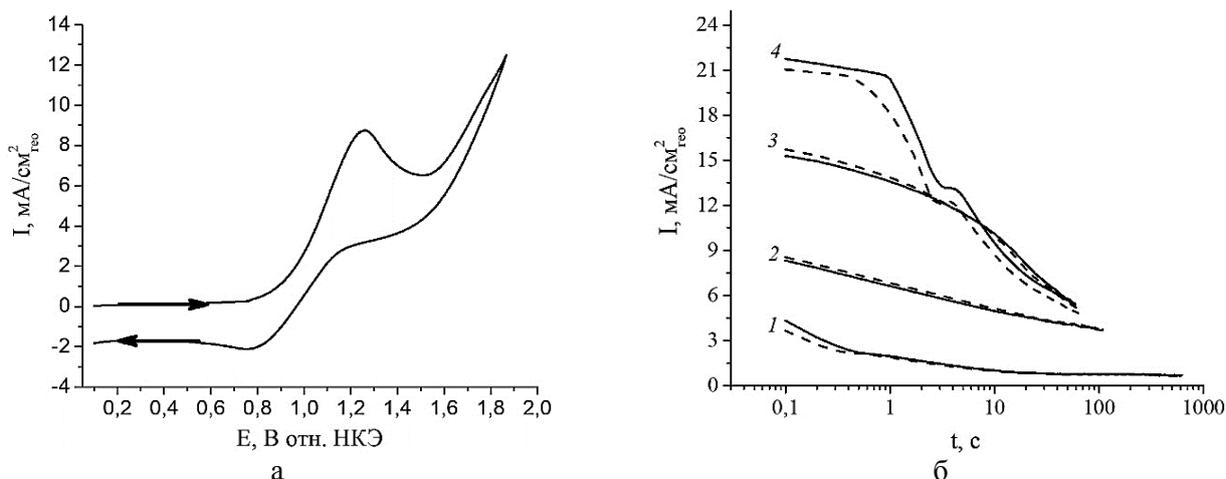


Рис. 1. (а) Обзорная ЦВА электрода из ГФ в 0,1 М $MnSO_4$ (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) и (б) транзиенты токов, полученные при осаждении MnO_2 на ГФ при различных потенциалах: 1 – 0,9 В; 2 – 1,1 В; 3 – 1,3 В; 4 – 1,5 В
 Fig. 1. (a) Survey CV of the GF electrode in 0.1 M $MnSO_4$ (10 mV/s scan rate) and (b) current transients under the deposition of MnO_2 on the GF at various potentials: 1 – 0.9 V; 2 – 1.1 V; 3 – 1.3 V; 4 – 1.5 V

Таблица

Характеристики полученных образцов MnO_2
 Table. Characteristics of the MnO_2 samples obtained

Обозначение образцов	Время осаждения t, с	Масса осадка ($\pm 0,02$), мг	Загрузка $MnO_2 \cdot xH_2O$ ($\pm 0,05$), мг/см ²	Выход осадка по току (± 9), %	Выход по току $MnO_2 \cdot 5H_2O$ (± 7), %	Загрузка MnO_2 ($\pm 0,03$), мг/см ²	Средний размер пор, нм
$MnO_2-0,9V$	624,4	0,43	0,41	199	98	0,20	~ 24
$MnO_2-1,1V$	105,8	0,44	0,42	206	101	0,21	~ 13
$MnO_2-1,3V$	60,9	0,42	0,40	196	96	0,20	~ 16
$MnO_2-1,5V$	59,3	0,41	0,40	191	94	0,19	~ 21

Изображения РЭМ полученных образцов MnO_2 на ГФ приведены на рис. 2. При малом увеличении ($\times 1000$) видно, что каждый осадок MnO_2 испещрен трещинами, причем образец $MnO_2-0,9V$ отличается наименьшим количеством и шириной трещин. При дальнейшем увеличении потенциала осаждения количество трещин монотонно увеличивается, однако у образца $MnO_2-1,1V$ ширина трещин наибольшая. Растрескивание осадков имело место сразу после извлечения электродов из раствора и высушивания на воздухе (подтверждено

наблюдениями в оптический микроскоп) и связано, по-видимому, с частичной потерей кристаллизационной воды. При максимальном увеличении ($\times 150000$) наглядно видно, что осадки MnO_2 имеют губчатую морфологию поверхности, что хорошо согласуется с литературой [30-32]. Более того, наблюдаемый размер пор монотонно возрастает при увеличении потенциала осаждения от 1,1 В до 1,5 В, при этом размер пор в образцах $MnO_2-0,9V$ и $MnO_2-1,5V$ сопоставим между собой. Согласно данным РСМА осадков MnO_2 на ГФ, все образцы

характеризуются идентичным элементным составом, при этом преобладающими элементами являются O (66 ± 1 ат.%), Mn (25 ± 1 ат.%) и Na (6 ± 1 ат.%), суммарная доля остальных элементов (K, Cl, P, S) не превышает 3 ± 1 ат.%, углерод из состава ГФ не обнаружен. Соотношение Mn : O в образцах $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляет 1 : 2,5-2,6, что согласуется с гидратной природой осадков. Наличие следов S

можно объяснить попаданием в образцы сульфат-ионов на стадии их электроосаждения из раствора MnSO_4 , в то время как наличие Na, K, Cl и P объясняется глубоким проникновением в поры осадков компонентов фосфатного буфера (в виде Na^+ , K^+ , Cl^- , HPO_4^{2-} и H_2PO_4^-) в процессе тестирования образцов в электроокислении глюкозы (см. ниже).

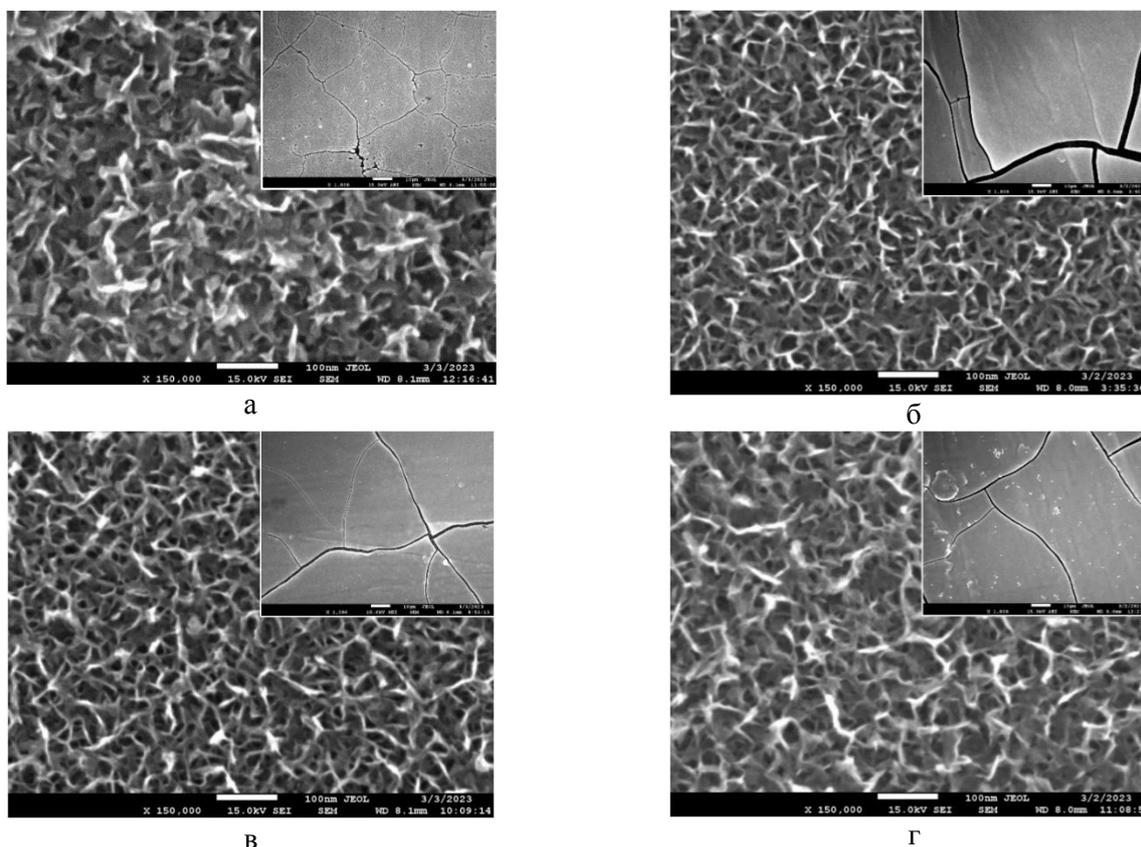


Рис. 2. Изображения РЭМ осадков MnO_2 , полученных при различных потенциалах: 0,9 В (а); 1,1 В (б); 1,3 В (в); 1,5 В (г) при увеличении $\times 150000$ и $\times 1000$ (на вставке)

Fig. 2. SEM images of MnO_2 deposits obtained at various potentials: 0.9 V (a); 1.1 V (б); 1.3 V (в); 1.5 V (r) with a magnification of $\times 150,000$ and $\times 1000$ (on the inset)

На следующем этапе для полученных электродов с осадками $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ регистрировали ЦВА (рис. 3) в фосфатном буферном растворе (ФБР, pH 7,40) в пределах потенциалов, отвечающих области устойчивости диоксида марганца [33].

Как можно видеть, ЦВА электродов с MnO_2 характеризуются наличием редокс-перехода $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ (отсутствующего на ЦВА исходной ГФ) и сходными величинами псевдоемкостных токов (заметно превышающих аналогичные токи исходной ГФ), что согласуется со сходством загрузки MnO_2 на каждом электроде (таблица). Кроме того, при потенциалах более $\sim 0,95$ В с заметной скоростью происходит электролиз ФБР

(выделение O_2 и/или Cl_2), который может ограничить область рабочих потенциалов для электроокисления глюкозы.

Для изучения отклика изготовленных электродов на глюкозу регистрировали ЦВА в ФБР (фоновые токи) и в 7 мМ растворе глюкозы в ФБР. На рис. 4а приведена наиболее представительная ЦВА для образца MnO_2 -0,9V. Видно, что при введении в ФБР глюкозы наблюдаемые токи увеличиваются по сравнению с фоновыми. Полученные при других потенциалах электроды с MnO_2 также показали отклик на глюкозу. Кривые, полученные после вычитания фоновых токов для каждого электрода и представляющие собой выделенные токи окисления глюкозы, сравниваются на рис. 4б.

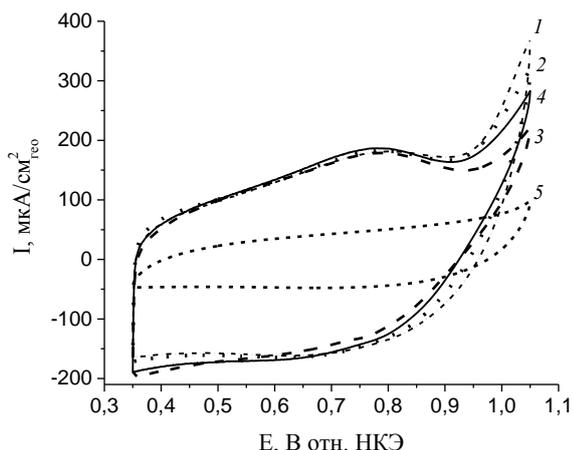


Рис. 3. ЦВА MnO_2 , полученного при различных потенциалах (1 – 0,9 В; 2 – 1,1 В; 3 – 1,3 В; 4 – 1,5 В) на ГФ и ЦВА исходной ГФ (5) в ФБР (скорость развертки потенциала 2 мВ/с)
Fig. 3. CVs of MnO_2 deposited at various potentials (1 – 0.9 V; 2 – 1.1 V; 3 – 1.3 V; 4 – 1.5 V) on GF and CV of bare GF (5) in the phosphate buffer solution (PBS) at 2 mV/s scan rate

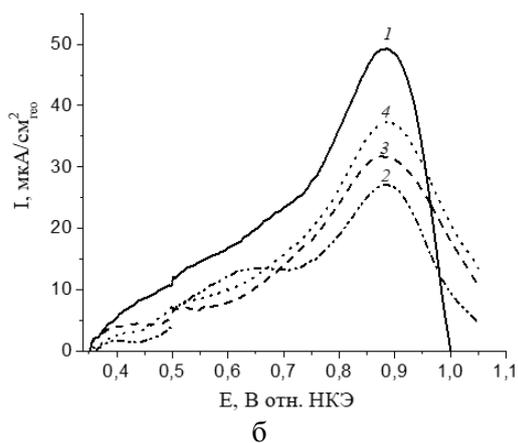
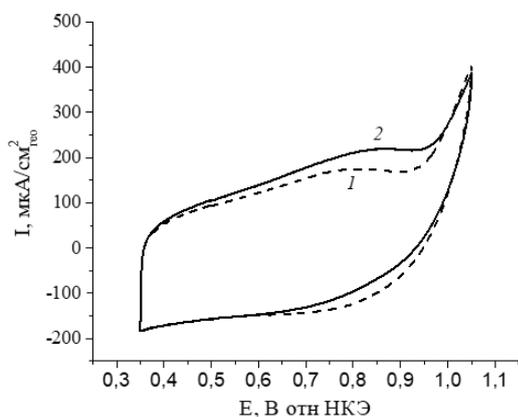


Рис. 4. (а) ЦВА образца MnO_2 -0,9V (скорость развертки потенциала 2 мВ/с): 1 – в ФБР; 2 – в 7 мМ растворе глюкозы в ФБР и (б) Анодная развертка ЦВА образцов MnO_2 после вычитания соответствующих фоновых токов: 1 – MnO_2 -0,9V; 2 – MnO_2 -1,1V; 3 – MnO_2 -1,3V; 4 – MnO_2 -1,5V
Fig. 4. (a) CVs of the MnO_2 -0.9V sample at 2 mV/s scan rate: 1 – in the PBS; 2 – in the 7 mM glucose solution in the PBS and (b) Anodic scan for CVs of MnO_2 samples after subtracting the corresponding background currents: 1 – MnO_2 -0.9V; 2 – MnO_2 -1.1V; 3 – MnO_2 -1.3V; 4 – MnO_2 -1.5V

Из рис. 4б можно заключить, что для всех электродов максимальная скорость окисления глюкозы достигается при потенциалах 0,85–0,9 В, а при более высоких резко снижается из-за роста скорости параллельной реакции электролиза ФБР. При этом в максимуме электроокисления глюкозы наибольшей активностью обладает MnO_2 , осажденный при 0,9 В. Дальнейшее увеличение потенциала осаждения приводит сначала к резкому падению активности, а затем к монотонному увеличению. Такое поведение прямо коррелирует с результатами РЭМ (рис. 2) и может быть следствием как большего размера пор в образцах MnO_2 -0,9V и MnO_2 -1,5V (что способствует транспорту крупных молекул глюкозы в поры катализатора), так и более высокой собственной электропроводностью слоя MnO_2 в этих образцах.

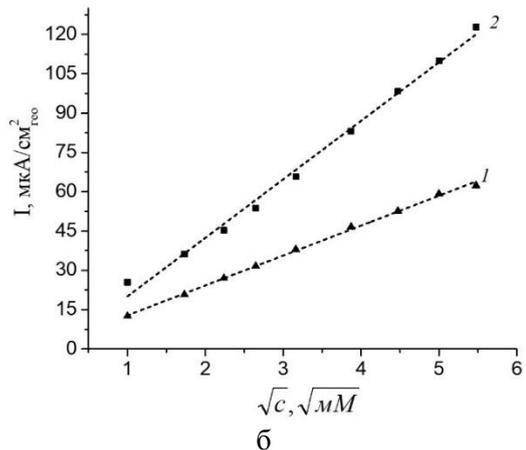
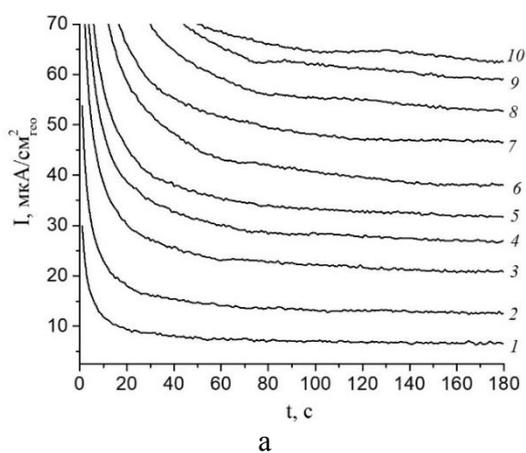


Рис. 5. (а) ХА образца MnO_2 -0,9V в ФБР с различным содержанием глюкозы: 1 – 0 мМ; 2 – 1 мМ; 3 – 3 мМ; 4 – 5 мМ; 5 – 7 мМ; 6 – 10 мМ; 7 – 15 мМ; 8 – 20 мМ; 9 – 25 мМ; 10 – 30 мМ; и (б) зависимость токов окисления глюкозы (при $t = 180$ с) от корня из ее концентрации при: 1 – 25 °C; 2 – 36 °C
Fig. 5. (a) Chronoamperograms of the MnO_2 -0.9V sample in the PBS containing various glucose concentration: 1 – 0 mM; 2 – 1 mM; 3 – 3 mM; 4 – 5 mM; 5 – 7 mM; 6 – 10 mM; 7 – 15 mM; 8 – 20 mM; 9 – 25 mM; 10 – 30 mM; and (b) dependence of glucose oxidation currents (taken at $t = 180$ s) on the root from its concentration at: 1 – 25 °C; 2 – 36 °C

На заключительном этапе для самого активного образца (MnO_2 -0,9V) получали концентрационную зависимость при электроокислении глюкозы. Для этого регистрировали хроноамперограммы (ХА) при постоянном потенциале 0,85 В отн. НКЭ в течение 3 мин в растворах ФБР, содержащих глюкозу в различных концентрациях (от 0 до 30 мМ) при температурах 25 и 36 °С. На рис. 5а представлены соответствующие ХА при 25 °С, при 36 °С ХА отличались только большими значениями токов. Зависимости токов окисления глюкозы (взятые при $t = 180$ с) от квадратного корня из ее концентрации для обеих температур представлены на рис. 5б.

Как можно видеть, полученные токи хорошо линейаризуются в зависимости от корня из концентрации глюкозы в широком диапазоне (1–30 мМ). Чувствительность электрода на основе MnO_2 -0,9V составила 11,4 и 22,3 мкА/(см²·мМ^{0,5}) при 25 и 36 °С, соответственно. Полученные результаты представляют практический интерес в контексте разработки гибких бесферментных электродов для количественного электроокисления глюкозы.

ВЫВОДЫ

В данной работе определены оптимальные условия для электрохимического осаждения диоксида марганца на графитовую фольгу, а также изготовлены гибкие графитовые электроды на его основе, способные к количественному бесфермент-

ному окислению глюкозы в нейтральной среде. Показано, что наибольшей активностью в этой реакции обладает MnO_2 , полученный с низкой скоростью электроосаждения. Обнаружено, что немонотонный характер зависимости активности от потенциала осаждения определяется морфологией поверхности получаемого осадка MnO_2 . Получена линейная концентрационная зависимость токов окисления глюкозы от квадратного корня из ее концентрации. Линейный диапазон обнаружения глюкозы для наиболее активного электрода составил 1–30 мМ, в то время как его чувствительность составила 11,4 и 22,3 мкА/(см²·мМ^{0,5}) при температурах 25 и 36 °С, соответственно. Полученные результаты перспективны для создания реальных гибких бесферментных электродов для систем мониторинга уровня глюкозы.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was performed using the Shared Research Facilities 'Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials' FSBI TISNCM.

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ahmadian N., Manickavasagan A., Ali A.** // *J. Med. Eng. Technol.* 2022. V. 47. N 2. P. 121–130. DOI: 10.1080/03091902.2022.2100496.
2. **Pathak S., Kearin K., Kahkoska A.R., Fuller K.A., Staats B., Albright J., Stürmer T., Buse J.B., Urlick B.Y.** // *Diabetes Technol. Ther.* 2022. V. 25. N 3. P. 169–177. DOI: 10.1089/dia.2022.0418.
3. **Cappon G., Vettoretti M., Sparacino G., Facchinetti A.** // *Diabetes Metab. J.* 2019. V. 43. N 4. P. 383–397. DOI: 10.4093/dmj.2019.0121.
4. **Tian K., Prestgard M., Tiwari A.** // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 41. P. 100–118. DOI: 10.1016/j.msec.2014.04.013.
5. **Ji L., Guo L., Zhang J., Li Y., Chen Z.** // *J. Diabetes Sci. Technol.* 2023. V. 17. N 1. P. 208–213. DOI: 10.1177/19322968211037991.
6. **Hwang D.W., Lee S., Seo M., Chung T.D.** // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1033. P. 1–34. DOI: 10.1016/j.aca.2018.05.051.
7. **Dong Q., Ryu H., Lei Y.** // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 370. P. 137744. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137744.

REFERENCES

1. **Ahmadian N., Manickavasagan A., Ali A.** // *J. Med. Eng. Technol.* 2022. V. 47. N 2. P. 121–130. DOI: 10.1080/03091902.2022.2100496.
2. **Pathak S., Kearin K., Kahkoska A.R., Fuller K.A., Staats B., Albright J., Stürmer T., Buse J.B., Urlick B.Y.** // *Diabetes Technol. Ther.* 2022. V. 25. N 3. P. 169–177. DOI: 10.1089/dia.2022.0418.
3. **Cappon G., Vettoretti M., Sparacino G., Facchinetti A.** // *Diabetes Metab. J.* 2019. V. 43. N 4. P. 383–397. DOI: 10.4093/dmj.2019.0121.
4. **Tian K., Prestgard M., Tiwari A.** // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. V. 41. P. 100–118. DOI: 10.1016/j.msec.2014.04.013.
5. **Ji L., Guo L., Zhang J., Li Y., Chen Z.** // *J. Diabetes Sci. Technol.* 2023. V. 17. N 1. P. 208–213. DOI: 10.1177/19322968211037991.
6. **Hwang D.W., Lee S., Seo M., Chung T.D.** // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1033. P. 1–34. DOI: 10.1016/j.aca.2018.05.051.
7. **Dong Q., Ryu H., Lei Y.** // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 370. P. 137744. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137744.

8. Tang W., Fan W., Zhang W., Yang Z., Li L., Wang Z., Chiang Y.-L., Liu Y., Deng L., He L., Shen Z., Jacobson O., Aronova M. A., Jin A., Xie J., Chen X. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. N 19. P. 1–10. DOI: 10.1002/adma.201900401.
9. Sun Y., Wang Y., Liu Y., Wang H., Yang C., Liu X., Wang F. // *Adv. NanoBiomed Res.* 2023. V. 3. N 1. P. 1–21. DOI: 10.1002/anbr.202200093.
10. Vukojević V., Djurdjić S., Ognjanović M., Fabián M., Samphao A., Kalcher K., Stanković D.M. // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 823. P. 610–616. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.07.013.
11. Si P., Dong X.C., Chen P., Kim D.H. // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. N 1. P. 110–115. DOI: 10.1039/c2tb00073c.
12. Zhu Z., Garcia-Gancedo L., Flewitt A. J., Xie H., Moussy F., Milne W.I. // *Sensors.* 2012. V. 12. N 5. P. 5996–6022. DOI: 10.3390/s120505996.
13. Wang H.X. // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 225. P. 121–128. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.130.
14. Divagar M., Sriramprabha R., Ponpandian N., Viswanathan C. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 83. P. 216–223. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.034.
15. Yan G., Lian Y., Gu Y., Yang C., Sun H., Mu Q., Li Q., Zhu W., Zheng X., Chen M., Zhu J., Deng Z., Peng Y. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. N 11. P. 10137–10147. DOI: 10.1021/acscatal.8b02203.
16. Gibson A.J., Johannessen B., Beyad Y., Allen J., Donne S.W. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. N 5. P. 305–312. DOI: 10.1149/2.0721605jes.
17. Jacob G.M., Zhitomirsky I. // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. N 20. P. 6671–6676. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.04.044.
18. Ларионова М.П., Соловьева Н.Д., Савельева Е.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6242.
19. Панкратов И.С., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д., Ялымова Т.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 44–50. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6590.
20. Киреев С.Ю., Киреева С.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 65–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6439.
21. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Мокрецов Н.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 72–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6449.
22. Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 4–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.
23. Щегольков А.В., Князева Л.Г., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. // *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2020. Т. LXIV. № 3. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2020643.6.
24. Щегольков А.В., Липкин М.С., Щегольков А.В. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2021. Т. LXV. № 4. С. 49–55. DOI: 10.6060/rcj.2021654.8.
25. Грязнова М.И., Лугвищук Д.С., Грязнов К.О., Филимонок И.С., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 59–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.3y.
26. Ponnusamy R., Venkatesan R., Kandasamy M., Chakraborty B., Rout C.S. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 487. P. 1033–1042. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.190.
8. Tang W., Fan W., Zhang W., Yang Z., Li L., Wang Z., Chiang Y.-L., Liu Y., Deng L., He L., Shen Z., Jacobson O., Aronova M. A., Jin A., Xie J., Chen X. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. N 19. P. 1–10. DOI: 10.1002/adma.201900401.
9. Sun Y., Wang Y., Liu Y., Wang H., Yang C., Liu X., Wang F. // *Adv. NanoBiomed Res.* 2023. V. 3. N 1. P. 1–21. DOI: 10.1002/anbr.202200093.
10. Vukojević V., Djurdjić S., Ognjanović M., Fabián M., Samphao A., Kalcher K., Stanković D.M. // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 823. P. 610–616. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.07.013.
11. Si P., Dong X.C., Chen P., Kim D.H. // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. N 1. P. 110–115. DOI: 10.1039/c2tb00073c.
12. Zhu Z., Garcia-Gancedo L., Flewitt A. J., Xie H., Moussy F., Milne W.I. // *Sensors.* 2012. V. 12. N 5. P. 5996–6022. DOI: 10.3390/s120505996.
13. Wang H.X. // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 225. P. 121–128. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.130.
14. Divagar M., Sriramprabha R., Ponpandian N., Viswanathan C. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. V. 83. P. 216–223. DOI: 10.1016/j.mssp.2018.04.034.
15. Yan G., Lian Y., Gu Y., Yang C., Sun H., Mu Q., Li Q., Zhu W., Zheng X., Chen M., Zhu J., Deng Z., Peng Y. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. N 11. P. 10137–10147. DOI: 10.1021/acscatal.8b02203.
16. Gibson A.J., Johannessen B., Beyad Y., Allen J., Donne S.W. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. N 5. P. 305–312. DOI: 10.1149/2.0721605jes.
17. Jacob G.M., Zhitomirsky I. // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. N 20. P. 6671–6676. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.04.044.
18. Larionova M.P., Solovieva N.D., Savelieva E.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6242.
19. Pankratov I.S., Pochkina S.Y., Solovieva N.D., Yalymova T.Y. // *ChemChemTech [Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 44–50. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6590.
20. Kireev S.Y., Kireeva S.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 65–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6439.
21. Shekhanov R.F., Balmasov A.V., Mokretsov N.E., Gridchin S.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 72–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6449.
22. Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 4–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.
23. Shchegolkov A.V., Knyazeva L.G., Shchegolkov A.V., Komarov F.F., Parfimovich I.D. // *Ros. Khim. Zhurn.* 2020. V. 64. N 3. P. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2020643.6.
24. Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Shchegolkov A.V. // *Ros. Khim. Zhurn.* 2021. V. 65. N 4. P. 49–55. DOI: 10.6060/rcj.2021654.8.
25. Griaznova M.I., Lugvishchuk D.S., Gryaznov K.O., Filimonenkov I.S., Mitberg E.B., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. // *ChemChemTech [Izv. Vyss. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 59–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.3y.

27. **Dupont M.F., Donne S.W.** // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 120. P. 219–225. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.014.
28. **Dai X., Zhang M., Li J., Yang D.** // *RSC Adv*. 2020. V. 10. N 27. P. 15860–15869. DOI: 10.1039/d0ra01681k.
29. **Sambrook J., Russell D.W.** *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*. New York: Cold Spring Harbor. 1989. P. A1.7
30. **Handa Y., Watanabe K., Chihara K., Katsuno E., Horiba T., Inoue M., Komaba S.** // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. N 11. P. 742–749. DOI: 10.1149/2.0781811jes.
31. **Chou S., Cheng F., Chen J.** // *J. Power Sources*. 2006. V. 162. N 1. P. 727–734. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.033.
32. **Matsuki K., Endo T., Kamada H.** // *Electrochim. Acta*. 1984. V. 29. N 7. P. 983–993. DOI: 10.1016/0013-4686(84)87146-7.
33. **Nikolaeva E.A., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z.** // *J. Adv. Mater. Technol.* 2022. V. 7. N 4. P. 299–309. DOI: 10.17277/jamt.2022.04.pp.299-309.
26. **Ponnusamy R., Venkatesan R., Kandasamy M., Chakraborty B., Rout C.S.** // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 487. P. 1033–1042. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.190.
27. **Dupont M.F., Donne S.W.** // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 120. P. 219–225. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.014.
28. **Dai X., Zhang M., Li J., Yang D.** // *RSC Adv*. 2020. V. 10. N 27. P. 15860–15869. DOI: 10.1039/d0ra01681k.
29. **Sambrook J., Russell D.W.** *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*. New York: Cold Spring Harbor. 1989. P. A1.7
30. **Handa Y., Watanabe K., Chihara K., Katsuno E., Horiba T., Inoue M., Komaba S.** // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. N 11. P. 742–749. DOI: 10.1149/2.0781811jes.
31. **Chou S., Cheng F., Chen J.** // *J. Power Sources*. 2006. V. 162. N 1. P. 727–734. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.033.
32. **Matsuki K., Endo T., Kamada H.** // *Electrochim. Acta*. 1984. V. 29. N 7. P. 983–993. DOI: 10.1016/0013-4686(84)87146-7.
33. **Nikolaeva E.A., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z.** // *J. Adv. Mater. Technol.* 2022. V. 7. N 4. P. 299–309. DOI: 10.17277/jamt.2022.04.pp.299-309.

Поступила в редакцию 12.05.2023

Принята к опубликованию 14.06.2023

Received 12.05.2023

Accepted 14.06.2023