

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ХАЙРУЛЛИНА Евгения Мусаевна

**Лазерно-индуцированный синтез металлических наноструктурированных электродов для
бесферментных сенсоров**

Научная специальность 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Маньшина Алина Анвяровна

Санкт-Петербург

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Лазерно-индуцированные процессы на границе раздела фаз.....	15
1.2. Адгезия сенсорноактивных материалов к поверхности подложки	21
1.3. Лазерно-индуцированный синтез металлических электродов	25
1.4. Бесферментные электрохимические сенсоры.....	32
1.5. Наноматериалы для бесферментных сенсоров	36
1.6. Гибкие электроды для электрохимических сенсоров	38
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
2.1. Лазерно-индуцированный синтез.....	42
2.2. Методы исследования состава и морфологии синтезированных материалов.....	51
2.3. Методы исследования сенсорных свойств синтезированных материалов	52
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	55
3.1. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух с последующим меднением	55
3.1.1. Лазерно-индуцированная модификация поверхности с последующим меднением ..	55
3.1.2. Модификация электродов	64
3.1.2.1. Синтез золотых наноструктур на поверхности электродов	65
3.1.2.2. Электрохимическое окисление поверхности электродов.....	70
3.1.3. Исследование сенсорной активности синтезированных материалов.....	74
3.1.3.1. Исследование сенсорной активности Cu-Au электродов	74
3.1.3.2. Исследование сенсорной активности CuO-Cu электродов.....	79
3.2. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда	86
3.2.1. Лазерно-индуцированный синтез и модификация электродов	86
3.2.2. Исследование сенсорной активности, синтезированных материалов.....	95
3.3. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда	100
3.3.1. Лазерно-индуцированный синтез электродов на основе никеля и меди.....	100
3.3.2. Модификация электродов	106
3.3.3. Исследование сенсорной активности синтезированных материалов.....	111
3.4. Закономерности лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела	118

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
БЛАГОДАРНОСТИ	136
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	138

ВВЕДЕНИЕ

В препаративной химии твердого тела разработка и создание новых методов синтеза твердофазных соединений и материалов является одним из ключевых направлений исследований, успешность которого определяет прогресс во многих прикладных технологических сферах. Среди множества существующих подходов к конструированию твердофазных материалов, лазерно-индуцированный синтез выделяется как один из наиболее инновационных и перспективных методов, потенциал которого до сих пор полностью не раскрыт. Лазеры, благодаря высокой монохроматичности и направленности излучения, обеспечивают возможность селективного взаимодействия с реакционными системами, то есть делают возможным локальное инициирование фото- и термопроцессов в результате поглощения излучения, что является затруднительным при применении классических методов синтеза. Лазерное излучение позволяет воздействовать на вещество точно контролируя мощность, время и область облучения, а также осуществлять модификацию структуры материала на микро- и наномасштабах, что открывает новые горизонты в синтезе материалов с заданными свойствами. Изучение влияния условий лазерного облучения на физико-химические свойства твердофазных веществ делает возможным не только решение прикладных задач синтеза функциональных материалов, но и позволяет углубить фундаментальные представления о лазерно-индуцированных процессах при лазерном конструировании, синтезе и модификации новых материалов.

Особое внимание при рассмотрении лазерного синтеза заслуживает исследование процессов получения материалов с высокой электрохимической активностью. Материалы данного типа широко востребованы при создании высокочувствительных электрохимических сенсоров для детектирования значимых аналитов. Одной из существенных проблем при разработке таких устройств, оказывающей влияние на их работу и долговечность, является обеспечение требуемой адгезии сенсорно активного материала к подложке. Недостаточная адгезия между функциональными компонентами сенсора может иметь критическое влияние на аналитические и эксплуатационные характеристики передовых современных наноматериалов, приводя к снижению воспроизводимости, повторяемости и чувствительности анализа. Лазерное излучение является уникальным инструментом и может одновременно служить как для проведения синтеза широкого спектра материалов с контролируемым химическим составом, структурой и свойствами, так и для модификации самой поверхности подложки, на которой происходит синтез путем оптимизированного воздействия на систему с инициацией требуемых процессов. Таким образом, лазерные методы синтеза обладают исключительным потенциалом для синтеза новой фазы с устойчивым контактом к поверхности подложки, что достигается,

благодаря управляемой модификации поверхности раздела между подложкой и синтезируемой твердой фазой и, как следствие, адгезией между ними. При лазерном воздействии на границу раздела подложка – реакционная система, фундаментальное значение приобретает среда, в которой происходит лазерный синтез. Отдельный интерес представляют лазерно-индуцированные химические процессы на границе раздела фаз. Возможные варианты включают взаимодействие на границах раздела подложка – воздух, подложка – жидкая реакционная среда и подложка – твердая реакционная среда. Разнообразие сред и условий взаимодействия представляет собой широкий спектр переменных, каждая из которых может оказывать существенное влияние на конечные функциональные свойства и адгезию синтезированных материалов.

Данная работа посвящена исследованию возможностей создания сенсорно активных металлических наноструктурированных материалов с применением лазерно-индуцированного синтеза (ЛИС). Было рассмотрено три случая реализации ЛИС при воздействии лазерного излучения на границу раздела подложка – реакционная среда, которые характеризовались различным состоянием реакционной системы. ЛИС на границе раздела подложка – воздух позволил осуществить локальную модификацию морфологии поверхности подложки для последующей селективной химической металлизации. ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда предусматривает одновременное активирование поверхности подложки и формирование твердой металлической фазы из жидкого прекурсора при облучении сфокусированным лазерным излучением. ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда был реализован с использованием оксидных наночастиц в качестве прекурсора, которые восстанавливались под действием лазерного излучения, приводя к формированию электропроводящих металлических структур.

Таким образом, в работе рассмотрены следующие лазерно-индуцированные процессы: модификация поверхности на воздухе, модификация под слоем жидкого прекурсора с одновременным синтезом новой фазы и воздействие на поверхность подложки через пленку твердофазного прекурсора также с синтезом новой фазы. Такая комбинация подходов позволила изучить влияние условий лазерного воздействия на адгезионные свойства материалов и провести глубокую всестороннюю оценку их эффективности для разработки новых сенсорных платформ. Значимой особенностью данной работы, которую стоит отдельно отметить, является использование в качестве подложек для ЛИС как жестких, так и гибких (полимерных) материалов, что открывает перспективы важного практического применения проводимых исследований для создания гибких электрохимических сенсоров.

Актуальность работы

Одним из наиболее актуальных направлений исследований в современном материаловедении и химии твердого тела является синтез наноструктурированных материалов с уникальными и управляемыми функциональными свойствами. Данная проблема, в том числе, активно обсуждается при создании электрохимических платформ, так как необходимость получения эффективных сенсоров влечёт за собой ряд научных и технологических вызовов, включая разработку новых материалов и методов нанесения, которые обеспечивают требуемую адгезию функциональных слоёв к поверхности гибких и жестких подложек.

Актуальность исследования процессов ЛИС подчеркивается универсальностью предлагаемого подхода, так как ЛИС может быть применен к различным типам материалов и обеспечивает контролируемое изменение их свойств на микро- и наноуровне, что является необходимым для создания наноструктурированных материалов с высокой сенсорной активностью. Кроме того, ЛИС открывает возможности для воздействия на подложку с целью придания ей необходимых свойств, в том числе для увеличения адгезии, что практически не достижимо с помощью традиционных подходов к нанесению материалов, таких как спин-коатинг, дропкастинг и т.д.

Однако, несмотря на значительный прогресс в ЛИС, систематическое исследование процессов, протекающих при синтезе сенсорно активных материалов в различных средах, отсутствует в литературе. Кроме того, отсутствует описание с единых позиций взаимосвязей между лазерными процессами на границе раздела фаз и их влиянием на свойства синтезируемых электродных наноструктурированных материалов. Для полноценного раскрытия потенциала и успешной реализации передовых технологических схем, основанных на использовании лазерного излучения, необходимо обеспечить глубокое и всестороннее понимание физико-химических процессов, происходящих во время взаимодействия лазерного излучения с веществом. Детальное изучение лазерно-индуцированных процессов, приводящих к формированию новых фаз и изменению их физических и химических свойств, позволит создать уникальные функциональные материалы для широкого спектра применений. Также важно учитывать, что взаимодействие лазерного излучения с веществом может существенно отличаться в зависимости от характеристик самого излучения и свойств облучаемого материала, что требует проведения комплексных экспериментальных исследований для оптимизации процессов.

Таким образом, углубленное исследование лазерно-индуцированных процессов на границе раздела подложка – реакционная среда позволит определить основные закономерности формирования сенсорноактивных наноструктурированных материалов с высокой адгезией, что и определяет актуальность настоящего диссертационного исследования.

Целью настоящей работы являлось исследование лазерно-индуцированных процессов на границе раздела подложка – реакционная среда для синтеза электрохимически активных наноструктурированных материалов.

Для достижения данной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Лазерно-индуцированный синтез электрохимически активных материалов на различных вариантах границы подложка – реакционная среда;
2. Разработка способов модификации поверхности синтезированных электродов;
3. Физико-химическая характеристика полученных наноматериалов;
4. Исследование сенсорных свойств полученных материалов по отношению к глюкозе, пероксиду водорода и дофамину.

Научная новизна

В данной работе впервые с единых позиций были описаны процессы лазерно-индуцированного синтеза сенсорноактивных материалов на границе раздела подложка – реакционная среда. Основное внимание было уделено изучению восстановления переходных металлов на границе раздела подложка – реакционная среда с образованием проводящих металлических структур, а также влиянию на функциональные свойства синтезируемых материалов лазерного воздействия на поверхность подложки, на которой происходит формирование металлической фазы. Благодаря универсальности ЛИС, который позволяет инициировать реакции на различных границах раздела, было продемонстрировано, что во всех рассмотренных случаях возможно получение электродных материалов с высокой сенсорной активностью по отношению к целевым анализам. Однако, при этом каждый вариант предложенного подхода имеет специфические особенности, которые значимо его отличают от других, как с точки зрения экспериментальной реализации и фундаментальных механизмов, так и с точки зрения функциональных свойств полученных материалов.

В результате работ были значительно расширены границы применимости ЛИС, были разработаны методики синтеза моно- и полиметаллических наноструктурированных электродов на основе переходных металлов, при этом существенно увеличен список доступных подложек, на которых возможна реализация ЛИС, включая гибкие полимеры. Было показано, что прямое воздействие лазерного излучения на подложку на воздухе или через слой малопоглощающего жидкого прекурсора позволяет получать материалы с устойчивым контактом с поверхностью в условиях электрохимического анализа глюкозы и других веществ. Оптимизация процесса активации поверхности на границе раздела подложка – воздух с использованием ЛИС позволила достигнуть высоких скоростей сканирования (~2–6 м/с), что способствует значительному повышению производительности метода.

Кроме того, в рамках работы были разработаны оригинальные подходы к модификации поверхности синтезированных электродов с помощью наноструктур, в том числе на основе коллоидного, лазерно-индуцированного, электрохимического синтеза. Было продемонстрировано, что модификация электродов на основе переходных металлов наноструктурами благородных металлов, в том числе золота и платины, позволяет существенно улучшить аналитические характеристики сенсоров, включая повышение чувствительности и снижение пределов обнаружения. Помимо этого, экспериментально показано, что варьирование условий анализа и способа модификации поверхности синтезированных электродов делает возможным создание сенсорных платформ с высокой сенсорной активностью по отношению к различным анализам на основе одного и того же исходного электрода.

В результате анализа и систематизации данных, полученных в ходе исследования лазерно-индуцированных процессов на различных границах раздела подложка – реакционная среда, было показано, что воздействие лазерного излучения на подложку играет ключевую роль в процессе формирования электродных материалов с высокой адгезией.

Практическая значимость работы

На основе процессов лазерно-индуцированного синтеза разработаны подходы к созданию жестких и гибких электрохимических сенсоров, что позволяет решать широкий спектр практически значимых аналитических задач. При этом стоит отметить, что гибкие сенсоры представляют собой особо бурно развивающуюся группу, благодаря механической адаптивности, которая позволяет выдерживать различные деформации без потери функциональности и электрохимической стабильности. Исследования сенсорных свойств синтезированных электродов выявили их потенциал для электрохимического определения широкого спектра биологически значимых веществ, в том числе глюкозы, пероксида водорода и дофамина. Модификация электродов наноструктурами на основе золота привела к существенному улучшению аналитических характеристик сенсоров, в том числе увеличению чувствительности анализа глюкозы более чем в 8 раз. Создание слоя CuO на поверхности медного электрода в свою очередь позволило расширить список определяемых веществ, открывая возможности для детектирования дофамина в условиях с нейтральным pH.

Все варианты предлагаемого подхода обеспечивают пространственную локализацию процесса синтеза материалов на основе аддитивных принципов, а также прецизионный контроль условий получения электродов, что приводит к формированию материалов с необходимыми функциональными свойствами, включая не только аналитические (чувствительность, линейный диапазон), но и механические (адгезия к поверхности подложки, механическая стабильность).

Методология и методы исследования

Основным методом, используемым для решения вышеописанных задач, был лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – реакционная среда. С помощью ЛИС были синтезированы металлические наноструктурированные электроды для сенсорных платформ. Комплементарные методы мокрой химии, в том числе коллоидный и электрохимический синтез были использованы для модификации электродов наноструктурами различного состава.

Отдельное внимание было уделено систематическому анализу корреляции между составом, структурой и функциональными свойствами сенсорных материалов. Для этого в ходе работы на различных этапах синтеза проводилась комплексная характеристика материалов с использованием современных методик анализа, таких как рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и другие. Электрохимические свойства полученных структур изучались методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 154 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа содержит 85 рисунков, 21 таблицу и 263 ссылки на литературные источники.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на 10 международных конференциях:

1. XI International Conference on Chemistry for Young Scientists Mendeleev 2019, Санкт-Петербург, Россия, 2019;
2. International Symposium “Fundamentals Of Laser Assisted Micro– And Nanotechnologies” FLAMN 2019, Санкт-Петербург, Россия, 2019;
3. 102nd Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Québec, Канада, 2019;
4. International Student Conference Science and Progress 2020, Санкт-Петербург, Россия, 2020;
5. V International Conference on Ultrafast Optical Science “UltrafastLight-2021”, Москва, Россия, 2021;
6. Международный молодежный научный форум Ломоносов 2021, Москва, Россия, 2021;

7. 20th Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2022, Владивосток, Россия, 2022;
8. International Symposium “Fundamentals Of Laser Assisted Micro– And Nanotechnologies” FLAMN 2022, Санкт-Петербург, Россия, 2022;
9. The International Conference on Advanced Laser Technologies ALT'23, Самара, Россия, 2023;
10. XXV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых Химия и химическая технология в XXI веке, Томск, Россия, 2023.

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых международных изданиях, в том числе первого квартала:

1. **Evgeniia Khairullina**, Maxim Panov, Vladimir Andriianov, Karolis Ratautas, Ilya Tumkin, Gediminas Račiukaitis, High rate fabrication of copper and copper–gold electrodes by laser-induced selective electroless plating for enzyme-free glucose sensing, RSC advances, 11, 32, 19521-19530, 2021, DOI: 10.1039/D1RA01565F;
2. **Evgeniia Khairullina**, Karolis Ratautas, Maxim Panov, Vladimir Andriianov, Sarunas Mickus, Alina Manshina, Gediminas Račiukaitis, Ilya Tumkin, Laser-assisted surface activation for fabrication of flexible non-enzymatic Cu-based sensors, Microchimica Acta, 189, 7, 259, 2022, DOI 10.1007/s00604-022-05347-w;
3. **Evgeniia Khairullina**, Ilya Tumkin, Daniil Stupin, Alexandra Smikhovskaia, Andrey Mereshchenko, Alexey Lihachev, Andrey Vasin, Mikhail Ryazantsev, Maxim Panov, Laser-assisted surface modification of Ni microstructures with Au and Pt toward cell biocompatibility and high enzyme-free glucose sensing, ACS omega, 6 ,28 ,18099-18109, 2021, DOI 10.1021/acsomega.1c01880;
4. Ilya Tumkin, **Evgeniia Khairullina**, Maxim Panov, Kyohei Yoshidomi, Mizue Mizoshiri, Copper and nickel microsensors produced by selective laser reductive sintering for non-enzymatic glucose detection, Materials, 14, 10, 2493, 2021, DOI: 10.3390/ma14102493;
5. **Evgeniia Khairullina**, Kseniia Mosina, Rachelle Choueiri, Andre Philippe Paradis, Ariel Alcides Petruk, German Sciaini, Elena Krivoshapkina, Anna Lee, Aftab Ahmed, Anna Klinkova; An aligned octahedral core in a nanocage: synthesis, plasmonic, and catalytic properties, Nanoscale, 11, 7, 3138-3144, 2019, DOI 10.1039/C8NR09731C.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получение электрохимически активных наноструктурированных материалов на поверхности гибких подложек полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленафталата в результате лазерно-индуцированной модификации поверхности с последующей химической металлизацией.
2. Возможность синтеза и последующей модификации поверхности электрохимически активных наноструктурированных материалов под воздействием лазерного излучения на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда.
3. Воздействие лазерного излучения на подложку в процессе формирования электродных материалов определяет их адгезию, локальное изменение морфологии поверхности подложки на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда и подложка – воздух под действием лазерного излучения обеспечивает формирование металлических структур с устойчивым контактом с подложкой.
4. Лазерно-индуцированный синтез на границах раздела подложка – воздух / жидкая / твердая реакционная среда позволяет получать электроды с высокой сенсорной активностью для бесферментного электрохимического детектирования на примере глюкозы, пероксида водорода и дофамина.

Основные научные результаты

1. **Evgeniia Khairullina, Karolis Ratautas, Maxim Panov, Vladimir Andriianov, Sarunas Mickus, Alina Manshina, Gediminas Račiukaitis, Ilya Tumkin, Laser-assisted surface activation for fabrication of flexible non-enzymatic Cu-based sensors, Microchimica Acta, 189, 7, 259, 2022, DOI 10.1007/s00604-022-05347-w.**

В данной работе была разработана методика лазерно-индуцированного синтеза сенсорно-активных материалов на основе меди на поверхности гибких полимеров, включая полиэтилентерефталат, полиэтиленафталат и полиимид. Была проведена оптимизация параметров лазерной модификации поверхности полимеров на воздухе с использованием источников излучения с пикосекундной длительностью импульсов, что обеспечило последующую селективную металлизацию модифицированных областей. Кроме того, были получены полиметаллические системы на основе меди и золота. Экспериментально подтверждено, что такие композитные материалы обладают улучшенными электролитическими свойствами по сравнению с медными электродами, в том числе демонстрируют более высокую чувствительность при бесферментном детектировании важных биомаркеров, в том числе глюкозы, перекиси водорода и дофамина.

Соискатель внес определяющий вклад в данное исследование, проведя сбор и анализ литературных данных, связанных с тематикой исследования. Кроме того, принимал самое активное участие в разработке методик и синтезе материалов с помощью лазерно-индуцированной модификации поверхности полимерных материалов с последующим меднением, а также в дальнейшем исследовании физико-химических и сенсорных свойств полученных структур. Соискатель также активно участвовал в подготовке научной публикации, включая обработку и анализ данных с дальнейшим описанием полученных результатов.

2. **Evgeniia Khairullina**, Maxim Panov, Vladimir Andriianov, Karolis Ratautas, Ilya Tumkin, Gediminas Račiukaitis, High rate fabrication of copper and copper–gold electrodes by laser-induced selective electroless plating for enzyme-free glucose sensing, RSC advances, 11, 32, 19521-19530, 2021, DOI: 10.1039/D1RA01565F.

В рамках проведенного исследования был исследован процесс лазерно-индуцированного синтеза для создания металлических электродов на основе меди на поверхности стекла и стеклокерамики. Было продемонстрировано, что разработанные электроды эффективны для бесферментного электрохимического определения глюкозы. Особенно высокие показатели чувствительности к глюкозе наблюдались для модифицированных золотом медных структур, синтезированных на поверхности стеклокерамики. Кроме того, разработанные электроды отличались высокой селективностью и стабильностью в долгосрочной перспективе.

Соискатель внес определяющий вклад в данное исследование, проведя сбор и анализ литературных данных, связанных с тематикой исследования. Кроме того, принимал самое активное участие в разработке методик и синтезе материалов с помощью лазерно-индуцированной модификации поверхности стекла и стеклокерамики с последующим меднением, а также в дальнейшем исследовании физико-химических и сенсорных свойств полученных структур. Соискатель также активно участвовал в подготовке научной публикации, включая обработку и анализ данных с дальнейшим описанием полученных результатов.

3. **Evgeniia Khairullina**, Ilya Tumkin, Daniil Stupin, Alexandra Smikhovskaia, Andrey Mereshchenko, Alexey Lihachev, Andrey Vasin, Mikhail Ryazantsev, Maxim Panov, Laser-assisted surface modification of Ni microstructures with Au and Pt toward cell biocompatibility and high enzyme-free glucose sensing, ACS omega, 6, 28, 18099-18109, 2021, DOI 10.1021/acsomega.1c01880.

В данной работе описаны процессы лазерно-индуцированный синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда в результате которых были получены полиметаллические электроды на основе никеля. Было изучено влияние морфологии и состава Ni структур, модифицированных Au и Pt, на клеточную биосовместимость и электрокаталитическую активность при бесферментном определении глюкозы. Было обнаружено, что электроды Ni-Au демонстрируют лучшую клеточную адгезию по сравнению с Ni-Pt. В то же время, пористые

электроды Ni и Ni-Pt с более развитой поверхностью, чем у Ni-Au, показали более высокие сенсорные свойства по отношению к детектированию глюкозы, продемонстрировав высокую чувствительность, селективность и стабильность.

Соискатель внес существенный вклад в данное исследование, проведя сбор и анализ литературных данных, связанных с тематикой исследования. Кроме того, принимал самое активное участие в разработке методик лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда и дальнейшем исследованием физико-химических и сенсорных свойств синтезированных структур. Соискатель также активно участвовал в подготовке научной публикации, включая обработку и анализ данных с дальнейшим описанием полученных результатов.

4. Ilya Tumkin, **Evgeniia Khairullina**, Maxim Panov, Kyohei Yoshidomi, Mizue Mizoshiri, Copper and nickel microsensors produced by selective laser reductive sintering for non-enzymatic glucose detection, *Materials*, 14, 10, 2493, 2021, DOI: 10.3390/ma14102493.

В рамках проведенного исследования были созданы электродные материалы на основе меди и никеля с использованием метода лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда. Также, была исследована сенсорная активность предложенных систем при бесферментном электрохимическом детектировании глюкозы. Исследование также показало, что разработанные материалы обладают высокой селективностью, долговременной стабильностью и воспроизводимостью результатов.

Соискатель внес существенный вклад в данное исследование, проведя сбор и анализ литературных данных, связанных с тематикой исследования. Кроме того, принимал участие в разработке методик лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда и дальнейшем исследованием физико-химических и сенсорных свойств синтезированных структур. Соискатель также активно участвовал в подготовке научной публикации, включая обработку и анализ данных с дальнейшим описанием полученных результатов.

5. **Evgeniia Khairullina**, Kseniia Mosina, Rachelle Choueiri, Andre Philippe Paradis, Ariel Alcides Petruk, German Sciaini, Elena Krivoshapkina, Anna Lee, Aftab Ahmed, Anna Klinkova; An aligned octahedral core in a nanocage: synthesis, plasmonic, and catalytic properties, *Nanoscale*, 11, 7, 3138-3144, 2019, DOI 10.1039/C8NR09731C.

В данной работе описана методика синтеза металлических наночастиц, обладающих уникальной структурой типа ядро-клетка, а также проведено исследование их плазмонных и каталитических свойств. Результаты данного исследования указывают на возможность создания нового поколения сложных плазмонных наноструктур посредством коллоидного синтеза на

основе принципа снизу-вверх, предоставляя широкие перспективы для их применения в сенсорике, катализе и других областях.

Соискатель внес существенный вклад в данное исследование, проведя сбор и анализ литературных данных, связанных с тематикой исследования. Кроме того, принимал непосредственное активное участие в разработке методик и синтезе коллоидных золотых наночастиц, а также дальнейшем исследовании их физико-химических и электрокаталитических свойств.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Лазерно-индуцированные процессы на границе раздела фаз

Применение лазерного излучения для химического синтеза раскрыло новые перспективы в производстве наноматериалов и наноструктур, делая возможным получение материалов с исключительными свойствами [1–5]. Главная особенность лазера, как инструмента для получения наноматериалов связана с созданием уникальных условий (таких как концентрация, температура, давление) в области, подвергаемой облучению. Следовательно, область фокусировки лазерного луча можно рассматривать как своего рода химический реактор с точно настраиваемыми уникальными условиями [6].

Воздействие лазерного излучения на систему может приводить к термо- и/или фотоиндуцированным процессам [7]. При фотоинициации молекулы реагентов поглощают фотоны на определенной длине волны, что приводит к электронным переходам и формированию возбужденных состояний с возможными последующими перестроениями химических связей. Лазерное излучение обладает рядом преимуществ по сравнению с лампами широкого спектра для инициации и исследования фотопроцессов в виду монохроматичности и когерентности излучения, а также возможности генерации коротких импульсов. Такие характеристики излучения делают возможным селективное воздействие на определенные химические связи и молекулы в отличие от ламп. Чистые фотоиндуцированные процессы не приводят к изменению температуры системы в результате лазерного воздействия, в отличие от термической инициации, в случае которой происходит локальное повышение температуры за счет термализации поглощенного излучения. В химических системах, подвергаемых воздействию излучения, часто одновременно протекают как фотохимические, так и термохимические процессы, в совокупности оказывая значительное влияние на формирование и свойства получаемых твердофазных материалов. Мощность лазерного излучения играет ключевую роль в определении характера процессов, протекающих в реакционной системе, влияя на преобладание фотохимических или термохимических механизмов взаимодействия. При использовании лазерного излучения с относительно низкой мощностью, особенно в случае лазеров, работающих на коротких длинах волн, преимущественно инициируются фотохимические процессы. Однако с увеличением мощности излучения наблюдается возрастание влияния термических эффектов. Это может привести не только к термической активации химических реакций, но и при достижении критически высоких плотностей энергии к испарению прекурсоров, разрушению подложки и деградации синтезированных материалов [8]. В данной работе основное внимание сосредоточено на лазерно-индуцированных термических процессах, протекающих на различных границах

раздела фаз. Для инициации термических процессов в основном используются мощные лазерные источники для обеспечения стабильного нагрева системы. Лазерное излучение обеспечивает высокую степень контроля над температурой и временем воздействия с возможностью локального повышения температуры без нагрева всего объема реакционной среды. Механизмы термо-индуцированных реакций, безусловно, зависят от состава прекурсоров и обладают высокой специфичностью для систем разного класса. В общем случае, инициация реакции происходит в результате преодоления энергетического активационного барьера, например, путем изменения окислительно-восстановительного потенциала из-за локального увеличения температуры или вследствие образования активного промежуточного продукта [9].

При облучении сфокусированным лазерным пучком границы раздела подложка – реакционная среда происходит локальное повышение температуры, что приводит в свою очередь к:

- инициации химических реакций,
- модификации/активации поверхности подложки,
- возникновению потоков переноса реагентов под действием градиентов температуры и концентрации в реакционной среде.

Все вышеописанные процессы зависят от состава реакционной среды и температур, достигаемых под действием лазерного излучения, что, как следствие, требует тонкой настройки параметров лазерного воздействия для синтеза материалов с заданными свойствами. Кроме того, в существенной степени вышеописанные процессы зависят от состояния реакционной среды и границы раздела фаз. В таком случае не только реакционная среда определяет свойства материала, но и также тип подложки и границы раздела. При синтезе новой фазы на поверхности носителя, можно выделить три варианта границы раздела: подложка – воздух, подложка – жидкая реакционная среда и подложка – твердая реакционная среда. Следует отметить, что варьирование состояния границы раздела подложка – реакционная среда требует реализации нескольких кардинально отличных вариантов ЛИС и, до настоящего времени, данный вопрос не был систематически изучен. Именно поэтому проведение ЛИС на различных границах раздела позволит выявить взаимосвязи, существующие между условиями протекания процессов и адгезионными свойствами, а также сенсорными характеристиками наноструктурированных электродных материалов.

В данной работе исследуются процессы ЛИС, в которых источником формирующейся металлической фазы выступает прекурсор, который определяет характер границы раздела между подложкой и реакционной средой (Рисунок 1 а), в отличие от подходов, где источником металлической фазы является непосредственно подложка (Рисунок 1 б) [8]. В качестве примера метода, относящегося к последней группе можно привести лазерно-индуцированный синтез

наночастиц металлов в специально подготовленной стеклянной или полимерной подложке [10,11].

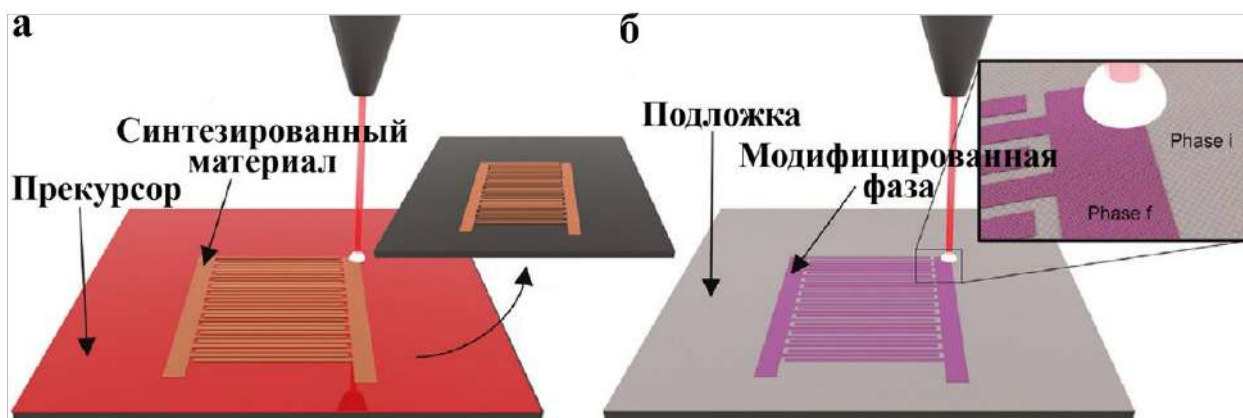


Рисунок 1 – Схематическое сравнение подходов ЛИС [8]

При проведении ЛИС на различных границах раздела новая металлическая фаза может формироваться в результате протекания реакции восстановления в жидкофазном и твердофазном прекурсор (Рисунок 2). Важно подчеркнуть, что под действием лазерного излучения при ЛИС на границе раздела подложка – воздух протекает модификация поверхности подложки, а восстановление ионов металлов и формирование металлических структур происходит без лазерного воздействия. В таком случае источником металлической фазы также является жидкофазный прекурсор, однако, так как данный процесс происходит без участия лазера и всесторонне изучен [12], то основное внимания уделяется именно процессу модификации поверхности. Стоит отметить, что возможен вариант реализации ЛИС на границе раздела подложка – газовая реакционная среда, при котором прекурсором новой металлической фазы являются газообразные соединения, например, карбонилы металлов [13,14]. В этом случае ЛИС протекает в одну стадию в результате лазерно-индуцированной деструкции газообразного прекурсора. Однако, несмотря на кажущуюся перспективность такого подхода ввиду одностадийности, он был широко исследован и признан неэффективным, так как требует использования газовых реакторов, крайне требователен к прекурсорам, которые зачастую являются высокотоксичными соединениями, а также демонстрирует критически низкие скорости осаждения для решения практически значимых задач. Исходя из этого, основные работы научного сообщества при исследовании ЛИС с целью создания металлических структур были направлены на изучение процессов на границах раздела подложка – жидкая/твердая реакционная среда или подложка – воздух/инертный газ.

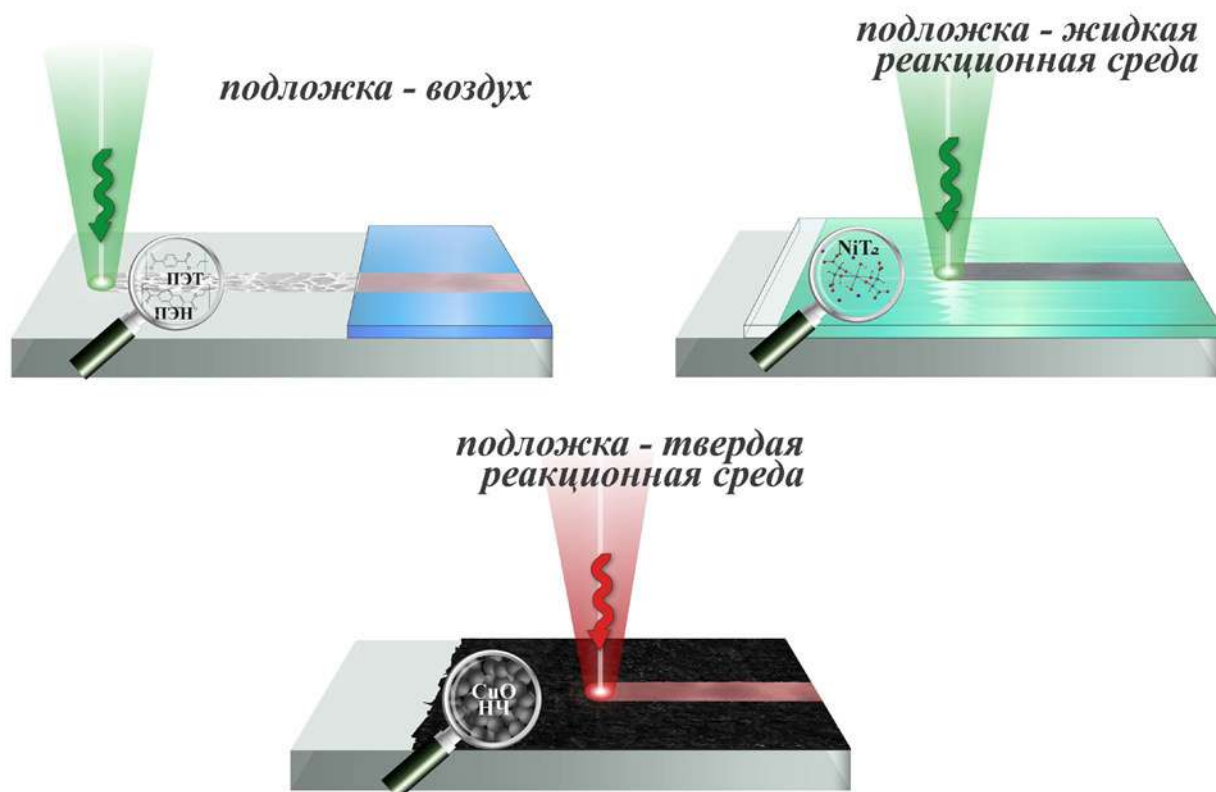


Рисунок 2 – Варианты ЛИС на границе раздела подложка – реакция среда

В качестве жидкофазного прекурсора для формирования новой фазы могут выступать – растворы солей и комплексов в соответствующих растворителях, в качестве твердофазного оксидные наночастицы металлов, малорастворимые соли и комплексы, которые восстанавливаются под действием лазерного излучения [15,16]. Так как ЛИС подразумевает протекание химической реакции вызванной лазерным излучением, использование металлических наночастиц для спекания без инициации превращений в данном рассмотрении опущено. Ключевым аспектом, отличающим процесс формирования новой металлической фазы при лазерном нагреве в случае использования твердофазного и жидкофазного прекурсоров, является протекание после восстановления металлических ионов гетерогенной кристаллизации в последнем случае [7]. В виду этого, варьирование теплового воздействия на жидкофазный прекурсор путем изменения условий лазерного облучения может приводить к существенному изменению морфологии синтезируемого материала [17]. Напротив, в случае твердофазного прекурсора на основе оксидных наночастиц металлов, морфология финальной структуры во многом определяется размером исходных частиц, так, например, было показано, что присутствие в исходной смеси крупных агломератов частиц (> 1 мкм) приводит к формированию дефектных структур, характеризующихся наличием разрывов, которые приводят к потере электрической проводимости (Рисунок 3) [18].

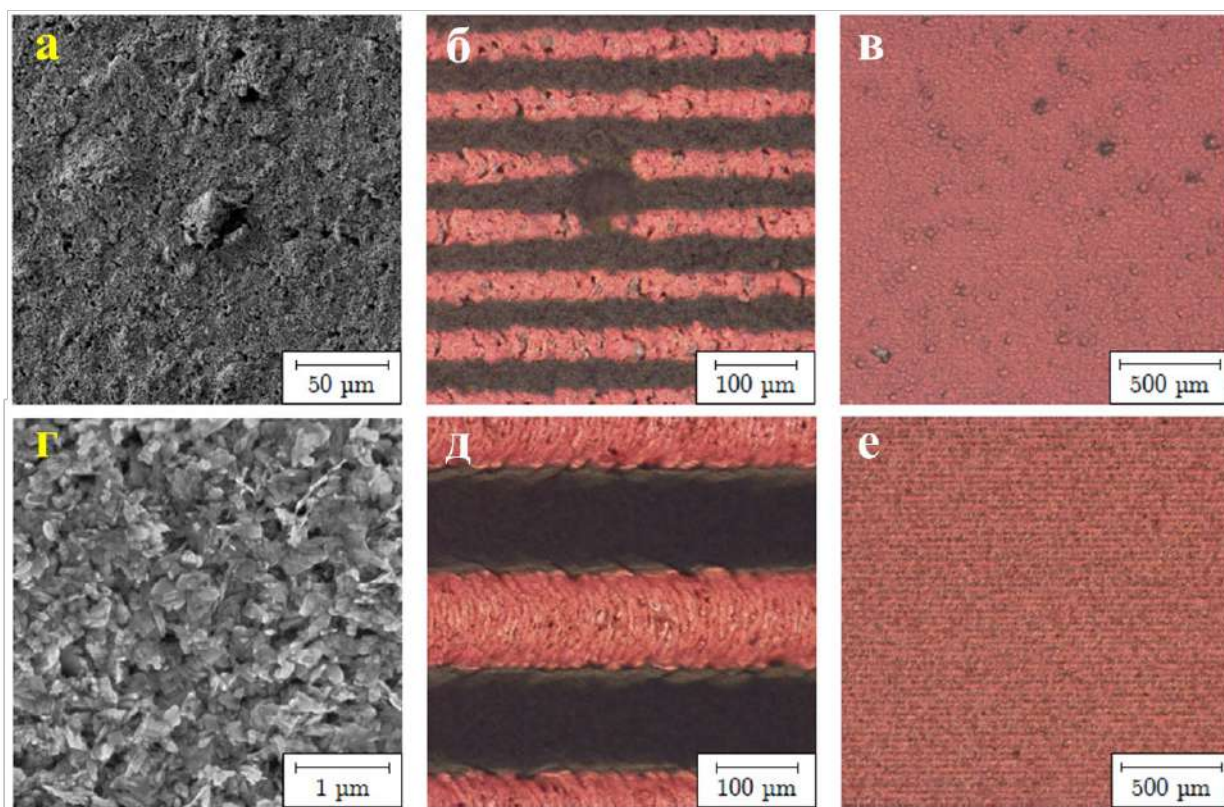


Рисунок 3 – СЭМ-изображения пленки прекурсора (а) с агломератами частиц, (б) без агломератов частиц, оптическая микроскопия материалов, полученных из твердофазного прекурсора (б, в) с агломератами частиц, (д, е) без агломератов частиц [18]

Кроме непосредственно инициации химической реакции восстановления металла, результатом которой является формирование твердофазных материалов, лазерное излучение также индуцирует процессы, приводящие к модификации поверхностного слоя подложки. В данной работе лазерное облучение границы раздела фаз подложка – воздух было использовано для локальной модификации поверхности полимерных и стеклокерамических материалов для их последующей пространственно-селективной металлизации в данной области. К потенциальным процессам можно отнести образование дефектов в приповерхностном слое материала, индуцирование химических реакций с окружающими молекулами воздуха и т.д. Кроме того, повышение температуры также усиливает диффузию атомов в приповерхностном слое, облегчая проникновение молекул газа в глубину материала подложки [19–21].

Одним из основоположников направления лазерной модификации поверхности для селективной металлизации является Шафеев Г.А., работы его группы внесли заметный вклад в развитие тематики, однако основным направлением была металлизация широкозонных кристаллических и аморфных диэлектриков (Al_2O_3 , SiC, CeO_2 , ZrO_2) [22,23]. Шафеевым Г.А. был предложен двухступенчатый процесс, который заключался в активации поверхности диэлектрика под действием лазерного излучения и последующей стадии металлизации за счет

погружения в раствор жидкофазного прекурсора. Показано, что лазерная обработка таких диэлектриков на воздухе при заданных условиях приводит к образованию каталитических центров, которые способны восстанавливать металлы из растворов их солей и комплексов. Проявление каталитической активности поверхностью после лазерного воздействия связано с модификацией запрещенной зоны диэлектрика, что приводит к образованию ненулевой плотности электронных состояний в окрестности потенциала химического восстановления металла. Эти электронные состояния могут возникать либо из-за образования точечных дефектов (F-центры для Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2), либо из-за изгиба зон диэлектрика, вызванного остаточными механическими напряжениями в материале после лазерной абляции (SiC, алмаз) [24].

При облучении границы раздела фаз подложка – жидкая реакционная среда вероятно основным наблюдаемым процессом при поверхностной деструкции подложки является формирование дефектов и активных центров по схожим механизмам, описанным ранее, на которых в дальнейшем происходит рост металлической структуры [7,25]. ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда представляет собой подход, который объединяет стадии активации при ЛИС на границе раздела подложка – воздух и металлизации в одну. Таким образом, ЛИС в растворе комплексов металлов позволяет получать проводящие структуры на поверхности подложки непосредственно под действием лазерного излучения.

В случае облучения границы раздела подложка – твердая реакционная среда влияние лазерного воздействия на поверхность подложки идет опосредованно, через слой пленки прекурсора [26,27]. Новая фаза формируется в результате восстановления оксидных наночастиц до металлических, проводимость системы обеспечивается благодаря сплавлению восстановленных наночастиц вследствие лазерно-индуцированного нагрева [16,28]. В этом случае также возможно образование дефектов на поверхности подложки, как при ее прямом лазерном облучении. При этом степень теплового эффекта лазерного излучения при фиксированной мощности во многом зависит не только от свойств самого материала подложки, но и от коэффициента поглощения и толщины пленки прекурсора [28,29]. Пленка прекурсора может существенно снижать термическое воздействие лазера на границу раздела подложка – твердая реакционная среда, что с одной стороны затрудняет модификацию границы раздела для улучшения контакта с синтезируемым материалом, с другой стороны позволяет использовать менее термостойкие материалы в качестве подложки, включая гибкие полимеры [30,31]. В работе [32] была показана возможность синтеза проводящих медных структур в результате лазерно-индуцированного восстановления твердофазного прекурсора на поверхности полидиметилсилоксана (ПДМС) (Рисунок 4 а,б), отдельно стоит подчеркнуть формирование металлической меди на подложке с трехмерной морфологией (Рисунок 4 в, г).

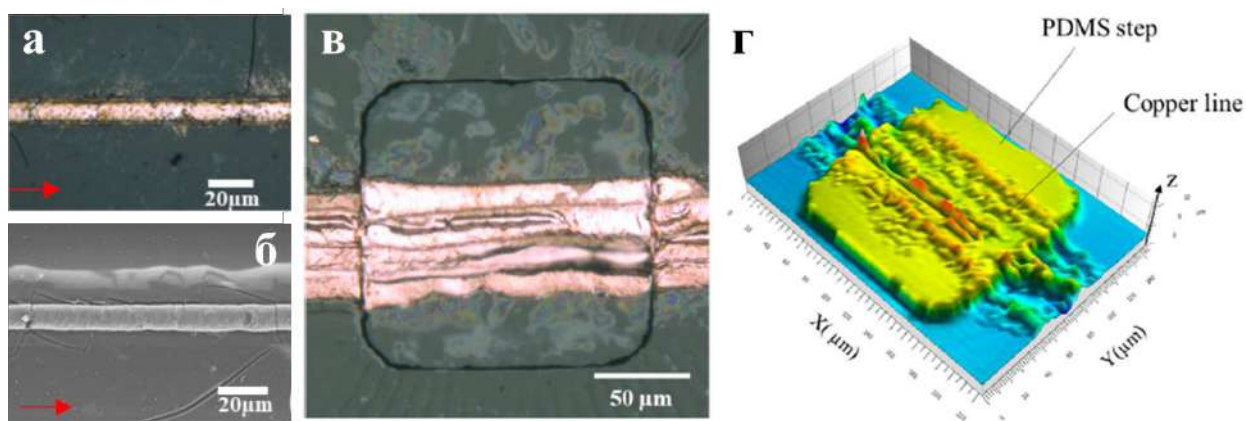


Рисунок 4 – Оптическая микроскопия (а) и СЭМ-изображение (б) медной структуры на поверхности ПДМС; оптическая микроскопия (в) и профиль (г) медной структуры на подложке с трехмерной морфологией [32]

Таким образом, исследование процессов, протекающих под действием лазерного излучения на границе раздела подложка – реакционная среда является актуальным направлением, так как позволяет синтезировать твердофазные материалы с уникальными функциональными свойствами, которые можно управляемо изменять в широких пределах, путем варьирования как параметров самого лазерного излучения, так и среды в которой протекают индуцированные процессы.

Однако, несмотря на высокую актуальность и потенциал данного направления, систематические исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с реакционной средой и подложкой, приводящие к формированию твердофазных материалов с высокой сенсорной активностью, освещены в литературе в недостаточной степени. Описание с единых позиций процессов ЛИС на границе раздела подложка – реакционная среда позволит частично восполнить существующие пробелы и откроет новые возможности для управления свойствами синтезируемых материалов.

1.2. Адгезия сенсорноактивных материалов к поверхности подложки

Кроме сенсорной активности материала по отношению к целевому аналиту, определяющим практическое применение свойством является адгезия сенсорного слоя к материалу подложки. Независимо от выбранных методик синтеза сенсорно-активных материалов и технологий их нанесения на поверхность подложек, высокая адгезия между подложкой и сенсорным слоем является критическим требованием при разработке сенсорных платформ.

Для улучшения адгезии сенсорных слоев к подложке существует ряд методов, среди которых можно выделить следующие основные направления:

Глубокая очистка поверхности: предварительная подготовка поверхности, которая включает механическую и/или ультразвуковую очистку в водно-органических растворах, для удаления любых загрязнений, оказывающих негативное влияние на адгезионные свойства структур. Очистка поверхности является неотъемлемым этапом для большинства способов нанесения сенсорно-активных материалов на поверхность подложки. В большинстве случаев, данный шаг рассматривается как подготовительная рутинная стадия и крайне редко детально изучаются условия проведения данного процесса, так как влияние данного метода на финальную адгезию материала крайне ограничено [33–35].

Активация поверхности подложки: к данному направлению относятся такие методы как плазменная обработка, травление, лазерное структурирование. Перечисленные подходы позволяют увеличить шероховатость поверхности и/или сформировать поверхностные функциональные группы, способствующие улучшению адгезии.

Изменение морфологии поверхности подложки оказывает существенное воздействие на адгезивные свойства покрытия, влияя на микромеханическое сцепление и область контакта между слоем металла и поверхностью [36,37]. Шероховатая поверхность может обеспечить высокую адгезию благодаря увеличенной межфазной границе подложка – металлический слой. Поверхности с большей шероховатостью имеют больше микронеровностей для закрепления зародышей металлической фазы, с ростом которых будет происходить заполнение неровностей и формирование сплошной проводящей металлической пленки. Однако, в некоторых случаях, увеличение шероховатости может привести к формированию воздушных карманов, что влечет за собой снижение эффективной площади контакта, а также возможному образованию дефектов в структуре синтезируемых материалов. Таким образом, оптимизация процесса структурирования поверхности является важной частью синтеза материалов с высокими адгезионными свойствами [38].

Кроме того, в случае структурирования поверхности особую важность имеет ее чистота, так как развитая поверхность может способствовать удержанию загрязняющих веществ, что препятствует образованию структур с высокой адгезией. Именно по этой причине вышеупомянутая глубокая очистка поверхности является дополняющим методом к более эффективным подходам.

Использование связующих агентов (промоторов):

Использование промоторов адгезии при нанесении металлических покрытий на различные подложки представляет собой один из эффективных подходов к усилению адгезии [39–43]. В общем случае, промоторы могут формировать химические связи с поверхностью подложки и осаждаемым слоем, наиболее ярким примером реализации данного принципа являются промоторы на основе силанов. Они особенно эффективны на межфазной границе между

неорганическим (стекло, металл) и органическим (полимер) материалом [44], среди промоторов данного класса можно упомянуть широко исследованный и эффективный аминопропилтриметоксисилан [45].

Стоит отметить, что пространственно-селективная модификация поверхности промоторами адгезии является весьма сложной задачей. Такой подход, несмотря на доказанную эффективность имеет весьма ограниченную применимость в случае пространственно-селективных методов лазерно-индуцированного синтеза. Кроме того, использование промоторов существенно усложняет процедуру синтеза и требует разработки агентов для различных комбинаций металл/подложка. Таким образом, в рамках данной работы основное внимание было уделено лазерно-индуцированным процессам для локального изменения состава и морфологии поверхности, как наиболее перспективному способу увеличения адгезии материалов, который позволяет сохранить пространственную локализацию процессов.

Адгезия относится к характеристикам, которые затруднительно измерять в абсолютных величинах. Есть примеры измерения адгезии металлических покрытий с помощью различных вариантов испытаний, основанных на измерении растягивающей нагрузки, необходимой для отслоения покрытия от подложки (Рисунок 5), для чего вспомогательную подложку приклеивают к исследуемому образцу [36,46]. Однако данный подход наиболее широко используется при исследовании покрытий достаточно большой площади.

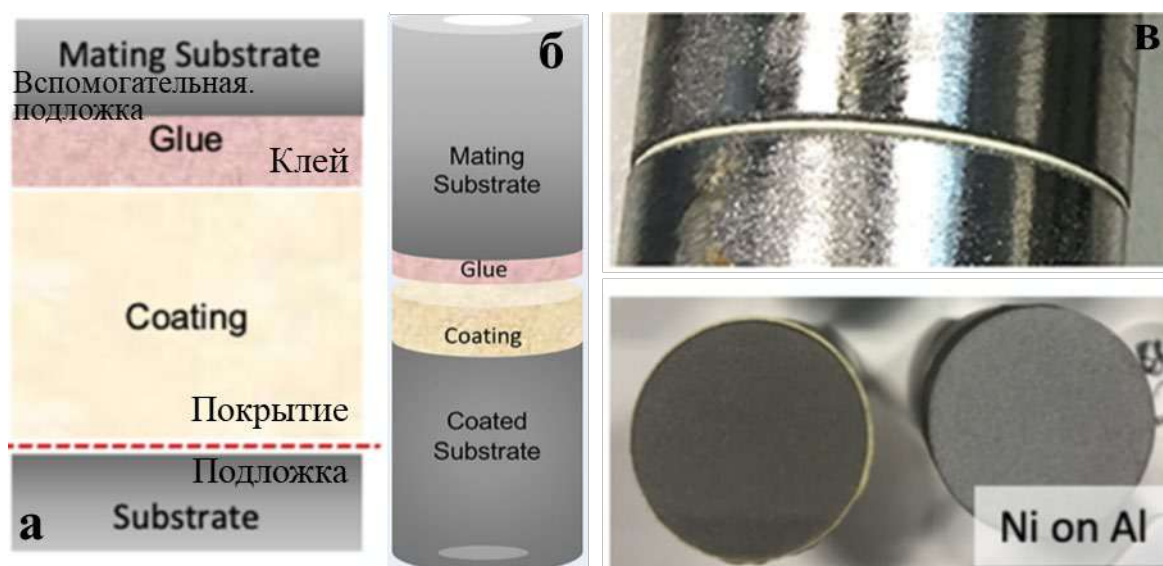


Рисунок 5 – (а) Общий принцип измерения адгезии, (б) наиболее распространенная схема проведения исследований с использованием стержня, (в) фотографии образцов [46]

Для лабораторных исследований наноструктурированных покрытий наиболее используемым, простым и эффективным методом оценки адгезии металлических покрытий к

поверхности подложки является скотч-тест, который можно в некотором смысле считать вариацией выше рассмотренного подхода, где в качестве вспомогательной подложки и клеевого слоя выступает клейкая лента. Данный подход широко используется в лабораторной практике для исследования адгезии, в том числе материалов, полученных методом ЛИС [47–49]. Большинство авторов использует в качестве методологической основы стандарт ASTM D3359 Стандартные методы испытаний для оценки адгезии с помощью скотч-теста (Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test), однако, в некоторых случаях данный подход адаптируется с учетом особенностей образцов, в том числе из-за размера синтезируемых структур. Суть метода заключается в приклеивании липкой ленты к исследуемому образцу и последующем ее отрыве. На основе анализа поверхности образца после отрыва ленты и самой липкой ленты можно сделать выводы о прочности адгезии пленки к поверхности подложки. Если после отрыва липкой ленты по данным визуальной оценки на ней остаются частицы металлической структуры, это является показателем недостаточной адгезии. В случае, если металлическая структура остается неповрежденной и на липкой ленте отсутствуют элементы покрытия, адгезия считается удовлетворительной. Скотч-тест является универсальным подходом, который позволяет оценить адгезию материалов к поверхности подложки вне зависимости от их функционального назначения.

Однако, исследование адгезии косвенными методами, которые позволяют оценить эффективность материалов для конкретных применений, обеспечивает более релевантные данные в контексте дальнейшей перспективности исследований в выбранном направлении. Так как в данной работе основное внимание уделено синтезу электрохимически активных материалов, то косвенная оценка адгезии металлических структур также проводилась при исследовании функциональных свойств с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Основная идея использования ЦВА для оценки адгезии заключается в изучении стабильности электрохимического поведения электродов в процессе многократных циклов развертки потенциала. В случае высокой адгезии материала электрода к поверхности подложки, форма ЦВА должна сохраняться постоянной от цикла к циклу, в противном случае, если адгезия недостаточная, может наблюдаться изменение электрохимического сигнала, указывающее на эксфолиацию электрода с поверхности подложки. Так например, значительные изменения величины токов и/или потенциалов окисления/восстановления могут указывать на изменение адгезии электродов к подложке. При этом, изменение формы ЦВА может происходить в результате различных причин, не только связанных с недостаточной адгезией, поэтому данный подход является косвенным. Однако комбинация различных методов оценки адгезии с учетом функциональных особенностей материалов позволяет провести достаточно полную характеристику адгезионных свойств исследуемых систем.

1.3. Лазерно-индуцированный синтез металлических электродов

Лазерно-индуцированный синтез относится к аддитивным методам синтеза материалов [27,50]. Принципиальным преимуществом аддитивных подходов является возможность получения сложных двумерных и трехмерных структур с минимальным расходом прекурсоров. По сравнению с субтрактивными подходами, где для получения электродов заданной формы используются процессы травления преднанесенной пленки по трафарету, аддитивные подходы позволяют непосредственно произвести локализованный синтез структуры требуемой геометрии и состава на поверхности подложки. Среди аддитивных подходов отдельно можно выделить лазерные технологии, возможности высокопроизводительной обработки материалов которых на протяжении многих лет привлекали большое внимание исследователей. Уникальной особенностью лазерных систем является их потенциальное использование во многих технологических процессах, а том числе синтезе, легировании, полимеризации одновременно с формированием требуемой геометрии структуры [8]. Таким образом, управляемое лазерное воздействие на реакционную среду позволяет реализовывать одновременно как задачи синтеза уникальных материалов, так и способов их нанесения на заданную подложку в виде рисунка. Благодаря использованию лазерных источников открывается возможность нанесения материалов опираясь на выбранную геометрию, оптимальную для конкретного применения, которая обеспечивает превосходные функциональные свойства. Процесс лазерно-индуцированного синтеза может быть также реализован на поверхности подложки произвольной формы, в том числе с большим радиусом кривизны. В качестве реакционной среды, которая подвергается непосредственному облучению и служит прекурсором для формирования новой фазы могут служить газообразные, жидкие и твердые системы, что обеспечивает универсальность подхода лазерного-индуцированного синтеза. Благодаря таким широким возможностям лазерный синтез нашел широкое применение при создании передовых материалов в системах хранения и доставки энергии, микроэлектронике сенсорике и др., где требуется высокая пространственная точность нанесения покрытий и оптимизация формы функциональных элементов для эффективного решения поставленной задачи (Рисунок 6) [8,51].

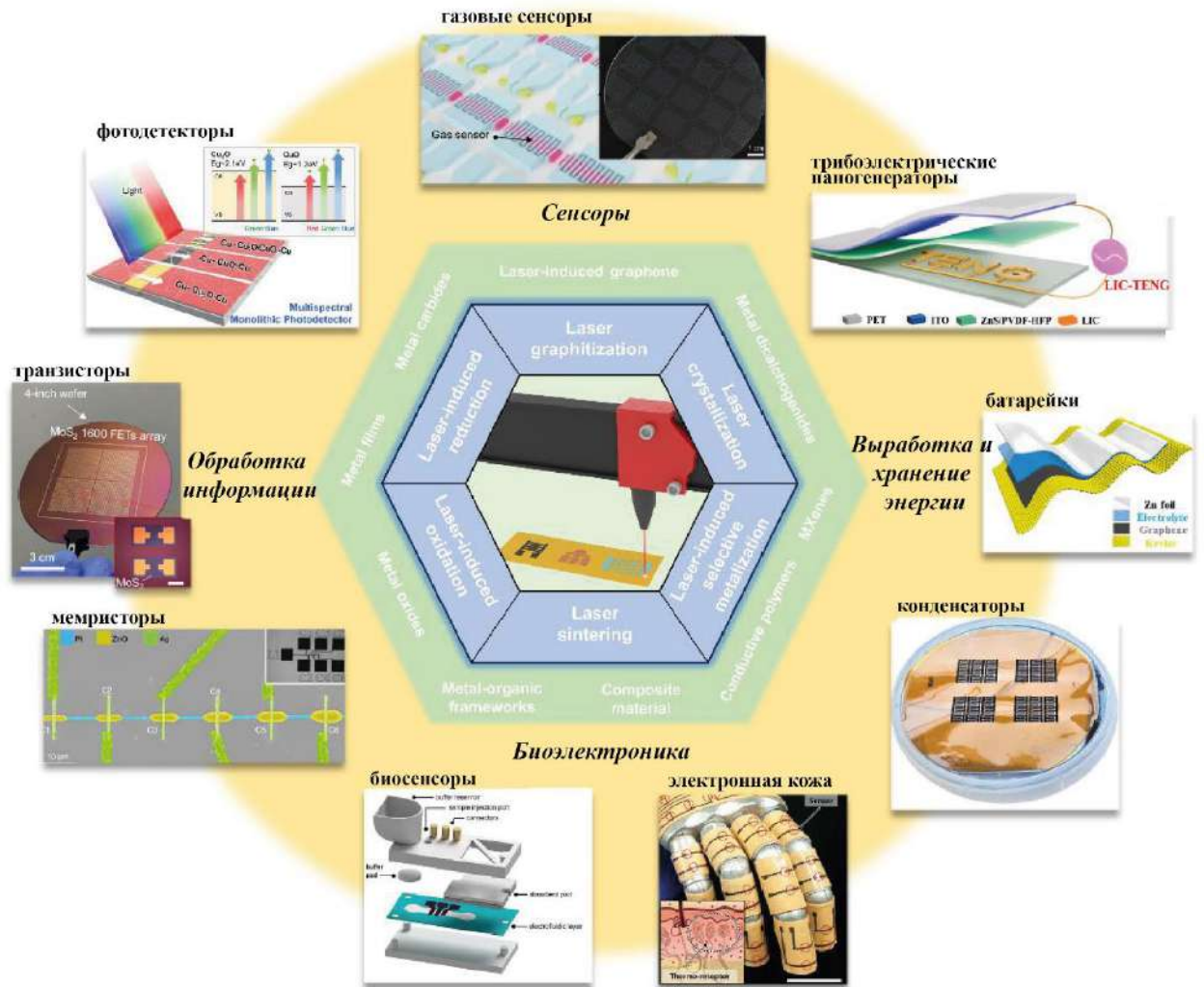


Рисунок 6 – Области применения ЛИС и синтезированные материалы [8]

С момента изобретения лазерных источников в 1960-х годах лазерное излучение находит свое применение в синтезе твердофазных соединений и материалов, что стало основой для разработки множества инновационных подходов в материаловедении и химии. Такие подходы позволяют использовать уникальные возможности лазерного излучения воздействовать на реакционную среду, что обеспечивает не только формирование новых фаз материалов, но и модификацию физических, химических и структурных свойств уже существующих соединений. С точки зрения создания бесферментных платформ для детектирования значимых аналитов, среди множества лазерных подходов можно выделить лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – реакционная среда, так как ЛИС позволяет контролируемо получать широкий спектр проводящих наноструктурированных материалов, которые могут стать основой для высокоэффективных сенсорных платформ. ЛИС позволяет синтезировать новые твердые фазы с уникальными свойствами в отличие, например, от таких подходов как лазерно-индуцированный перенос (LIFT, Laser-Induced Forward Transfer) [52,53], лазерная абляция [54–

56], импульсное лазерное осаждение (PLD, Pulsed Laser Deposition) [57,58], формирование лазерно-индицированных периодических поверхностных структур [59,60]. Вышеперечисленные подходы также характеризуются пространственной локализацией процесса, однако во многом ограничены в возможных химических превращениях, так как основаны на переносе и перераспределении вещества мишени в пространстве и требуют наличия исходных предсинтезированных материалов для переноса и модификации. В отличие от этих методов, ЛИС не ограничен только перераспределением вещества мишени в пространстве, а позволяет осуществлять химические превращения, приводящие к формированию новых фаз, расширяя тем самым возможности для создания и модификации материалов.

Лазерно-индуцированный синтез позволяет получать на поверхность подложки широкий спектр твердофазных материалов различной природы (металлы, оксиды, композиты и т.д.) [9,61–64]. В данной работе особое внимание будет уделено процессам взаимодействия лазерного излучения на границе раздела подложка – реакционная среда, которые приводят к формированию металлических наноструктурированных материалов на поверхности гибких и жестких подложек. Материалы данного типа обладают высокой электрической проводимостью и могут демонстрировать электрокаталитическую активность по отношению к широкому спектру целевых аналитов, следовательно, являются перспективными для синтеза электродов для электрохимических сенсоров. При этом переходные металлы такие как никель и медь, кроме высокой электрокаталитической активности обладают экономической эффективностью по сравнению с благородными металлами, что делает их использование в качестве основного материала электрода перспективным решением [65,66]. Кроме того, создание полиметаллических электродов с комбинацией благородных и переходных металлов позволяет получать системы, которые учитывают экономические аспекты и демонстрируют увеличенную стабильность и активность за счет синергетического эффекта [67,68].

Несмотря на большой потенциал ЛИС для получения материалов с высокой электрохимической активностью, он раскрыт в настоящее время в малой степени. Во многих исследованиях описываются методики синтеза металлических структур, которые могли бы быть использованы в качестве рабочих электродов при электрохимическом анализе, однако основной фокус работ направлен непосредственно на разработку методик и во многом обсуждению физических проблем взаимодействия лазерного излучения с реакционной системой. Ниже проанализировано современное состояние исследований в области ЛИС металлических структур, которые могут служить в качестве электродных материалов для электрохимических сенсоров.

По типу инициируемых реакций лазерно-индуцированные процессы синтеза металлических структур на поверхности подложек можно разделить на две группы:

1. Первый тип: локальная лазерная активация поверхности подложки с последующей химической металлизацией в области подвергшейся лазерному облучению. В данном случае процессы восстановления ионов металлов, кристаллизации и роста структуры происходят без воздействия лазерного излучения. Лазерное воздействие определяет форму структуры благодаря модификации состава и морфологии поверхности подложки, а не в результате непосредственно протекания реакции восстановления под действием излучения.
2. Второй тип: непосредственная инициации химической реакции восстановления металла из прекурсора под действием лазерного излучения, в результате чего происходит локализованное формирование проводящих металлических электродов на поверхности подложки. Так как данные процессы протекают в строго ограниченном объеме в микрореакторе формируемом лучом, то открывается возможность реализации так называемого лазерного письма, где геометрическая форма синтезируемой структуры определяется траекторией перемещения лазерного пучка. Стоит отметить, что в рамках данного типа также возможно протекание лазерно-индуцированных процессов, приводящих к модификации подложки при формировании металлической фазы.

К первому типу относится метод прямого лазерного структурирования - laser direct structuring (LDS) [69–72], данный подход относится к двухстадийным методам, где стадия активации подложки и металлизации разделены во времени.

Данный метод можно разбить на три этапа:

1. Подготовка материала подложки, которая включает в себя создание композитного материала из полимерной матрицы и специальных добавок, которые активируются при лазерном воздействии;
2. Сканирование лазерным лучом поверхности подложки по траектории необходимой геометрии, в процессе чего происходит активация добавок, то есть их перевод в каталитически активное состояние по отношению к дальнейшей химической металлизации;
3. Стадия непосредственной металлизации, которая происходит селективно в областях, активированных лазерным излучением.

При прямом лазерном структурировании используется специально разработанный полимерный композит, легированный добавкой, активация которой происходит под воздействием лазерного излучения [37]. Добавка поглощает лазерное излучение, что приводит к абляции полимера с выделением газов и карбонизации поверхности. В результате происходит локальное изменение морфологии подложки и формирование каталитически активных центров

для дальнейшей стадии металлизации [73]. Основным направлением исследований в данной области является подбор и оптимизация добавок. Так, перспективными примерами являются $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, смешанные оксиды $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$, углеродные нанотрубки [74]. В исследованиях, проведенных группой Zhou и др., были разработаны различные варианты процесса прямого лазерного структурирования для металлизации широкого спектра полимерных поверхностей. Например, было показано, что оксид олова, легированный сурьмой (АТО), является эффективной добавкой для активации поверхности полистирола под действием импульсного ИК лазера [75]. В свою очередь, оксалат меди CuC_2O_4 и ацетилацетонат меди $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$ могут быть использованы для получения медных структур на поверхности акрилонитрил-бутадиен-стирола (АБС) [76]. Для металлизации полидиметилсилоксана (ПДМС) эффективными являются $[\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4]$ и АТО [77]. К одним из самых новых и перспективных добавок можно отнести соединения на основе оксидов молибдена, особенностью которых является их универсальность, так их активация возможна под действием лазерного излучения с различными длинами волн от УФ до ИК [78].

Одним из основных минусов данного подхода является необходимость использования специальных композитных составов в качестве подложки, что существенно ограничивает круг металлизированных поверхностей. Данный недостаток отсутствует у родственного метода – лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – воздух, развитию которого посвящена данная работа. Предлагаемый в настоящей работе подход не требует использования специальных композитов в качестве подложек. Придание каталитических свойств поверхности по отношению к восстановлению меди происходит благодаря использованию солей и комплексов металлов, которые могут наноситься на поверхность любого полимера [79]. Использование металлоорганических соединений палладия ($\text{Pd}(\text{AcAc})_2$), которые наносятся на поверхность диэлектрика перед облучением и разлагаются под действием лазера, позволяет селективно активировать поверхность полифенил-хиноксалина и полиэтилентерефталата [80,81]. Формирование палладиевых зерен в результате лазерно-индуцированного разложения $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ позволяет не только создавать локальные металлические структуры на поверхности мягких диэлектриков, но и также увеличивает адгезию осаждаемых пленок [82]. Работы группы K. Ratautas и др. [83–85] позволили заменить соединения палладия на более дешевые соединения серебра, причем в форме растворов нитрата серебра в низкой концентрации (до 10^{-4} М), а также существенно расширить спектр жестких и мягких подложек, поверхность которых может быть модифицирована с помощью данного подхода. В случае поверхностной активации с использованием растворов солей серебра, было показано, что воздействие лазерного излучения приводит к формированию поверхностных альдегидных групп, которые обладают способностью к восстановлению ионов серебра из раствора [85].

Ко второму типу методов можно отнести лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда – воздух и лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда. Последний подход заключается в локализованном воздействии на раствор металлизации, приводящем к разложению прекурсора металла в микрореакторе в фокусе луча лазера и восстановлению иона до металлического состояния [25,86–89]. Данный подход возник как модификация традиционного химического осаждения металлов, при этом использование лазерного нагрева позволило ускорить и локализовать процесс. Пионерские работы Кордаса К. и Шафеева Г.А. [90,91] заложили основу концепции одновременной активации поверхности и локального формирования металлических наноструктурированных слоев, последующие исследования были направлены на изучение процессов осаждения различных благородных и переходных металлов, что позволило углубить понимание влияния состава раствора и условий синтеза на функциональные свойства формируемых материалов [92–95]. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда из растворов демонстрирует значительный потенциал для разработки электрохимических бесферментных сенсоров, в том числе была показана высокая электрокаталитическая активность синтезированных медных электродов по отношению к глюкозе, перекиси водорода и L-аланину. Развитая наноструктурированная поверхность получаемых материалов обеспечивает высокую чувствительность и селективность анализа [96–98].

При лазерно-индуцированном синтезе на границе раздела подложка – твердая реакционная среда – воздух в отличие от синтеза в растворе в качестве прекурсора используется системы на основе металлооксидных наночастиц [16,99,100]. При этом прекурсоры на основе наночастиц оксида меди (II) являются одними из самых широко исследуемых ввиду применения проводящих медных структур в микроэлектронике [15]. При лазерном воздействии инициируется термохимическая реакция восстановления НЧ CuO и происходит их спекание с формированием проводящих структур. Механизм спекания представлен на Рисунке 7.

Термический эффект, создаваемый лазерным излучением, приводит к нагреванию восстановленных Cu НЧ и к миграции поверхностных атомов медных наночастиц, результатом чего является формирование перемычки между частицами. Вследствие данного процесса происходит формирование слоя меди, который обеспечивает непрерывный путь для потока электронов, то есть обладает электрической проводимостью. При этом было показано, что проводимость структур, полученных при помощи лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда – воздух, можно контролировать путем варьирования размера частиц CuO входящих в состав прекурсора. Включение наночастиц CuO

(<100 нм) в чернила, содержащие более крупные частицы, значительно снижает сопротивление синтезированных структур [18].

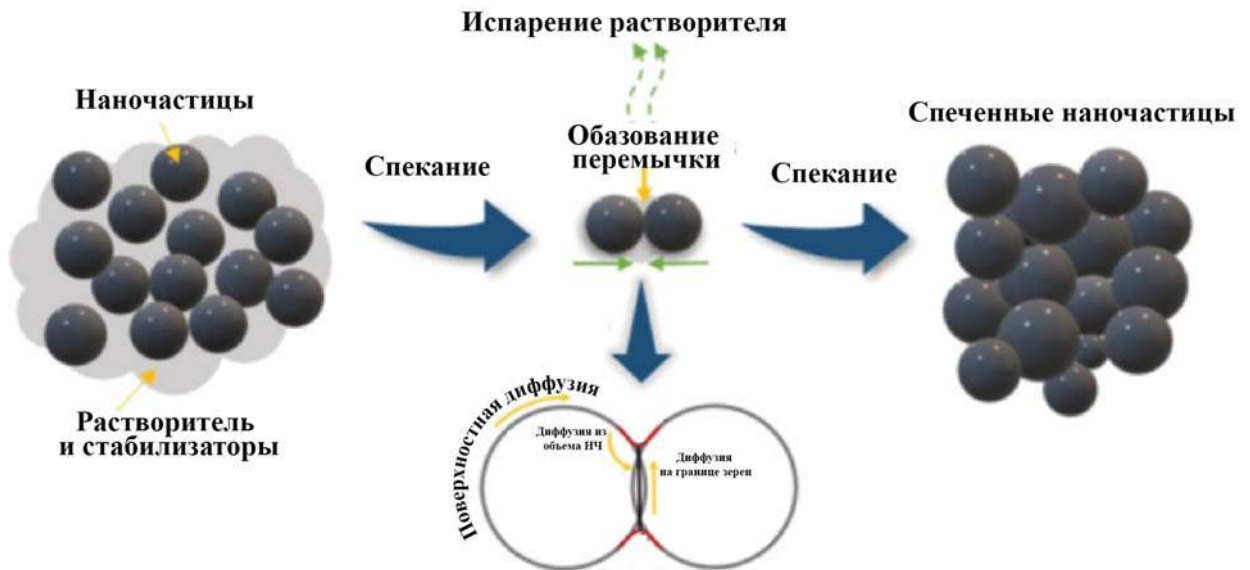


Рисунок 7 – Механизм процесса спекания наночастиц [16]

Помимо медных структур, лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда – воздух с использованием оксидных НЧ в качестве прекурсора был продемонстрирован для создания структур из никеля, кобальта, а также полиметаллических систем. На основе синтезированных проводящих материалов была продемонстрирована возможность создания целого ряда функциональных устройств и элементов, среди которых прозрачные электроды [101,102], температурные датчики [103,104], плоские решетки Брэгга [105] и оптико-электрические системы [106].

Таким образом, исходя из выше представленного рассмотрения лазерно-индуцированных процессов восстановления металлов, можно заключить, что лазерно-индуцированный синтез на границе раздела фаз предлагает эффективные подходы для создания сложных микро- и наноструктур широкого спектра составов и морфологий, в том числе благодаря уникальной вариативности условий синтеза, как в части лазерного излучения (длина волны, время импульса, мощность и т.д.), так и в части составов прекурсоров. ЛИС является бурно развивающейся областью на стыке многих дисциплин, что объясняет комплексность задач, стоящих перед исследователями. Понимание механизмов взаимодействия лазерного излучения с реакционной средой и оптимизация процессов для получения материалов с заданными свойствами требует учета множества факторов, которые влияют на систему в результате использования лазерного излучения. Таким образом, исследование процессов ЛИС на границе раздела подложка –

реакционная среда позволит разработать новые методы синтеза и установить закономерности состав – структура – свойство для твердофазных сенсорных материалов, что не только углубит фундаментальные представления о ЛИС, но и существенно расширит область применения данных материалов, включая создание электрохимических сенсоров. Разработка моно- и полиметаллических электродных материалов на основе меди и никеля, и их комбинации с благородными металлами позволит получить высокоэффективные системы для бесферментного детектирования различных аналитов в виду их высокой электрокаталитической активности, а также развитой морфологии материалов, полученных ЛИС.

1.4. Бесферментные электрохимические сенсоры

Электрохимические сенсоры – устройства, предназначенные для качественного и количественного анализа жидких и газообразных сред, в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимической реакции в приэлектродном пространстве. Главной особенностью сенсоров, как класса устройств, отличающей их от классических аналитических приборов, является возможность проведения полевого качественного и количественного анализа в реальном времени и минимальная пробоподготовка. Благодаря перечисленным преимуществам электрохимические сенсоры находят широкое применение во многих областях науки и промышленности, в том числе здравоохранении, медицине, экологии, криминалистике и т.д. (Рисунок 8).

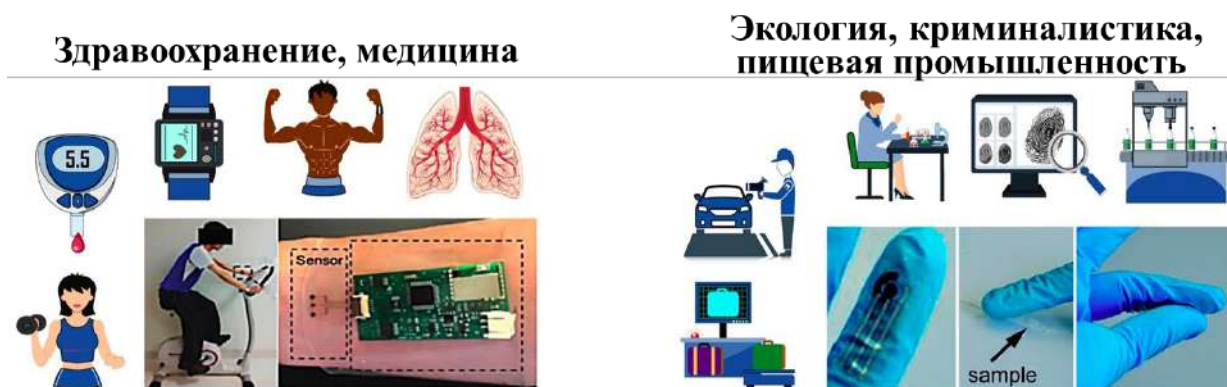


Рисунок 8 – Области применения электрохимических сенсоров

Традиционно в электрохимических сенсорах используются ферменты, так как они обладают способностью связываться с аналитом с высокой специфичностью, что обеспечивает селективность анализа (Рисунок 9). Таким образом, сенсорные платформы могут включать в себя биораспознающий агент (фермент), иммобилизованный на поверхности рабочего электрода. В

случае детектирования глюкозы используются глюкозооксидаза (GOx) или глюкозодегидрогеназа, в случае лактата – лактозооксидаза [107]. Однако ферментным сенсорам свойственен ряд существенных недостатков, которые связаны непосредственно с использованием молекул ферментов. Энзимы, как множество биологических молекул, очень чувствительны к условиям внешней среды, они могут терять свою активность при pH ниже 2 и выше 8, также они чувствительны к температурам выше 40°C, ПАВам, влажности и присутствию растворенного кислорода в системе [65]. Перспективной альтернативой ферментным сенсорам являются бесферментные, в которых отсутствуют биологические функциональные единицы (Рисунок 9). Бесферментные сенсоры отличаются структурной простотой, которая обеспечивает более высокую воспроизводимость и контроль качества для массового производства и лишены вышеупомянутых недостатков ферментных сенсоров [108]. Кроме того, они обладают более высокой чувствительностью, ввиду непосредственного переноса электрона от молекулы определяемого вещества на электрокаталитически активный центр электрода без участия медиатора или фермента. Также существует потенциальная возможность создания электродов для многократного использования и длительной непрерывной эксплуатации, так как применяемые материалы могут быть устойчивы к процедурам восстановления и стерилизации в агрессивных средах после проведения анализа.

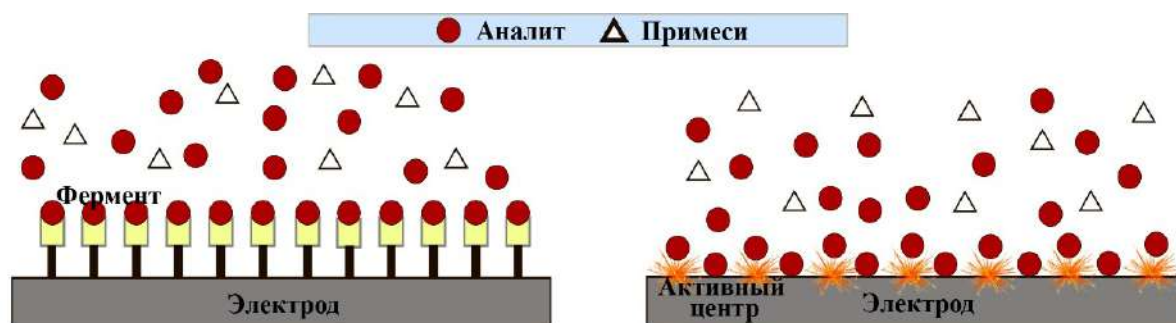


Рисунок 9 – Архитектура (а) ферментных и (б) бесферментных электрохимических сенсоров

Таким образом, бесферментные сенсоры демонстрируют уникальные характеристики по сравнению с традиционными ферментными системами. Бесферментные платформы показали свою перспективность при детектировании широкого спектра аналитов [66,109–114]. Особое внимание в современной литературе и в данной работе уделяется электрохимическому детектированию глюкозы, так как контроль концентрации глюкозы в биологических жидкостях является ключевой задачей в диагностике и мониторинге диабета [109,112]. С учетом того, что количество пациентов с диабетом в мире увеличивается с каждым годом, разработка надежных,

точных и доступных методов детектирования глюкозы представляет собой важную область исследований [66].

В бесферментных сенсорах окисление аналита происходит непосредственно на поверхности рабочего электрода. Для раскрытия механизма прямого электроокисления глюкозы на различных металлических поверхностях и выбора условий проведения анализа важным моментом является определение ее формы нахождения в растворе в зависимости от pH. В водных растворах линейная молекула γ -D-глюкозы в результате быстрого гидролиза переходит за счет образования полуацетальной связи в пятичленное (фураноза) или шестичленное кольцо (пираноза) (Рисунок 10). В зависимости от цис- или транс-расположения гидроксильной группы у первого атома углерода циклические формы глюкозы разделяют на α и β аномеры. При этом в равновесных водных растворах при комнатных условиях значительно преобладают формы пятичленного цикла: α -D-глюкопираноза и β -D-глюкопираноза [115]. Соотношение α и β форм в значительной степени определяется pH среды [116]:

равновесное содержание α и β изомеров при pH = 1 составляет 56:44

равновесное содержание α и β изомеров при pH = 13 составляет 22:78

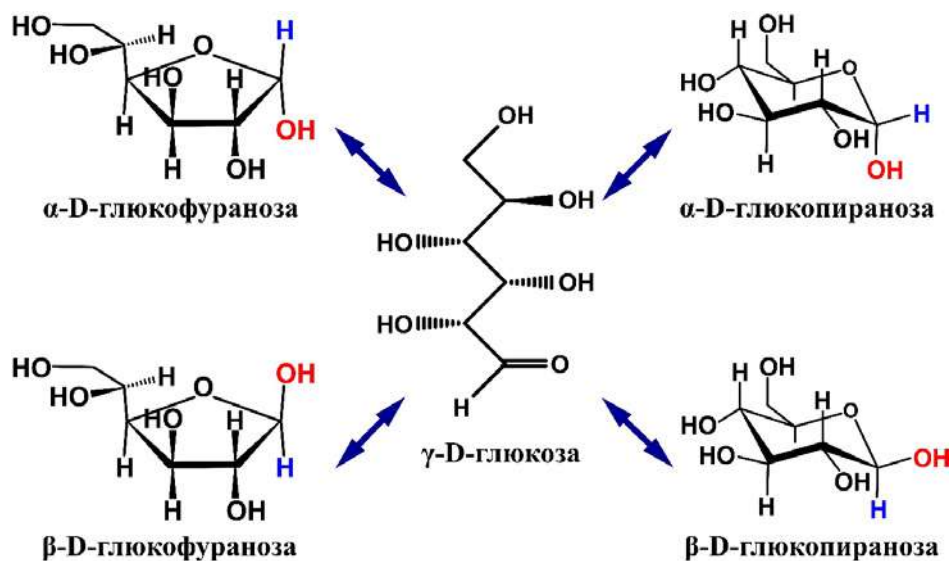


Рисунок 10 – Структурные изомеры глюкозы [117]

При электроокислении отщепление атома водорода от первого атома углерода является скоростью лимитирующей стадией, при этом β -аномер имеет относительно более доступный аксиальный H, чем экваториальный водород α -формы. Большая электроактивность β -аномера и его более высокое содержание в водных растворах при щелочных pH дает возможность для улучшения аналитических характеристик сенсора с помощью подбора оптимального фонового

электролита в приложениях, где допустимо использование растворов с высоким значением водородного показателя [117].

Механизм прямого электроокисления глюкозы на активных центрах электрода зависит от его материала. Для благородных металлов, таких как золото, платина и т.д., где не происходит образования оксидных соединений на поверхности электрода при приложении рабочего потенциала сенсора, данный процесс протекает согласно механизму, изображенному на Рисунке 11. По мере приближения молекулы глюкозы к электроду происходит взаимодействие ее атома водорода при первом углероде с поверхностью, что приводит к дегидрированию с последующим окислением до глюконолактона [86].

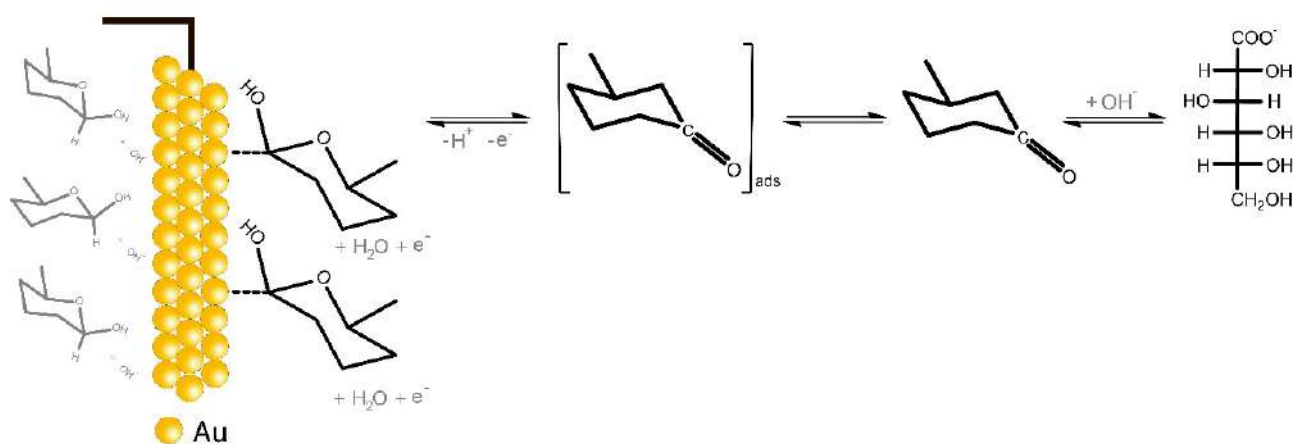
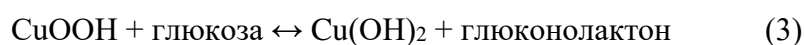
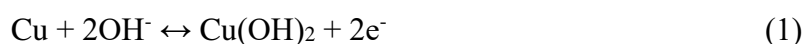


Рисунок 11 – Электроокисление глюкозы на поверхности золотого электрода [118]

Кроме описанного выше механизма на основе хемосорбции в электроокислении глюкозы с участием благородных металлов, важную роль играют поверхностные гидроксильные радикалы (OH_{ads}), образующиеся в процессе электрокатализа, которые также могут непосредственно окислять глюкозу [119].

В случае щелочных фоновых растворов и электродных материалов на основе 3d переходных металлов, таких как медь, никель кобальт, их электрокаталитическая активность объясняется формированием на поверхности частиц Me^{3+} (Рисунок 12):



Основным продуктом окисления как в случае благородных, так и переходных металлов является глюконолактон, который быстро гидролизуется до глюконовой кислоты.

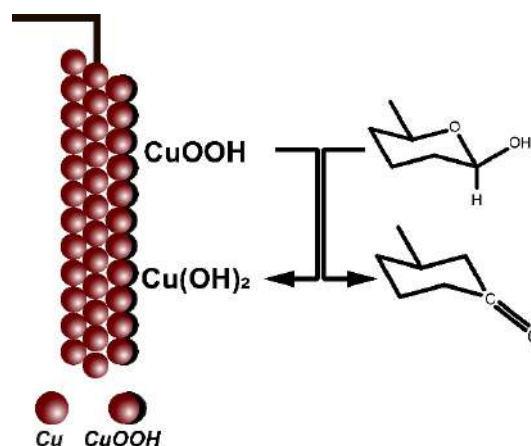


Рисунок 12 – Электроокисление глюкозы на поверхности медного электрода [118]

Таким образом, ЛИС материалов на основе переходных (Cu, Ni) и благородных (Au, Pt) металлов, которые проявляют электрокаталитическую активность по отношению глюкозе, позволяет получать наноструктурированные электроды для бесферментных сенсорных платформ. При этом, благоприятными условиями для электроокисления глюкозы на поверхности металлов является щелочная среда в виду образования реакционноспособных гидроксил-радикалов, а также нестабильности электродных материалов на основе 3d металлов и их оксидов в кислых средах и, как было сказано ранее, преобладания β -D-глюкопиранозы I при более высоком pH в виду мутаротации.

1.5. Наноматериалы для бесферментных сенсоров

Наноструктурированные и наноразмерные функциональные материалы интенсивно исследуются во многих областях науки в последние десятилетия в виду особенностей химии поверхности, которые влекут за собой появление свойств не характерных для того же вещества с более крупными размерами частиц [120].

В рамках рассмотрения бесферментных сенсоров и электрокаталитической активности металлических электродов по отношению к окислению или восстановлению различных аналитов, наноструктурированная поверхность электрода может вносить существенное влияние с точки зрения следующих аспектов [117]:

1. Увеличение количества электрокаталитических активных центров.

Кристаллические плоскости с высокими индексами Миллера и другие структурные особенности нанообъектов более склонны к образованию горячих точек, служащих активными центрами, на которых происходит целевая электрохимическая реакция.

2. Образование наноразмерных полостей, окруженных электропроводящими поверхностями.

Наноразмерные полости внутри нанопор, при определенных условиях вызывают изменения во взаимодействии детектируемых молекул с поверхностью, создавая среду, благоприятную для катализа. Электрическое поле, приложенное к нанопористому электроду, создает градиент поля внутри нанопор в масштабе, сравнимом с длиной Дебая, которая является характерной толщиной двойного электрического слоя.

3. Увеличение площади поверхности

Наноматериалы увеличивают удельную площадь поверхности электрода, что приводит к увеличению электрохимически активной площади поверхности, которая может участвовать в реакциях окисления/восстановления.

Кроме того, наноструктурированная поверхность электродов способствует селективности анализа глюкозы, что является критичным для бесферментных сенсоров, ввиду отсутствия биораспознающего элемента. Кинетика окисления некоторых распространенных в реальных образцах мешающих агентов, таких как 4-ацетиамидофенол (парацетамол) и аскорбиновая кислота, намного быстрее, чем у глюкозы. Park и др. показали, что фарадеевский ток, генерируемый мешающими молекулами с быстрой электрокинетикой, пропорционален не электрохимически активной площади поверхности, а геометрической площади электрода, так как все реагенты окисляются, как только они достигают внешней поверхности нанопористого электрода [121–123]. С другой стороны, непрореагировавшая глюкоза может диффундировать в более глубокие области пор, включая в реакцию не доступные мешающим агентам активные центры (Рисунок 13). Таким образом, использование наноструктурированных электродов с высоким соотношением электрохимически активной и геометрической площади способствует значительному увеличению селективности детектирования глюкозы.

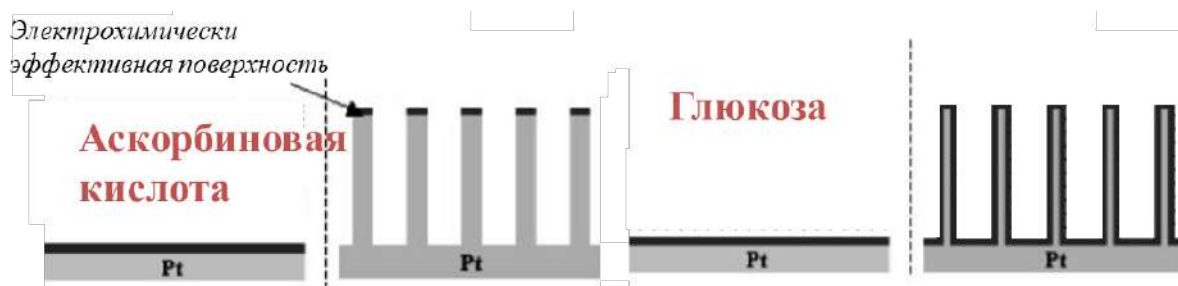


Рисунок 13 – Электроокисление (а) аскорбиновой кислоты и (б) глюкозы на поверхности платины [122]

Таким образом, синтез электродных материалов с наноструктурированной морфологией поверхности позволяет существенно увеличить эффективность анализа.

1.6. Гибкие электроды для электрохимических сенсоров

Особое внимание в настоящее время уделяется разработке гибких электрохимических сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и специфичностью [67,124]. Это обусловлено широким спектром их потенциальных применений, включая биомедицинскую диагностику, мониторинг окружающей среды, а также различные области промышленности и техники [125–127]. Гибкие электрохимические сенсоры предлагают значительные преимущества по сравнению с их жесткими аналогами, в том числе лучшую интеграцию с носимой электроникой, возможность использования на неровных поверхностях и в динамичных условиях без потери функциональности [128].

Одной из ключевых задач при синтезе гибких электрохимических сенсоров является обеспечение стабильного и надежного электрического контакта между активным слоем сенсора и гибкой подложкой. Это требует разработки методов синтеза и/или нанесения активных материалов, которые будут обеспечивать не только высокие аналитические характеристики сенсоров, но и их устойчивую адгезию к поверхности подложки. В качестве гибких подложек как правило используются полимеры, однако спектр используемых подходов ограничен в виду низкой термической стойкости полимерных материалов.

В настоящее время ведется поиск наиболее эргономичного форм-фактора сенсорных платформ для различных применений [129], так была показана возможность создания гибких носимых устройств в виде временных татуировок [130,131], кап [132], контактных линз [133], браслетов [134–136], пластырей [137,138], перчаток [139]. Используемые материалы и подходы для изготовления этих устройств также очень разнообразны и зависят от планируемого применения. В качестве подложек наиболее часто используемыми являются такие полимерные материалы как полиэтиленнафталат (ПЭН), полиэтилентерефталат (ПЭТ), поливиниловые мембраны (ПВА), акриловая лента, полиимид (ПИ), полиэстер (ПЭ) и др. [140]. Среди них ПИ широко используется в производстве гибких сенсорных устройств из-за его относительно высокой химической и термической стойкости (до 300°C) [141], однако его естественный желтый цвет ограничивает применение данного полимера там, где требуется прозрачность подложки. Прозрачность могут обеспечить ПЭТ и ПЭН подложки, их пропускание в видимом диапазоне составляет порядка 85%.

В области анализа и мониторинга биологических аналитов, в том числе глюкозы, в качестве исходных образцов традиционно используется плазма крови, однако данный подход связан с

высоким дискомфортом пациентов, что мотивирует разработку альтернативных методов. Наряду со слюной [142–144], слезами [145,146] и тканевыми жидкостями [147,148], пот также рассматривается как одна из альтернатив, так как содержит множество метаболитов и других соединений, которые отражают физиологическое состояние тела человека [149–153]. Для анализа пота необходим и достаточен постоянный контакт с кожей человека, которая обеспечивает идеальный интерфейс для получения информации. Данный подход позволяет детектировать широкий спектр значимых показателей, среди которых ионы (Na^+ , Cl^- , K^+ , NH_4^+), молекулы (кортизол, мочевины, лактат, глюкоза, этанол) и даже некоторые небольшие белки и пептиды (цитокины и нейропептиды) и др. Отдельно стоит выделить такие аналиты, как глюкоза и кортизол, которые являются основным направлением исследований в виду востребованности и необходимой частоты контроля данных показателей при соответствующих клинических состояниях [154–156]. Важно заметить, что существует высокая степень корреляции между содержанием анализируемых веществ в поте и в крови, что говорит о достаточной надежности получаемой информации и ее применимости при диагностике заболеваний, мониторинге спортивных результатов и стрессовых состояний [157].

Подавляющее большинство исследований в области носимых сенсорных платформ направлено на детектирование биологически значимых аналитов и мониторинг состояния здоровья человека, однако потенциал таких устройств значительно шире, в частности они могут найти применение в области экологической безопасности, пищевой промышленности и судебно-медицинской экспертизы. Например, портативные сенсорные платформы перспективны для обнаружения лекарственных препаратов, оборот которых регулируется государством, взрывчатых веществ и других токсичных и опасных соединений для обеспечения транспортной безопасности и экспресс-анализа на месте преступления [158]. Так, была показана возможность количественного определения кофеина в поту [159] и выявлена временная зависимость содержания кофеина от времени его перорального приема. Данная работа демонстрирует возможность не только обнаружения кофеина, но и определения временных интервалов его употребления по содержанию метаболитов в поту. Также носимые сенсорные платформы могут быть мощным инструментом для обнаружения химических угроз лицами, подверженными риску (людьми в зоне техногенных и природных катастроф и т.д.). Например, была показана возможность детектирования нервнопаралитических агентов и взрывчатых веществ подобными устройствами [160].

Учитывая высокую практическую значимость электрохимических сенсоров, значительное внимание направлено на разработку новых методик синтеза сенсорных платформ с выдающимися аналитическими характеристиками. Наиболее распространенными методами синтеза электродных материалов, которые требуют отдельной стадии создания того или иного

рода шаблона, являются трафаретная печать (screen printing) [161], рулонная печать (R2R - roll-to-roll) [162], штамп-печать электродов (STE - stamp transfer electrodes), литографические методы, включая мягкую литографию, фотолитографию и электронно-лучевое испарение. Среди аддитивных подходов можно выделить струйную печать (inkjet printing) [163] и лазерно-индуцированный синтез [164,165].

Трафаретная печать – один из самых широко распространённых методов создания носимых сенсорных устройств, так как является отработанной промышленной технологией, благодаря чему обеспечивается низкая стоимость. Рулонная печать позволяет получать более тонкие пленки, чем трафаретная, но зачастую полученные материалы не обладают достаточной проводимостью, что требует предварительного нанесения дополнительных слоев для создания устойчивого электрического контакта. Альтернативой вышеописанным методам является штамп-печать электродов, этот способ позволяет изготавливать электрохимические датчики на непланарных поверхностях несложной формы с малым радиусом кривизны. Работоспособность системы электродов, полученной данным методом, показана на примере модельных систем, содержащих дофамин и аскорбиновую кислоту [161]. Литографические методы отличаются высокими требованиями к оборудованию (высокий вакуум, чистые помещения) и многостадийностью, но позволяют достигать рекордного разрешения при нанесении различных структур. Однако данный параметр является определяющим только при создании носимых сенсорных платформ в форме линз, что делает данное семейство методов оптимальным для этого применения. Основными недостатками вышперечисленных методов является сложность получения сплавов и композитов контролируемого состава, что требует тщательного подбора состава чернил и условий синтеза [166]. Кроме того, при создании бесферментных сенсоров определяющим фактором их функциональных свойств является морфология поверхности, более развитая поверхность обеспечивает большее количество активных центров на единицу геометрической площади, во многих случаях получение структур с такими характеристиками весьма затруднительно с помощью вышеописанных методов. Также, по сравнению с аддитивными технологиями, методы трафаретной и рулонной печати уступают им в простоте изменения формы наносимых электродов, которая задается в CAD системах, и минимально необходимом расходе материалов, что особенно значимо при использовании благородных металлов.

В свете вышеизложенного, разработка и совершенствование метода лазерно-индуцированного синтеза выступает в качестве одного из перспективных направлений в области создания эффективных и надежных электрохимических сенсорных платформ. При лазерно-индуцированном синтезе, кроме формирования наноструктурированной поверхности электродов, возможно получение сенсорных материалов с уникальными функциональными

свойствами ввиду особенностей протекания процессов в условиях высоких температур в ограниченном объеме реакционной системы. Актуальность разработки новых лазерных методов также обусловлена необходимостью обеспечения стабильности и долговечности сенсоров при их эксплуатации в динамичных и часто агрессивных условиях окружающей среды. Высокая адгезия сенсорных материалов к поверхности подложки обеспечивает сохранение функциональности сенсоров при механических деформациях, что расширяет возможности их использования в качестве портативных устройств. Комбинация лазерно-индуцированного синтеза с методами мокрой химии для дополнительной модификации рабочих электродов открывает путь к значительному расширению функциональных возможностей сенсорных систем. Такой подход обеспечивает не только увеличение электрохимически активной площади по отношению к геометрической, но и создание условий для более эффективного взаимодействия с аналитами, что в совокупности способно значительно повысить чувствительность и точность сенсоров.

Таким образом, разработка и совершенствование лазерно-индуцированных методов синтеза является не только актуальной, но и сложной задачей, требующей глубокого понимания физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с материалом. Это направление исследований обладает значительным потенциалом в области электрохимических сенсорных технологий, предоставляя новые возможности для создания высокоактивных сенсорных устройств.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данный раздел посвящен описанию основных экспериментальных методик лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – реакционная среда, а также методик модификации материалов полученных с помощью ЛИС. Кроме того, описаны инструментальные методы, которые были использованы для всесторонней характеристики состава и морфологии синтезированных материалов, а также исследования их электрохимических свойств. Все химические реагенты, использованные в данной работе, обладают степенью чистоты не ниже ХЧ и доступны на коммерческой основе. Некоторые экспериментальные детали, рассмотрение которых относится к обсуждению результатов, в том числе оптимизация условий синтеза, представлены в соответствующих разделах диссертации. В диссертационной работе основное внимание сфокусировано на синтезе медных и никелевых электродных материалов, и их модификации с помощью благородных металлов. Предложенные сенсорные материалы, включающие как драгоценные, так и переходные металлы, позволяют получать электроды, объединяющие экономическую эффективность с увеличенной стабильностью и активностью за счет синергетического эффекта, реализация которого возможна в многокомпонентной системе.

2.1. Лазерно-индуцированный синтез

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух с последующей селективной металлизацией состоит из нескольких стадий (Рисунок 14).

- (I) Лазерно-индуцированная модификация подложки на воздухе;
- (II) Химическая активация модифицированной поверхности с помощью раствора нитрата серебра;
- (III) Химическое меднение активированной области;
- (IV) Последним этапом являлась модификация медных структур для придания необходимых функциональных свойств, в частности повышения электрокаталитической активности к целевым анализам.

В качестве подложек были использованы: полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтиленнафталат (ПЭН), полиимид (ПИ), предметное стекло состава SiO_2 (72,2%) - Na_2O (14,3%) - CaO (6,4%) - MgO (4,3%) - Al_2O_3 (1,2%) и стеклокерамический материал Ситалл СТ-50-1 (далее - стеклокерамика) состава SiO_2 (60,5%), Al_2O_3 (13,5%), CaO (8,5%), TiO_2 (10,0%) и MgO (7,5%).

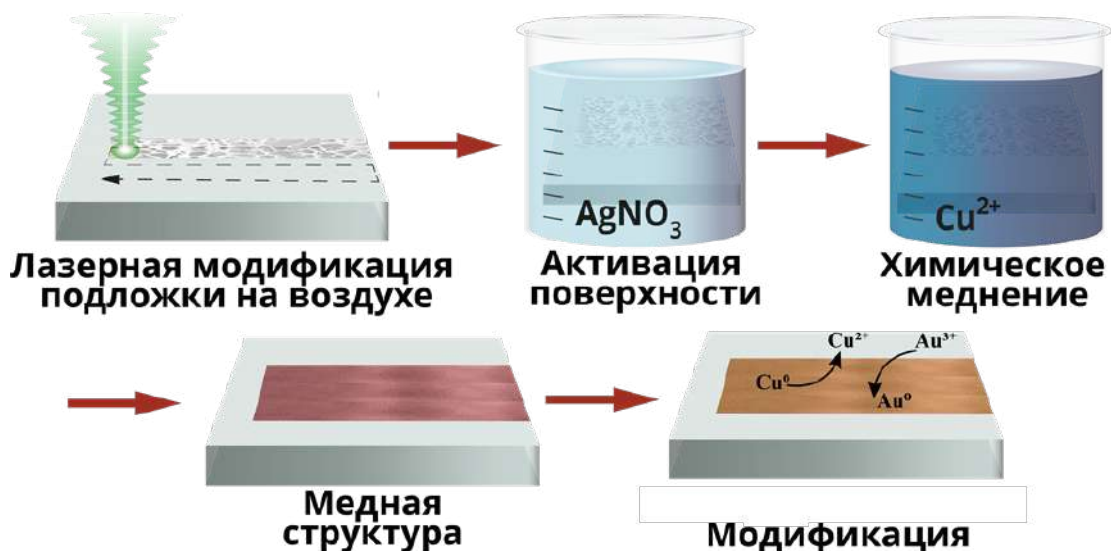


Рисунок 14 – Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух с последующей селективной металлизацией

Лазерно-индуцированная модификация подложки на воздухе проводилась с использованием сфокусированного (диаметр фокусного пятна 25 мкм) импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм, длительностью импульса 10 пс, частотой следования импульсов 5 кГц - 200 кГц и средней мощностью до 15 Вт. Для варьирования частоты следования импульсов применялся селектор импульсов, для фокусировки лазерного луча на поверхности подложки была использована линза с фокусным расстоянием 160 мм. Перемещение подложки относительно лазерного луча производилось с помощью гальванометрического сканера (Scanlab AG).

Химическая активация поверхности производилась путем выдерживания облучённой подложки в растворе нитрата серебра с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М в течение 8 минут при комнатной температуре, после чего образец тщательно промывается большим количеством дистиллированной воды для удаления ионов серебра с необлученной поверхности.

Для селективного химического осаждения меди на активированную поверхность подложка помещалась на 30 минут при 30°C в водный раствор для металлизации, состав которого представлен в Таблице 1. Восстановления ионов меди формальдегидом протекает согласно реакции представленной на Рисунке 15 [167]. Процесс носит автокаталитический характер, после образования первых кристаллов меди за счет активации поверхности на предыдущих этапах синтеза происходит дальнейший рост осадка, который катализируются образующейся металлической медью [12].

Таблица 1 – Состав раствора меднения

Вещество	Сульфат меди	Формальдегид	Гидроксид натрия	Тартрат натрия-калия
Функция	источник ионов меди	восстановитель	регулятор pH	лиганд
Концентрация, М	0,12	0,3	1,2	0,35



Рисунок 15 – Реакция восстановления меди формальдегидом в щелочной среде

Модификация поверхности электродов

Для улучшения аналитических характеристик синтезированных материалов, а также расширения перечня аналитов доступных для детектирования, была произведена модификация медных электродов. Для демонстрации возможностей предлагаемых методов в качестве репрезентативных подложек был выбран гибкий полимер ПЕН и жесткая стеклокерамика Ситалл СТ-50-1.

В ходе работы было исследовано два способа модификации поверхности медных электродов.

1. Синтез золотых наноструктур на поверхности электрода

Синтез золотых наночастиц на поверхности электрода (Рисунок 16) проводился на основе модифицированной методики предложенной Muench и др. [168] Для локализации процесса восстановления золота из HAuCl_4 в качестве восстановителя использовалась синтезированная металлическая медь. Водный раствор тетрахлораурата водорода (HAuCl_4) 0,007 М и 4-Диметиламинопиридина 0,1 М (ДМАП) нагревался до температуры 60°C (здесь и далее описаны оптимальные параметры синтеза, подобранные экспериментально), затем синтезированная на поверхности подложки медная структура погружалась в данный раствор на 5 мин. Последним этапом синтеза являлась промывка образца большим количеством воды и высушивание на воздухе.

2. Синтез наноигол CuO на поверхности меди

Формирование оксидно-гидроксидных наноструктур на поверхности синтезированных медных структур проводили методом электрохимического окисления. Синтез проводился в стандартной трехэлектродной неразделенной ячейке, где в качестве рабочего и вспомогательного электродов выступали полученные медные структуры и платиновая проволока соответственно, а в роли электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод (Рисунок 17). Синтез проводился в течение 600 секунд при потенциале -200 мВ (vs. Ag/AgCl) в фоновом электролите

1 М NaOH, в данных условиях возможно протекание различных процессов окисления медного электрода, приводящих к формированию таких продуктов как оксид меди (I), оксид меди (II) и гидроксид меди [169]. После чего проводился отжиг при температуре 95°C в течение 20 минут для формирования наноигол CuO на поверхности электрода.

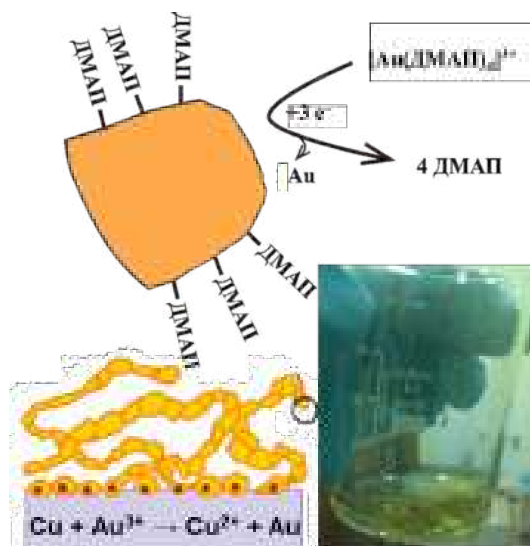


Рисунок 16 – Схема синтеза золотых наноструктур на поверхности медных электродов [168]

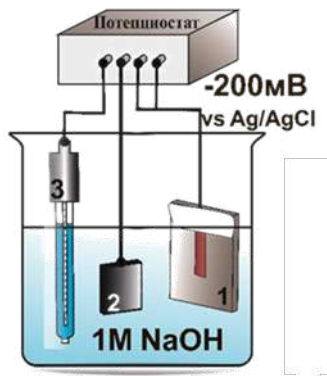


Рисунок 17 – Схема электрохимической ячейки для синтеза оксидных и гидроксидных структур на поверхности медных электродов

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда является одностадийным процессом, который заключается в локализованном взаимодействии лазерного излучения с жидким прекурсором, что приводит к инициации восстановления металлических ионов из раствора с последующим формированием новой фазы материала на поверхности подложки. В представленном случае целевым металлом являлся никель, в качестве

прекурсора использовался водный раствор, содержащий хлорид никеля (2 мМ), тартрат натрия-калия (7 мМ), гидроксид натрия (10 мМ). Облучение границы раздела подложка – раствор с помощью непрерывного лазерного источника с длиной волны 532 нм приводит к формированию токопроводящих никелевых структур на поверхности оксидного стекла. Схема установки для лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда представлена на Рисунке 18 [170].

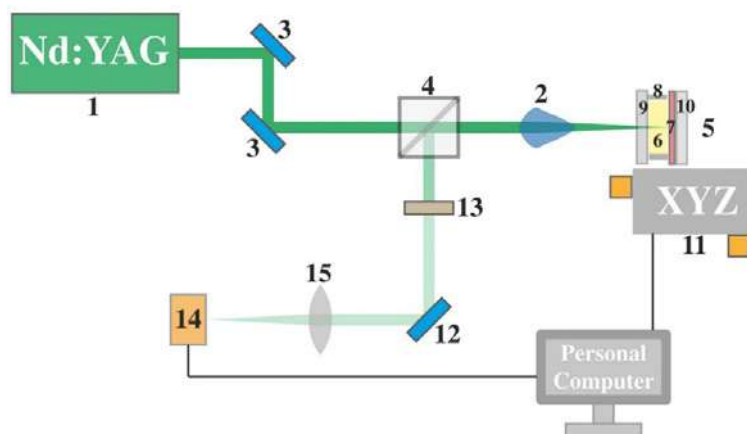


Рисунок 18 – Схема установки для проведения лазерного синтеза (1- твердотельный лазер, 2 – объектив, 3 – система коллимирующих зеркал, 4 – светоделительный куб, 5 – ячейка для синтеза, 6 – раствор прекурсоров, 7 – подложка, 8 – кювета с раствором, 9, 10 – кварцевые стекла, 11 – подвижка, 12 – поворотное зеркало, 13 – светофильтр, 14 – веб-камера) [170]

Луч непрерывного твердотельного лазера (532 нм) проходит через систему коллимирующих зеркал и светоделительный куб, далее излучение попадает на поверхность подложки, проходя через стенку кюветы и жидкую реакционную среду. Часть отраженного от подложки света проходит в обратном направлении и попадает, после деления на светочувствительном кубе, на веб-камеру, которая используется для наблюдения за ходом реакции непосредственно при ее протекании. Кювета перемещается относительно луча с помощью моторизированной подвижки.

В качестве подложки было использовано оксидное стекло, так как ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда подразумевает разогрев раствора до высоких температур, при которых происходит деструкция полимерных подложек.

В качестве прекурсора для лазерно-индуцированного синтеза никелевых структур на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда использовался водный раствор хлорида никеля, тартрата натрия-калия и гидроксида натрия (Таблица 2). Тартратные комплексы металлов показали свою перспективность для ЛИС в рамках предыдущих исследований на

примере медных структур [92]. Было показано, что при использовании систем данного типа отсутствует необходимость введения в раствор отдельного компонента, выполняющего роль восстановителя, таким образом в качестве прекурсора может выступать состав, представленный в Таблице 2.

Модификация поверхности электродов

В случае лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда в качестве метода модификации использовался ЛИС, то есть осуществлялся последовательный синтез с заменой прекурсора (Рисунок 19). После формирования никелевых структур, проводилась промывка подложки большим объемом воды и ее высушивание на воздухе. После чего подложка с никелевой структурой повторно помещалась в кювету (элемент 8, Рисунок 18), которая заполнялась раствором для синтеза золотых или платиновых наноструктур на основе коммерчески доступных комплексов этих металлов (хлоротрифенилфосфин золота и дихлородициклопентадиенил платины) (Таблица 2). С помощью веб-камеры (элемент 14, Рисунок 18) производилось точное позиционирование лазерного луча для повторного сканирования по поверхности предсинтезированного слоя никеля.



Рисунок 19 – Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда

Таблица 2 – Состав растворов, используемых для лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда

Металл	Прекурсор	Концентрация, мМ	Растворитель
Ni	Хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$)	2	H_2O
	Тартрат натрия-калия ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$)	7	
	Гидроксид натрия (NaOH)	10	
Au	Хлоротрифенилфосфин золота ($(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$)	1	ДМФА
Pt	Дихлородициклопентадиенил платины ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Pt}$)	1	ДМФА

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда

Данный подход основан на локальном взаимодействии, ограниченном областью фокального пятна, лазерного излучения и пленки оксидных наночастиц, что приводит к их полному или частичному восстановлению и формированию структур требуемой геометрии на поверхности подложки. Целевыми материалами были композиты на основе Ni, Cu, следовательно, в качестве основы для чернил использовались соответствующие коммерчески доступные наночастицы оксидов вышеупомянутых металлов. Чернила были приготовлены путем смешения 3ех компонентов: поливинилпирролидон (ПВП, средняя молекулярная масса 10кД), этиленгликоль (ЭГ) и наночастицы оксида металла (средний размер 50 нм). Сначала производили смешивание ПВП с ЭГ, затем в полученный раствор добавляли CuO НЧ, соотношения компонентов представлены в Таблице 3. Чернила наносились на поверхность подложек путем спин-коатинга в течение 5 секунд со скоростью 500 оборотов в минуту и затем 30 секунд со скоростью 7000 оборотов в минуту [171]. Схема синтеза представлена на Рисунке 20.

Таблица 3 – Состав растворов, используемых для лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда

Вещество	CuO	NiO	PVP	EG
Функция	источник меди	источник никеля	стабилизатор	восстановитель
Масса, г	3	1,5	0,65	0,65

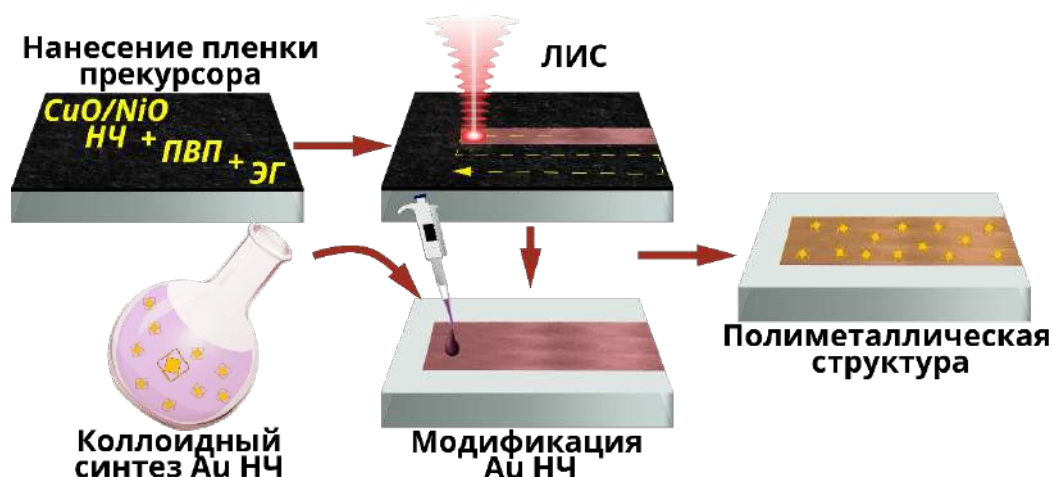


Рисунок 20 – Схема лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда с последующей модификацией материалов

В качестве источника лазерного излучения для лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда использовался фемтосекундный лазер (Topica, FemtoFiber proNIR, длительность импульса 120 фс, длина волны 780 нм, частота следования 80 МГц).

Поверхность всех используемых подложек (стеклокерамика, полиэтиленнафталат - ПЭН, полиэтилентерефталат - ПЭТ, полиимид - ПИ) проходила двухэтапную чистку: (1) последовательная ультразвуковая обработка в ацетоне, этаноле и воде в течение 10 мин в каждом растворителе, (2) облучение эксимерной лампой в течение 90 секунд (FLAT EXCIMER EX-mini, Hamamatsu Photonics).

Модификация поверхности электродов

Для модификации электродов, полученных на границе раздела подложка – твердая реакционная среда использовались отдельно синтезированные наночастицы золота сложной формы. Данные наночастицы охарактеризованы как наночастицы ядро-клетка, так как они имеют ядро в центре перфорированной оболочки, при этом ядро в подавляющем большинстве связано с одной из стенок клетки. Предложенная терминология ядро-клетка отражает уникальные структурные особенности данных частиц, заключающиеся в наличии отверстий в оболочке и доступного пространства вокруг ядра, что позволяет аналиту проникать к ядру и внутренней поверхности оболочки, приводя к значительному увеличению доступной площади электрода. Синтез осуществлялся с использованием известного подхода на основе роста наночастиц на зародышах, для получения частиц со структурой ядро-клетка с высокой удельной поверхностью была разработана следующая методика [172]:

- (I) формирование затравки Au,
- (II) рост октаэдрических наночастиц Au,
- (III) рост оболочки Ag для формирования нанокубов Ag с октаэдрическим ядром Au,
- (IV) гальваническое замещение внешнего слоя кубов Ag на Au, что приводит к перфорированной внешней структуре Au
- (V) полное растворение оставшегося Ag из внутренней части структуры.

Схема синтеза наночастиц ядро-клетка представлена на Рисунке 21, ниже описаны детали каждой стадии.

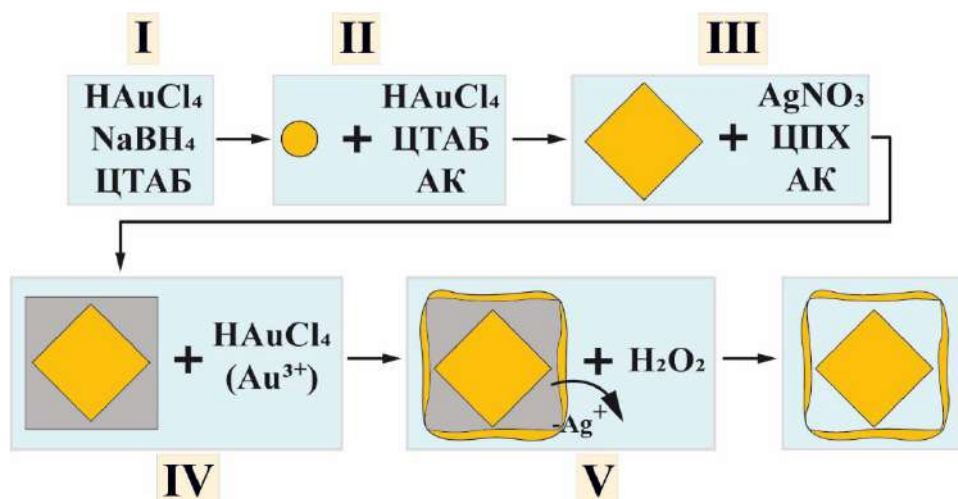


Рисунок 21 – Схема синтеза наночастиц ядро-клетка

- Синтез Au октаэдрических зародышей.

Для синтеза наночастиц Au размером 3 нм (шаг I) свежеприготовленный NaBH_4 (10 мМ, 0,6 мл) добавлялся к раствору HAuCl_4 (15 мМ, 0,167 мл) и ЦТАБ (цетилтриметиламмония бромид) (0,1 М, 10,0 мл) при перемешивании, после перемешивания в течении 2ух минут раствор выдерживали 2 часа при комнатной температуре без перемешивания. Полученный раствор Au НЧ разбавляли водой до 50 мл.

Для синтеза октаэдрических Au зародышей (шаг II), смешивали 100 мл 0,2 М ЦТАБ, 2,66 мл 15мМ HAuCl_4 и 50 мл 0,12М аскорбиновой кислоты, полученный бесцветный раствор разбавляли до общего объема 1л, после этого в систему добавляли 6 мл, ранее приготовленных Au НЧ (шаг I), и оставляли при комнатной температуре на 12 ч. После синтеза НЧ концентрировали до 5 мл центрифугированием (15 мин, 16000 g) и дважды промывали водой.

- Синтез нанокубов Au@Ag.

Для синтеза нанокубов Au@Ag (шаг III) смешивали 2,5 мл, концентрированных октаэдрических Au зародышей (шаг II), 5 мл 0,3 М водного раствора ЦПХ (цетилпиридиния хлорид), 1 мл 10 мМ AgNO_3 и 4 мл 1 мМ аскорбиновой кислоты при перемешивании. Полученный раствор выдерживали при 60°C в течение 1 часа при перемешивании, после синтеза раствор охлаждали до комнатной температуры. Полученный коллоидный раствор НЧ Au@Ag центрифугировали при 1000 об./мин. в течение 10 мин для удаления осадка AgCl , затем дважды промывали при 10000 об./мин. в течение 15 мин и повторно диспергировали в 62,5 мл воды.

- Синтез Au НЧ ядро-клетка

Для синтеза Au НЧ ядро-клетка 0,1 мл 1 мМ HAuCl_4 добавляли по каплям (скорость добавления 2 мл/мин) в 1 мл разбавленных нанокубов Au@Ag при перемешивании (шаг IV). Через 10 минут добавляли 50 мкл 30% H_2O_2 (шаг V). Полученные НЧ промывали

центрифугированием сначала при 16000 г в течение 15 мин, а затем при 1000 в течение 20 мин для удаления порошка AgCl. После синтеза 10 мкл коллоидного раствора Au НЧ наносили методом дропкастинга на поверхность рабочих электродов и высушивали на воздухе.

Таким образом, суммируя вышеописанные методики, в данной работе разработано три варианта лазерно-индуцированного синтеза, которые позволяют инициировать реакции восстановления металлических ионов в жидких и твердых прекурсорах, что приводит к формированию рабочих электродов для бесферментных сенсоров. Для модификации поверхности электродов также исследовано несколько возможных методов, в том числе коллоидный синтез, ЛИС, гальваническое вытеснение и электрохимическое окисление на поверхности электрода. В Таблице 4 систематизированы вышеописанные методики ЛИС и используемые подходы для модификации поверхности электродов.

Таблица 4 – Используемые методы синтеза и модификации электродов

	Синтез на границе раздела подложка – воздух	Синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда	Синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда
Метод модификации	Гальваническое вытеснение	ЛИС	Коллоидный синтез с последующим дропкастингом
Особенности	электрохимическое анодирование Использование материала электрода для синтеза с целью локализации процесса и увеличения адгезии модификатора	ЛИС как для электрода, так и для его модификации для сохранения пространственной селективности процесса	Возможность синтеза наночастиц различной сложной формы

2.2. Методы исследования состава и морфологии синтезированных материалов

Синтезированные материалы были всесторонне охарактеризованы с использованием современных инструментальных методов анализа. Исследования были проведены с использованием оборудования ЦКП Научный Парк СПбГУ, в том числе РЦ Нанотехнологии, Рентгенодифракционные методы исследования, Оптические и лазерные методы исследования вещества, Физические методы исследования поверхности.

Оптическая микроскопия

Для первичной экспрессной оценки морфологии образцы изучались с помощью оптической микроскопии с использованием микроскопа Olympus BX-51. На основании полученных данных

проводилась оптимизация режимов лазерной модификации поверхности и выбор оптимальных параметров синтеза.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Электронно-микроскопическая характеристика синтезированных в данной работе материалов проводили на СЭМ Zeiss Supra 40VP с полевым (Field Emission) катодом, колонной электронной оптики GEMINI и полностью безмасляной вакуумной системой с режимом работы на низком вакууме (VP) при ускоряющем напряжении 20кэВ.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Изучение синтезированных образцов проводилось с использованием микроскопа Hitachi S5200 при ускоряющем напряжении 10-30 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исследования синтезированных образцов проводились на дифрактометре Bruker D2 Phaser, снабжённым детектором LynxEye с использованием излучения CuK α в 2 θ -диапазоне 10°-100°.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Изучение синтезированных образцов проводилось с использованием рамановского спектрометра SENTERRA (Bruker), оснащённого системой визуализации объекта изучения. Для измерений использовался возбуждающий лазер с длиной волны 488 нм и мощностью 20 мВт.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Изучение синтезированных образцов проводилось с использованием комплексного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, оборудованного полусферическим анализатором с двумя детекторами и системой визуализации поверхности с разрешением менее 20 мкм.

2.3. Методы исследования сенсорных свойств синтезированных материалов

Все электрохимические исследования полученных электродных материалов проводились в трёхэлектродной неразделенной ячейке, в которой в качестве рабочего электрода выступал синтезированный материал, электрода сравнения – хлорсеребрянный и вспомогательного – платиновая проволока (Рисунок 22). Все потенциалы, указанные в данной работе, измерены относительно хлорсеребряного вспомогательного электрода (3,5 М KCl).

Циклическая вольтамперометрия.

В данной работе ЦВА использовалась для определения оптимального рабочего потенциала окисления целевого анализита для дальнейших исследований методом хроноамперометрии. Для всех образцов были получены ЦВА в фоновом электролите, а затем с добавкой известной

концентрации определяемого вещества, разверстка потенциала производилась с использованием приборов Corrtest CS300 и Elins P30I. Условия проведения ЦВА экспериментов для различных аналитов приведены в Таблице 5.

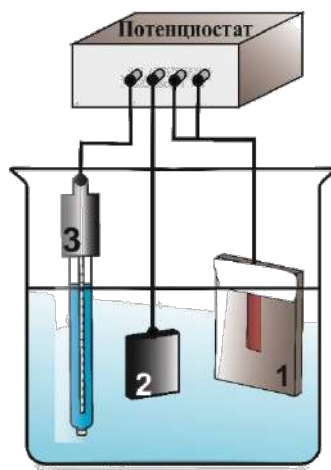


Рисунок 22 – Трёхэлектродная электрохимическая ячейка, где 1 – синтезированный электрод, 2 – платиновый вспомогательный электрод, 3 – Ag/AgCl электрод сравнения

Таблица 5 – Условия исследования синтезированных материалов методом циклической вольтамперометрии

Аналит	Диапазон потенциалов, В	Скорость развёрстки, мВ/с	Электролит
Глюкоза	-0,2–0,8	50	0,1 М NaOH
Пероксид водорода	-0,8–0,2	50	0,1 М фосфатный буфер (pH 7,0)
Дофамин	-0,2–0,8	50	0,1 М фосфатный буфер (pH 7,0)

Импедансная спектроскопия

Спектры импеданса были получены с использованием оригинального измерительного стенда, разработанного в СПБАУ РАН [173]. Исследования проводились в двухэлектродной электрохимической ячейке с синтезированными структурами в качестве рабочих электродов и платиновым вспомогательным электродом в 0,9% растворе NaCl. Возбуждающее напряжение составляло 15 мВ, диапазон частот от 100 Гц до 40 кГц с разрешением 2 Гц. Аппроксимация спектров импеданса проводилась с помощью программного пакета NELM для MATLAB с применением метода комплексных нелинейных наименьших квадратов (CNLS) [173].

Хроноамперометрия

Измерения проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата Corrtest CS300 и Elins P30I, регистрация хроноамперограмм проводилась при пошаговом добавлении известных количеств целевого аналита при постоянном перемешивании. Сопоставление величины тока, получаемого при добавке аналита и его концентрации, позволяет построить калибровочные кривые и определить такие характеристики материала как линейный диапазон отклика и чувствительность.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух с последующим меднением

3.1.1. Лазерно-индуцированная модификация поверхности с последующим меднением

Данная работа посвящена исследованию процессов, протекающих при лазерно-индуцированном синтезе наноструктурированных сенсорно активных материалов на основе переходных металлов. Большое внимание уделено анализу лазерно-индуцированных процессов на границе раздела подложка – реакция среда, что является ключевой особенностью настоящего исследования. Особый интерес к границе раздела подложка – реакция среда позволил осуществить комплексную характеристику исследуемой системы, как с точки зрения инициируемых лазерным излучением химических процессов восстановления металлических ионов, содержащихся в прекурсор, так и с точки зрения влияния лазерного воздействия непосредственно на подложку. В ходе работы были детально изучены три различных случая реализации ЛИС, каждый из которых отличается состоянием реакционной среды.

Первый из рассмотренных вариантов ЛИС заключался в прямой лазерной модификации поверхности подложки на воздухе с последующим меднением. Детальное исследование влияния параметров лазерного излучения на морфологию различных типов подложек, как гибких, так и жестких, позволило выявить ключевые закономерности, способствующие формированию наноструктурированных сенсорно-активных материалов с высоким уровнем адгезии. Исследование влияния параметров лазерного излучения на структурные, морфологические и электрохимические характеристики синтезированных материалов позволило установить закономерности состав – структура – свойство для полученных твердофазных материалов.

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух с последующим меднением поверхности подложки состоит из нескольких стадий:

- (I) Лазерно-индуцированная модификация подложки на воздухе;
- (II) Активация модифицированной поверхности с помощью раствора нитрата серебра;
- (III) Селективное химическое меднение активированной области;

В данной работе основное внимание было уделено первой стадии процесса - взаимодействию лазерного излучения с поверхностью подложки на воздухе, так как именно она определяет адгезионные свойства медных электродов. Химическое меднение осуществлялось с использованием широко изученной и отработанной методики, которая является основой многих промышленных процессов ввиду чего представляет меньший научный интерес, с одной стороны,

с другой позволяет получать проводящие медные слои с низким сопротивлением в достаточно мягких условиях синтеза, подходящих для гибких полимерных материалов из доступных реагентов [12].

Основными параметрами лазерного излучения, которые влияют на процессы протекающие при облучении границы раздела подложка – воздух являются:

- (1) плотность мощности лазерного излучения (P)
- (2) частота следования импульсов (f)
- (3) скорость сканирования лазерным лучом поверхности подложки (v)
- (4) расстояние между линиями сканирования (h)

Диапазоны варьирования вышеописанных параметров при проведении экспериментальных исследований представлены в Таблице 6. Граничные условия выбирались на основании предыдущих экспериментов при оптимизации условий металлизации твердых полимеров с помощью предлагаемого подхода, принимая во внимание термостойкость и порог абляции материала подложки [36,83,85]. При этом плотность мощность лазерного излучения (P) и частота следования импульсов (f) были неизменными для каждого типа поверхности. Оптимизация лазерного воздействия производилась за счет варьирования скорости сканирования (v) и расстояния между линиями сканирования (h) (Рисунок 23), так как за счет использования фиксированных и достаточно высоких плотностей мощности ЛИ (P) возможен подбор условий, обеспечивающих максимальную быстроту и производительность процесса, то есть высокую скорость сканирования v с максимальным шагом h . Изменение скорости сканирования (v) при фиксированной плотности мощности лазера является эффективным средством для контроля теплового поля в образце, так как позволяет регулировать количество энергии, получаемое облучаемым материалом, и ее распределение по поверхности, а также управлять процессами аккумуляции и диссипации тепла. Обычно, при более низких скоростях сканирования наблюдается повышение температуры в зоне облучения и интенсивное накопление тепла как на поверхности, так и в глубине образца, тогда как более высокая скорость сканирования приводит к меньшему накоплению тепла из-за диссипации энергии, вызванной движением лазерного пятна [174].

На Рисунках 24–28 представлены СЭМ изображения поверхности исследуемых подложек после лазерного воздействия при разных условиях и оптические микрофотографии медных структур, полученных после проведения стадии химического меднения активированной области при соответствующих условиях.

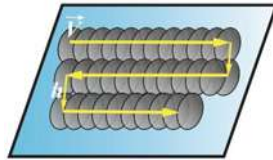


Рисунок 23 – Схематичное изображение параметров сканирования лазерным лучом поверхности подложки

Таблица 6 – Параметры лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – воздух

Подложка	Скорость (v), м/с	Расстояние между линиями (h), мкм
Стеклокерамика	0,1–0,2	10–15
Стекло	0,2–0,8	10–20
Полиимид (ПИ)	2,0–6,0	10–20
Полиэтиленнафталат (ПЭН)	2,0–6,0	10–20
Полиэтилентерефталат (ПЭТ)	2,0–6,0	10–20

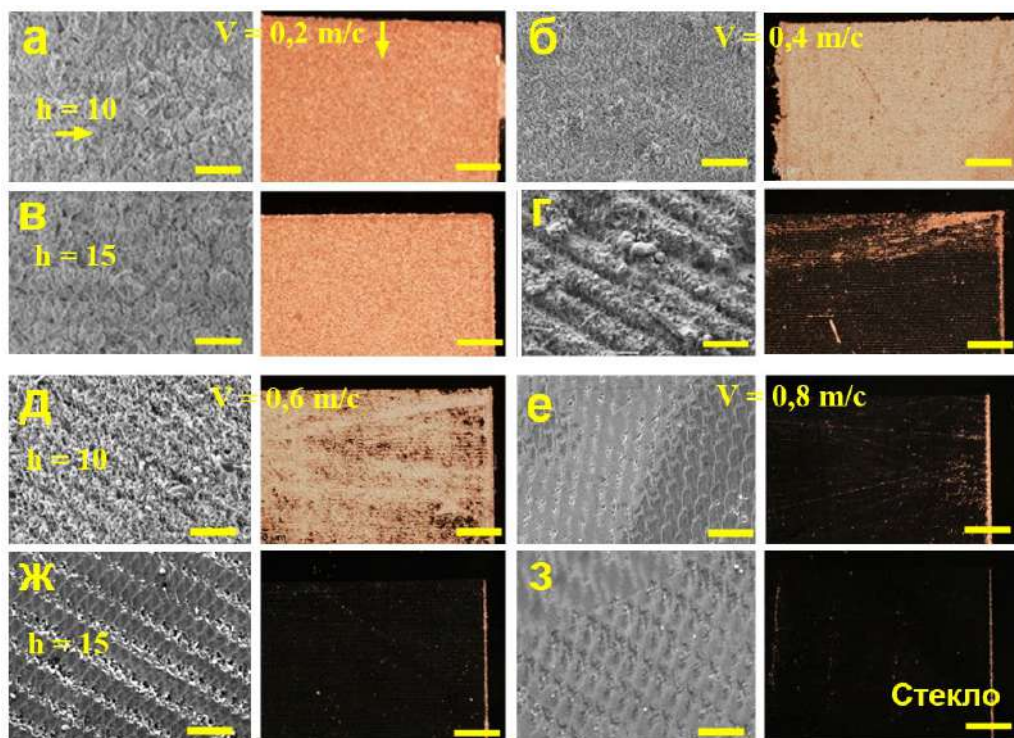


Рисунок 24 – СЭМ-изображения и оптические микрофотографии медных структур на стекле после проведения лазерной модификации, выполненной при различных скоростях сканирования и расстояниях между линиями. (а) $v=0,2$ м/с, $h=10$ мкм, (б) $v=0,4$ м/с, $h=10$ мкм, (в) $v=0,2$ м/с, $h=15$ мкм, (г) $v=0,4$ м/с, $h=15$ мкм, (д) $v=0,6$ м/с, $h=10$ мкм, (е) $v=0,8$ м/с, $h=10$ мкм, (ж) $v=0,8$ м/с, $h=15$ мкм, (з) $v=0,4$ м/с, $h=15$ мкм. Размерная шкала соответствует 35 мкм для СЭМ-изображений и 400 мкм для оптических микрофотографий

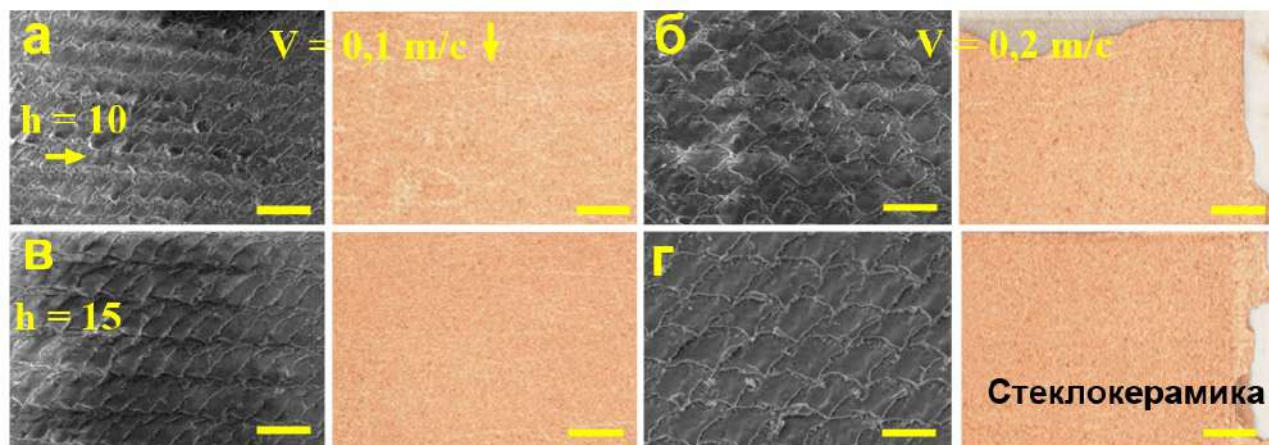


Рисунок 25 – СЭМ-изображения и оптические микрофотографии медных структур на стеклокерамике после проведения лазерной модификации, выполненной при различных скоростях сканирования и расстояниями между линиями. (а) $v=0,1$ м/с, $h=10$ мкм, (б) $v=0,2$ м/с, $h=10$ мкм, (в) $v=0,1$ м/с, $h=15$ мкм, (г) $v=0,2$ м/с, $h=15$ мкм. Размерная шкала соответствует 35 мкм для СЭМ-изображений и 400 мкм для оптических микрофотографий

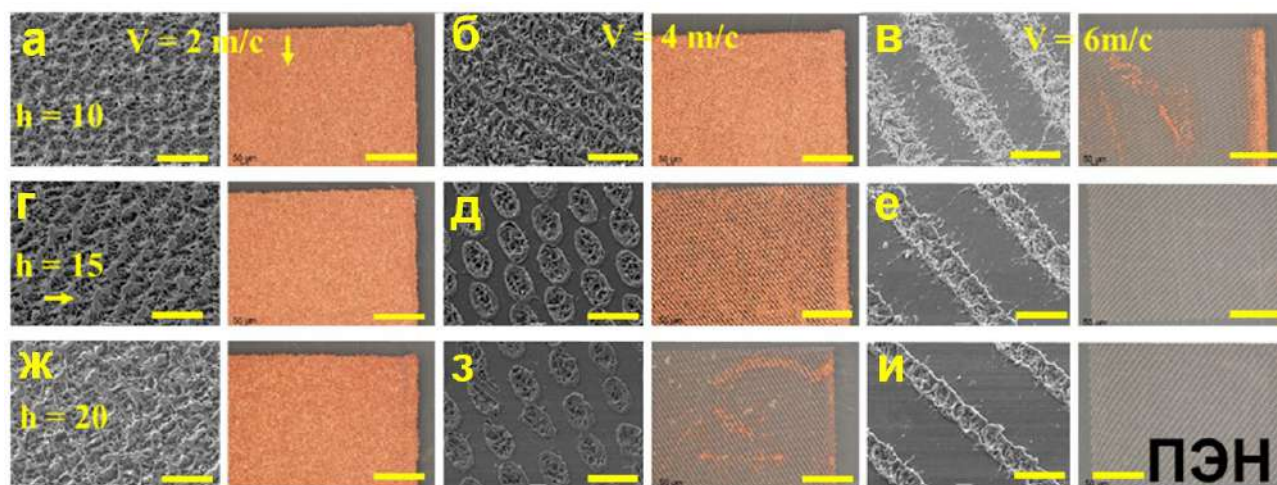


Рисунок 26 – СЭМ-изображения и оптические микрофотографии медных структур на ПЭН после проведения лазерной модификации, выполненной при различных скоростях сканирования и расстояниями между линиями. (а) $v=2$ м/с, $h=10$ мкм, (б) $v=4$ м/с, $h=10$ мкм, (в) $v=6$ м/с, $h=10$ мкм, (г) $v=2$ м/с, $h=15$ мкм, (д) $v=4$ м/с, $h=15$ мкм, (е) $v=6$ м/с, $h=15$ мкм, (ж) $v=2$ м/с, $h=20$ мкм, (з) $v=4$ м/с, $h=20$ мкм, (и) $v=6$ м/с, $h=20$ мкм. Размерная шкала соответствует 35 мкм для СЭМ-изображений и 400 мкм для оптических микрофотографий

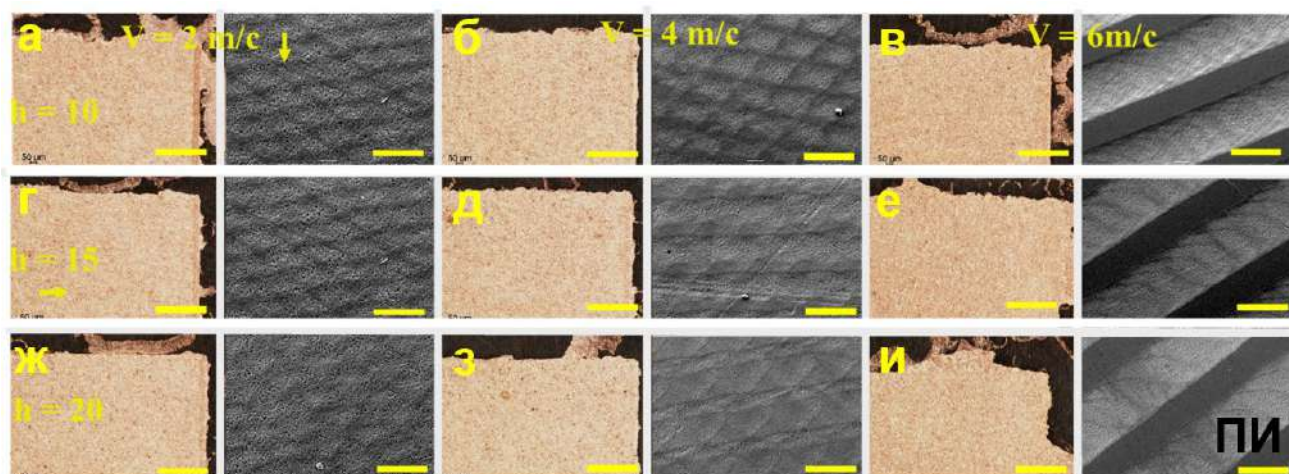


Рисунок 27 – Оптические микрофотографии и СЭМ-изображения медных структур на ПИ после проведения лазерной модификации, выполненной при различных скоростях сканирования и расстояниями между линиями. (а) $v=2$ м/с, $h=10$ мкм, (б) $v=4$ м/с, $h=10$ мкм, (в) $v=6$ м/с, $h=10$ мкм, (г) $v=2$ м/с, $h=15$ мкм, (д) $v=4$ м/с, $h=15$ мкм, (е) $v=6$ м/с, $h=15$ мкм, (ж) $v=2$ м/с, $h=20$ мкм, (з) $v=4$ м/с, $h=20$ мкм, (и) $v=6$ м/с, $h=20$ мкм. Размерная шкала соответствует 35 мкм для СЭМ-изображений и 400 мкм для оптических микрофотографий.

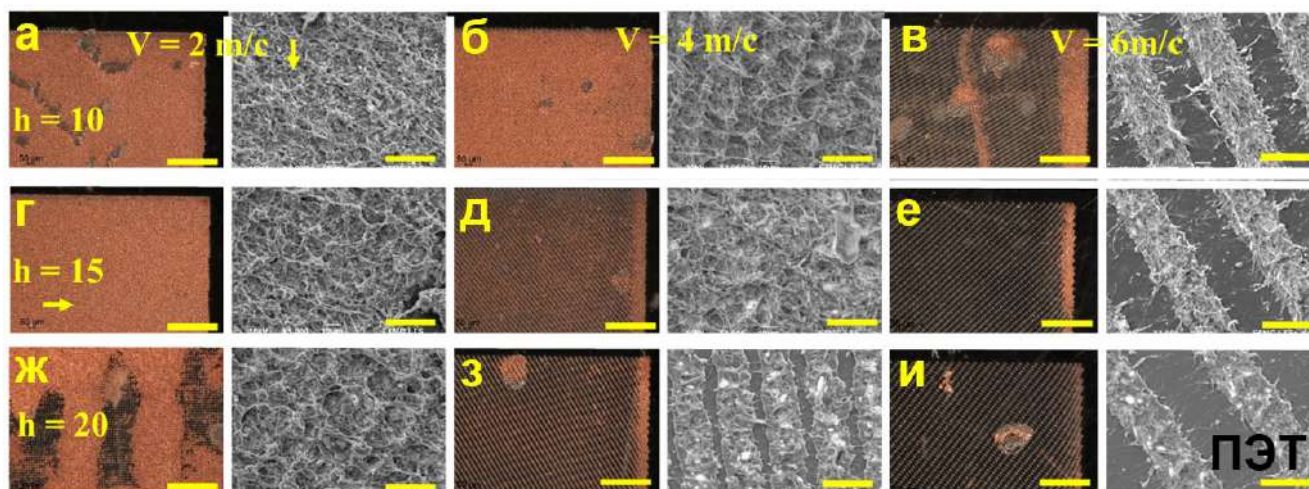


Рисунок 28 – Оптические микрофотографии и СЭМ-изображения медных структур на ПЭТ после проведения лазерной модификации, выполненной при различных скоростях сканирования и расстояниями между линиями. (а) $v=2$ м/с, $h=10$ мкм, (б) $v=4$ м/с, $h=10$ мкм, (в) $v=6$ м/с, $h=10$ мкм, (г) $v=2$ м/с, $h=15$ мкм, (д) $v=4$ м/с, $h=15$ мкм, (е) $v=6$ м/с, $h=15$ мкм, (ж) $v=2$ м/с, $h=20$ мкм, (з) $v=4$ м/с, $h=20$ мкм, (и) $v=6$ м/с, $h=20$ мкм. Размерная шкала соответствует 35 мкм для СЭМ-изображений и 400 мкм для оптических микрофотографий.

В общем случае можно отметить, что уменьшение расстояния между линиями (h) и скорости сканирования (v) приводит к формированию сплошной металлической пленки. Отсутствие разрывов обеспечивает электропроводность структуры, что является необходимыми условием для дальнейшего использования синтезированных твердофазных материалов в качестве рабочих электродов и исследования их электрохимических свойств. При увеличении h и v снижается тепловое воздействие на единицу площади поверхности, что в предельных случаях приводит к формированию периодической морфологии, где чередуются модифицированные участки и участки, которые сохраняют исходную морфологию поверхности подложки.

Выбор оптимальных условий лазерной модификации осуществлялся исходя из сопротивления образующихся структур, адгезии по данным скотч-тестов, а также качественной оценки морфологии по данным оптической микроскопии. В случае, когда структуры достигали высокой адгезии и низкого сопротивления при различных условиях, выбор делался в пользу больших h и v . В результате анализа функциональных свойств и морфологии были определены условия лазерной модификации, которые позволяют получить медные структуры, устойчивые к механическим воздействиям (на основе скотч-теста) с сопротивлением близким к металлической меди. Оптимальные условия синтеза для всех подложек перечислены в Таблице 7, фотографии структур, полученных в данных режимах, представлены на Рисунке 29.

Температуры плавления полимерных материалов значительно ниже таковых для стеклокерамики и стекла ($T_{\text{плав.}}(\text{ПЭТ}) = 263^\circ\text{C}$, $T_{\text{плав.}}(\text{ПЭН}) = 269^\circ\text{C}$, $T_{\text{плав.}}(\text{ПИ}) \sim 360^\circ\text{C}$, $T_{\text{плав.}}(\text{стеклокерамика}) \sim 1200^\circ\text{C}$ [175], $T_{\text{плав.}}(\text{стекло}) \sim 1600^\circ\text{C}$ [176]), в среднем энергии связей в полимерах также ниже (например, энергия связи $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OCH}_3$ 406 = кДж/моль [177]), чем в стёклах (энергия связи $\text{Si}-\text{O} = 798$ кДж/моль [177]), что является одной из причин существенного различия в порогах поверхностной модификации данных классов материалов, чем, кроме того, можно объяснить разницу в оптимальных параметрах лазерного воздействия, которое необходимо для модификации поверхности. Однако, стоит отметить, что среди исследуемых подложек стеклокерамика представляет собой полифазный материал, в котором присутствует кристаллическая и аморфная составляющие. Было показано, что лазерное облучение такого рода материалов имеет существенные особенности, так как наличие фазовых границ позволяет лазерному излучению инициировать большое количество дефектов, служащих активными центрами восстановления металлов, что и позволяет модифицировать подложки из стеклокерамики при более низких мощностях ЛИ [95].

Таблица 7 – Оптимизированные условия лазерной модификации подложек с помощью излучения с длиной волны 532 нм и длительностью импульсов 10 пс (диаметр фокусного пятна 25 мкм)

Подложка	W, Вт	P, кВт/см ²	f, кГц	v, м/с	h, мкм
Стекло	6,23	1270	100	0,2	15,0
Стеклокерамика	0,61	124	10	0,1	15,0
ПЭН	0,98	200	100	2,0	10,0
ПЭТ	4,63	944	100	2,0	20,0
ПИ	3,00	612	100	4,0	15,0

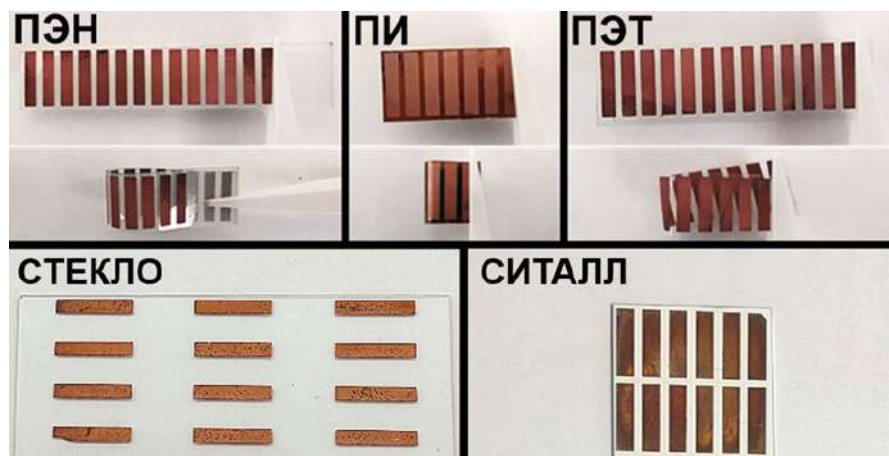


Рисунок 29 – Фотографии медных структур на различных подложках, полученных при оптимальных условиях синтеза

Полученные электродные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа (Рисунок 30) и СЭМ (Рисунок 31) для характеристики морфологии и состава.

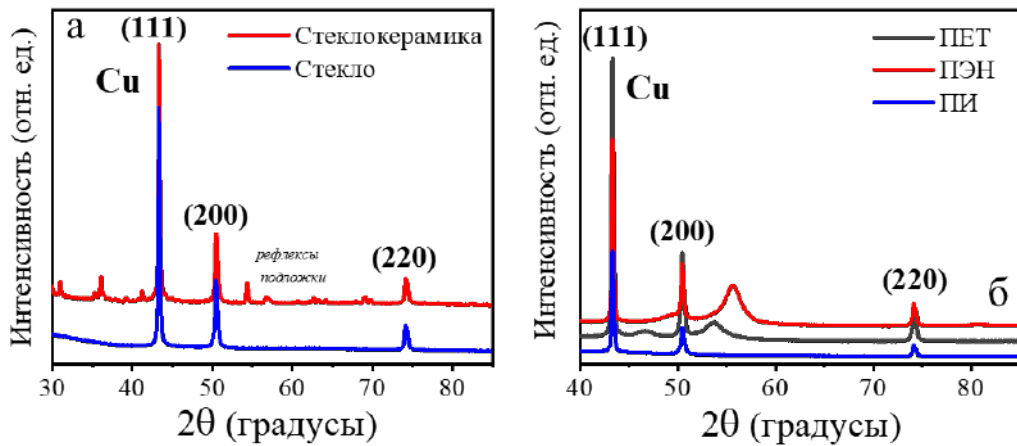


Рисунок 30 – Дифрактограммы медных структур на поверхности (а) жестких, (б) гибких подложек

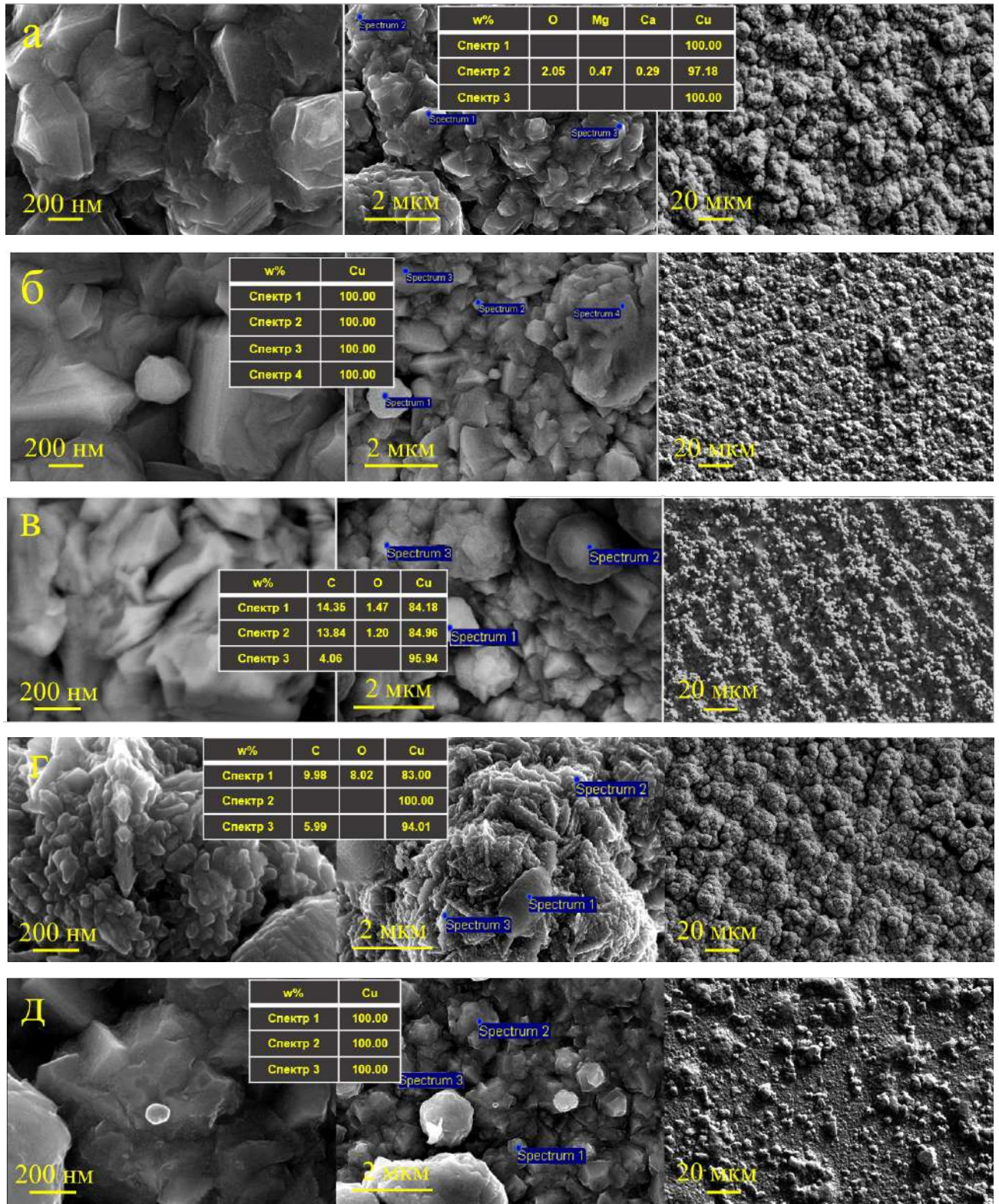


Рисунок 31 – СЭМ-изображения и результаты РСМА-анализа медных структур на поверхности, (а) Стекла, (б) Стеклокерамика, (в) ПЭН, (г) ПЭТ, (д) ПИ

Было показано, что все образцы состоят из чистой металлической меди, углы отражения от плоскостей (111), (200) и (220) соответствуют Cu [178]. На дифрактограмме на поверхности

стеклокерамики наблюдаются рефлексы подложки, ввиду присутствия в ней кристаллической фазы. По данным СЭМ все структуры обладают непрерывностью, что должно обеспечивать устойчивый электрический контакт при проведении электрохимических исследований. Также можно отметить, что структуры наследуют морфологию подложки, подверженной лазерному воздействию, и на их поверхности наблюдаются характерные борозды, формирующиеся на стадии взаимодействия лазерного излучения с поверхностью. Фотографии с большим увеличением позволяют заключить, что структуры обладают наноструктурированной морфологией, сформированной отдельными медными зернами. Результаты РСМА, представленные на вставках Рисунка 31 в соответствующих таблицах, подтверждают данные РФА. Наличие на спектрах сигналов таких элементов, как кислорода, углерода, магния, кальция можно объяснить элементным составом подложек.

Для исследования адгезии и механической устойчивости медных электродов на поверхности гибких подложек были проведены испытания на изгиб. Полимерные подложки с синтезированными медными структурами были подвергнуты многократному изгибу с помощью испытательного стенда, при этом проводился онлайн контроль сопротивления с помощью источника-измерителя. Было показано, что для синтезированных образцов на поверхности Зех полимеров (ПЕН, ПЕТ, ПИ) наблюдалось постепенное увеличение сопротивления электрода во время испытания, при этом в конце цикла значение сопротивления переходило в состояние насыщения. Общее увеличение сопротивления после 1000 циклов составило 13,2 %, 13,8 %, и 20 % от первичного значения для ПИ, ПЭТ и ПЭТ соответственно (Рисунок 32). Стоит отметить, что механические свойства полимеров-подложек также различны и могут вносить вклад в конечный результат. Модуль Юнга равен 1,3 ГПа, 2,8 ГПа и 5,5 ГПа для ПИ, ПЭТ и ПЭТ соответственно, таким образом, чем выше способность материала подложки сопротивляться упругой деформации, тем большее относительное увеличение сопротивления наблюдается для медных слоев. Вероятно, увеличение сопротивления можно связать с образованием дефектов структуры, нарушающих электрический контакт между зернами, формирующими медный слой. При этом, по данным сканирующей электронной микроскопии видимых изменений морфологии (трещины и т.д.) обнаружить не удалось (Рисунок 33). Можно предположить, что в случае формирования микротрещин, видимых в СЭМ, увеличение сопротивления могло быть более значительным. Тем не менее, синтезированные электроды на гибких подложках показали высокую устойчивость к деформации изгибом, сохраняя визуальную целостность структуры и морфологию на микроуровне, а также низкие значения электрического сопротивления, что делает их перспективными для дальнейшего применения в качестве гибких рабочих электродов для бесферментных сенсоров.

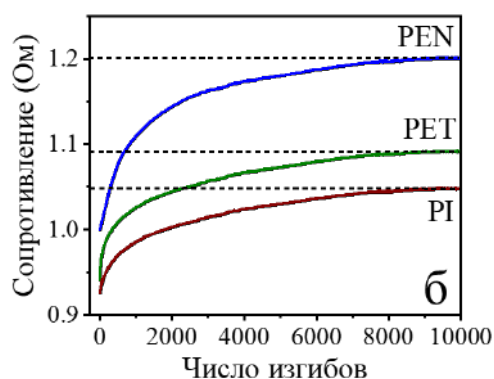


Рисунок 32 – Изменение сопротивления образцов в процессе испытаний на изгиб

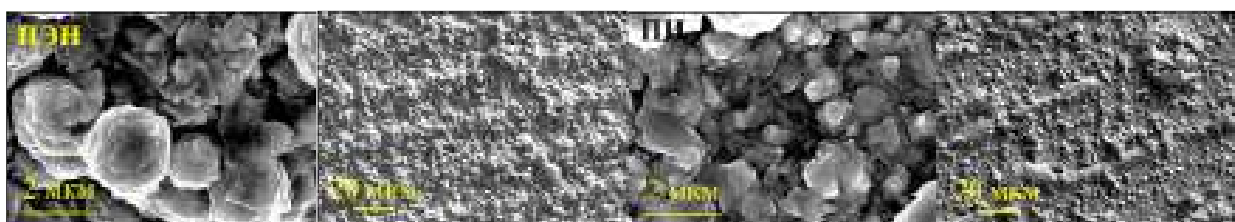


Рисунок 33 – СЭМ- изображения Cu-PEN и Cu-PII электродов после проведения испытаний на изгиб

3.1.2. Модификация электродов

С целью улучшения аналитических характеристик синтезированных материалов, а также расширения списка аналитов доступных для обнаружения, была произведена модификация медных электродов.

Модификация поверхности электрода, в частности, наноматериалами может существенно изменить сенсорную активность системы, так как она определяется не только его природой, но и не в меньшей степени морфологией поверхности, при этом наиболее высокую чувствительность показывают наноструктурированные, высокопористые электроды, в виду более высокой электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП). Также модификация и декорирование электродов наночастицами различной формы позволяет получить материалы, которые могут проявлять синергетический эффект значительного усиления каталитических свойств по сравнению с индивидуальными компонентами [179]. Существует множество исследований, посвященных синергетическому эффекту различных типов материалов в одной многокомпонентной системе [180], так как он имеет положительное влияние на свойства электродов, в том числе может приводить к облегчению передачи электронов или другим процессам, увеличивающим электрохимическую эффективность. Биметаллические материалы на основе меди и золота (Cu-Au) демонстрируют выдающуюся сенсорную активность по сравнению

с чистыми материалами на основе золота и меди [181–183]. Комбинация благородного (Au) и переходного (Cu) металлов может привести к увеличению стабильности меди и ее устойчивости к окислению, что может улучшить срок службы сенсора и воспроизводимость анализа. В качестве драгоценного металла было выбрано золото из-за его высокой стабильности по сравнению с наноматериалами на основе серебра и относительно низкой цены по сравнению с Pd, Pt и т.д.

Выбор способов модификации осуществлялся исходя из возможности сохранения пространственной селективности процесса и геометрии электродов, заданной при лазерно-индуцированной модификации поверхности на воздухе. Этим требованиям могут удовлетворять превращения, в ходе которых полученные медные структуры выступают в качестве жертвенного слоя или иного рода прекурсором в синтезе, обеспечивая тем самым протекание реакции на поверхности электрода.

Были исследованы следующие подходы:

I. синтез золотых наноструктур непосредственно на поверхности электродов, где в качестве восстановителя выступала элементарная медь.

II. электрохимическое окисление поверхности медного электрода для создания поверхностного слоя оксидов и гидроксидов меди.

В качестве модельных систем были выбраны медные структуры на поверхности ПЭН и стеклокерамики как яркие примеры гибких и жестких подложек.

3.1.2.1. Синтез золотых наноструктур на поверхности электродов

В ходе работы были определены оптимальные условия для синтеза биметаллических электродных материалов на основе Cu-Au. Использование отдельного компонента выполняющего роль восстановителя приводит к формированию золотых наночастиц во всем объеме раствора, в свою очередь проведение реакции в условиях, когда восстановление золота происходит за счет частичного растворения предсинтезированного медного слоя, позволяет локализовать процесс на поверхности электрода (Рисунок 34). В последнем случае происходит окисление меди $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ и переход ионов меди в раствор, что сопровождается восстановлением золота $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ и его осаждением на поверхность электрода. В качестве прекурсора использовался водный раствор 0,007 М тетрахлоаурата(III) водорода (HAuCl_4) и 0,1 М 4-диметиламинопиридина (ДМАП). Перед погружением медного электрода в данный раствор производили его термостатирование в выбранных условиях (80°C, 60°C, 40°C или при комнатной температуре).

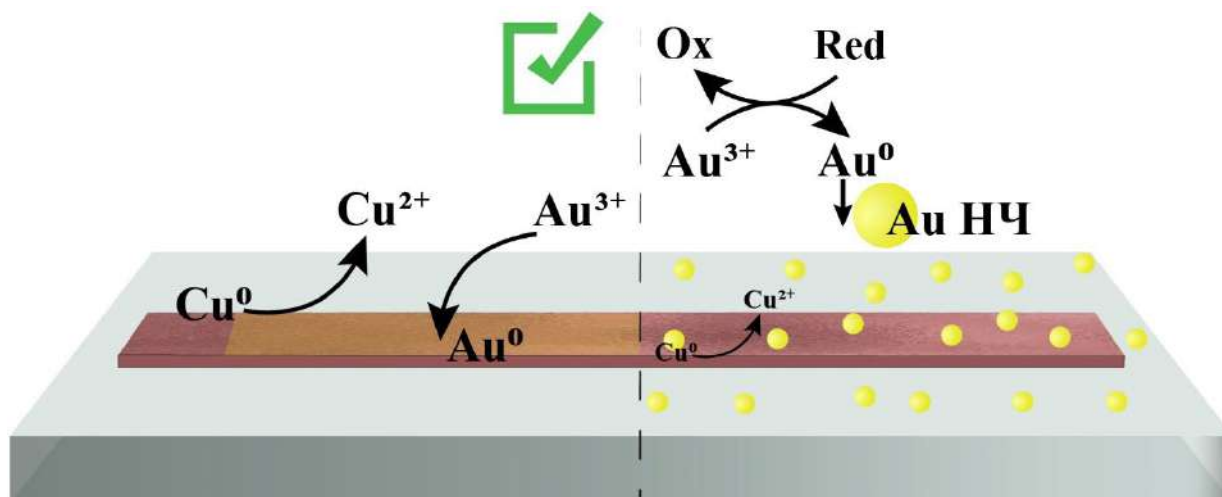


Рисунок 34 – Схематичное представление возможных путей модификации синтезированных электродов за счет частичного растворения предсинтезированного медного слоя (слева) и с использованием отдельного компонента в качестве восстановителя (справа)

Морфология и состав структур на поверхности стеклокерамики при различных условиях синтеза были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и РСМА-анализа, результаты представлены на Рисунках 35–36. Было изучено влияние времени синтеза раствора в диапазоне от 5 до 40 минут и температуры от комнатной до 80 °С.

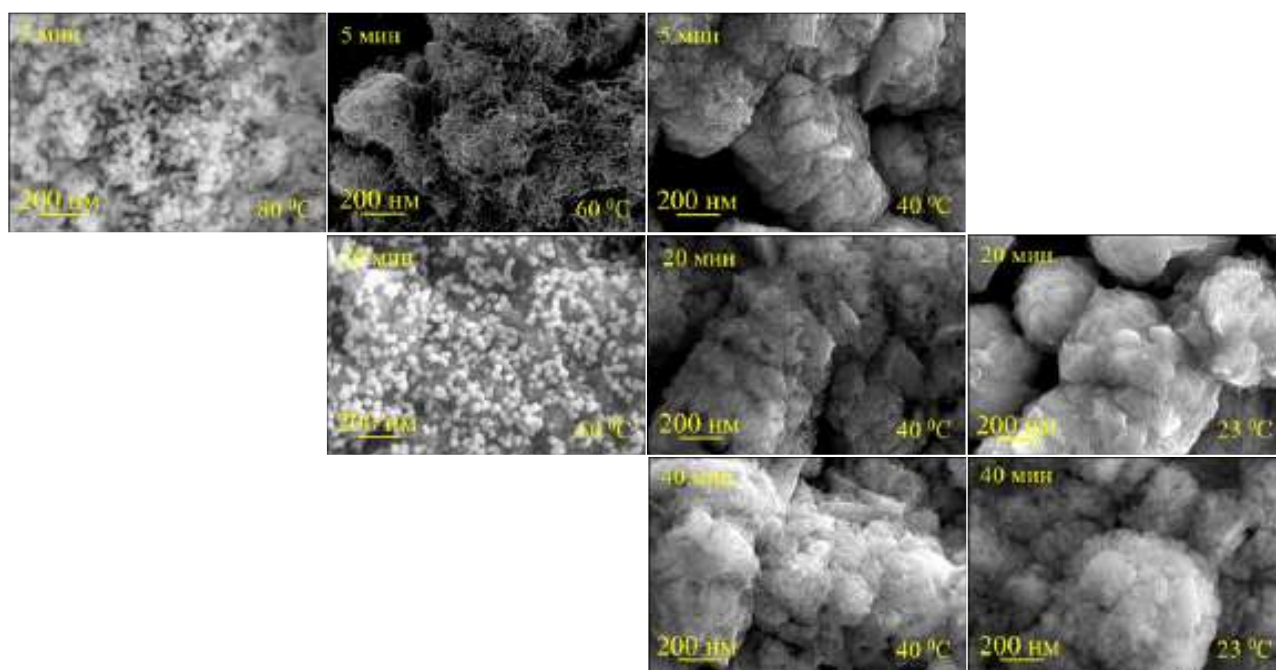


Рисунок 35 – СЭМ-изображения биметаллических Cu-Au наноструктур при различных времени и температуре синтеза на поверхности стеклокерамики

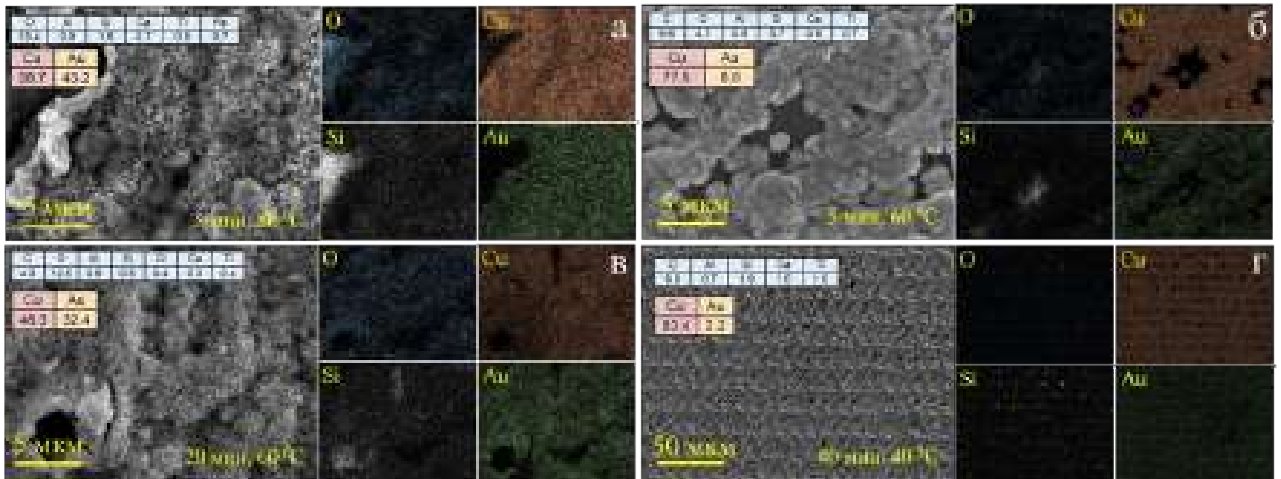


Рисунок 36 – СЭМ-изображение и РСМА-картирование биметаллических Cu-Au структур, синтезированных при различных условиях на поверхности стеклокерамики (а) 5 мин, 80°C, (б) 5 мин, 60°C, (в) 20 мин, 60°C, (г) 40 мин, 40°C

Аналогичным образом были модифицированы медные электроды на поверхности гибкого полимера ПЭН. Морфология и состав структур на поверхности ПЭН в зависимости от условий синтеза были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и РСМА-анализа, результаты представлены на рисунках 37–38.

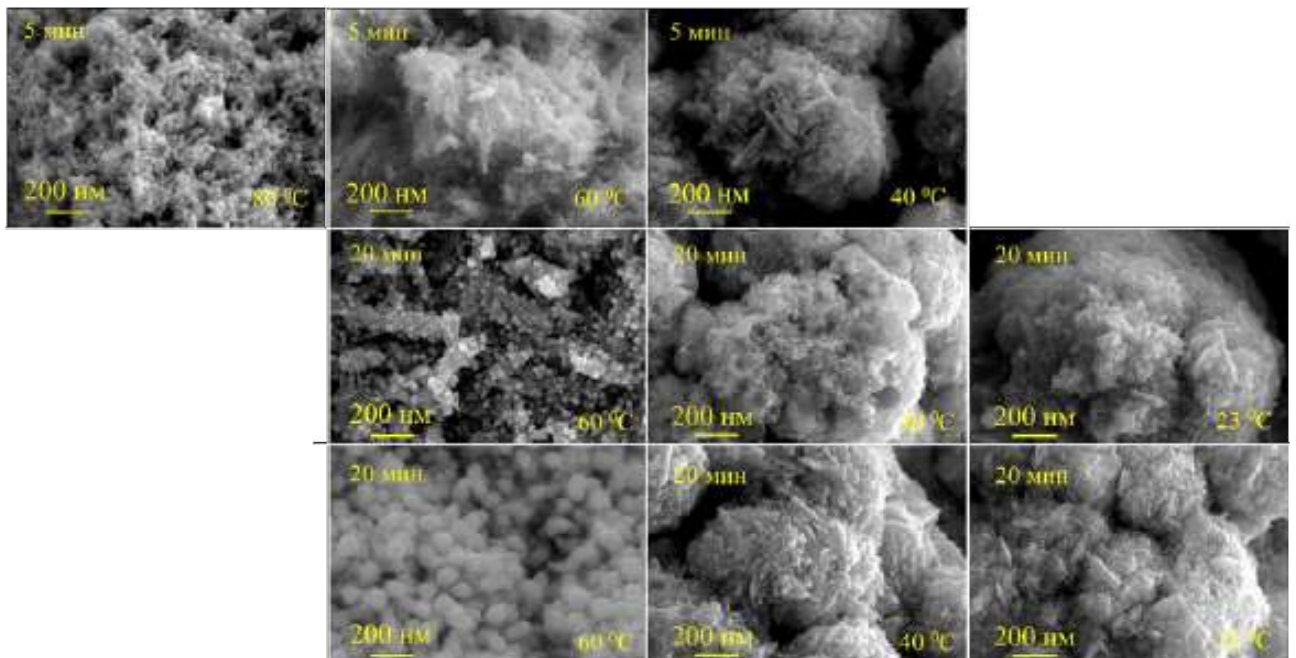


Рисунок 37 – СЭМ-изображения биметаллических Cu-Au наноструктур при различных времени и температуре синтеза на поверхности ПЭН

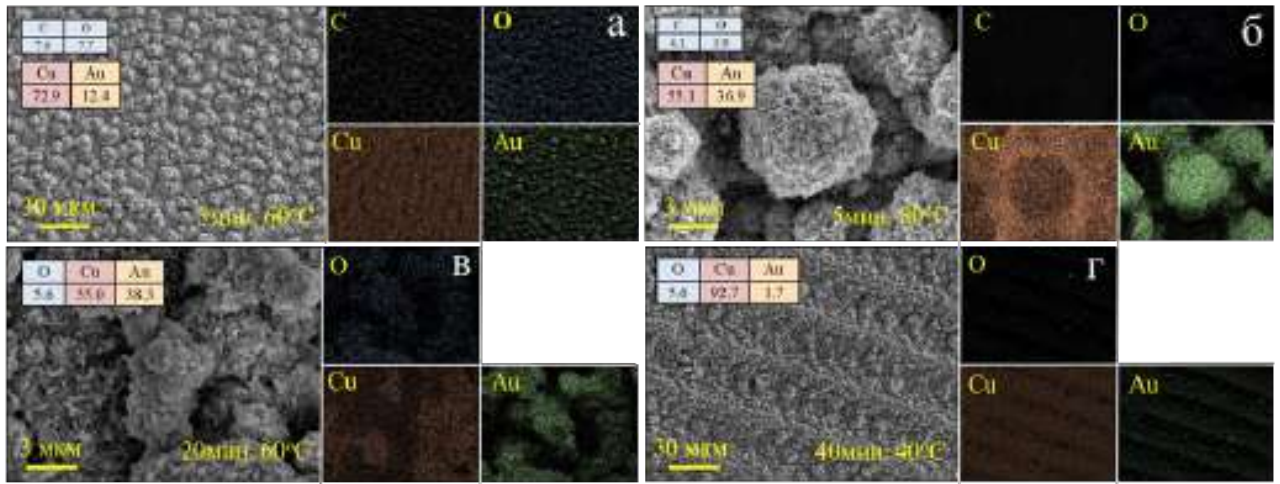


Рисунок 38 – СЭМ-изображение и РСМА-картирование биметаллических Cu-Au структур, синтезированных при различных условиях на поверхности ПЭН (а) 5 мин, 60°C, (б) 5 мин, 80°C, (в) 20 мин, 60°C, (г) 40 мин, 40°C

В зависимости от времени и температуры синтеза морфология структур варьируется в достаточно широких пределах. При малых временах и низких температурах наблюдается осаждение незначительного количества золотых частиц (порядка 2% масс. по данным РСМА), морфология структур также изменяется несущественно и не происходит значительного увеличения площади поверхности. При увеличении скорости реакции за счет увеличения температуры происходит активное восстановление золота, что приводит к образованию большого количества сферических частиц (порядка 30-40% масс. по данным РСМА) на поверхности медной структуры, избыточная модификация и образование плотного слоя золотых частиц может препятствовать проявлению синергетического эффекта между двумя металлами. При этом во всех случаях наблюдается достаточно равномерное распределение золота по поверхности образца. Таким образом, оптимальными условиями для формирования наноструктур золота является проведение синтеза в течение 5ти минут при 60°C (Рисунок 39), что позволяет получить наноиголы золота с развитой морфологией на поверхности медных электродов.

Восстановление HAuCl_4 и образование Au^0 подтверждают данные фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 40) [184,185]. Отсутствие ярко выраженных сателлитных линий на РФЭС спектрах меди говорит об отсутствии значительного окисления поверхности в процессе синтеза и при хранении [186–188].

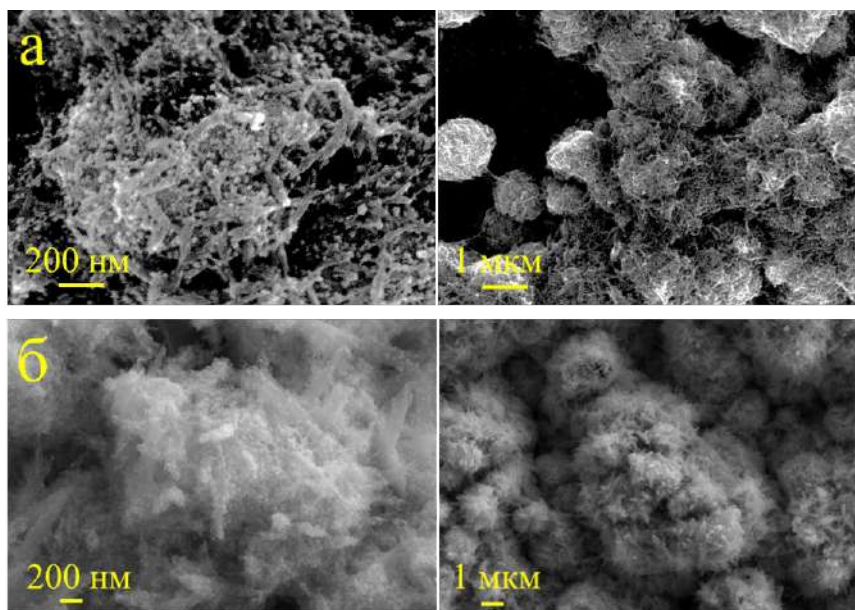


Рисунок 39 – Рисунок. СЭМ-изображения биметаллических Cu-Au структур при оптимальных условиях синтеза на поверхности (а) стеклокерамики, (б) ПЭН

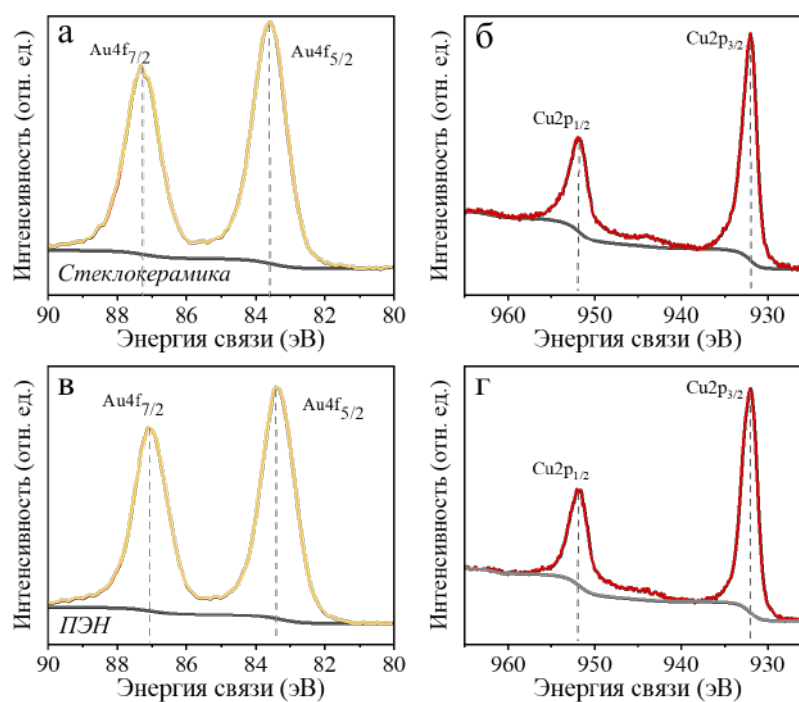


Рисунок 40 – Фотоэлектронные спектры биметаллических Cu-Au структур на поверхности (а, б) стеклокерамики, (в, г) ПЭН

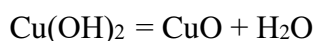
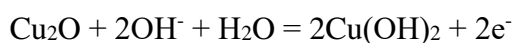
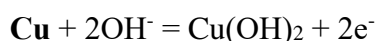
Таким образом, в ходе работы были определены оптимальные условия для синтеза биметаллических электродных материалов на основе Cu-Au для чего были исследованы изменения морфологии структур в зависимости от времени и температуры синтеза. Оптимальные условия синтеза, обеспечивающие наилучшее сочетание морфологических характеристик и

состава, были достигнуты при проведении реакции в течение 5 минут при температуре 60°C. При этих условиях наблюдалось формирование золотых наноструктур с развитой морфологией на поверхности медных электродов, что может способствовать улучшению электрокаталитических свойств материала за счет увеличения активной поверхности и синергетического взаимодействия между металлами.

3.1.2.2. Электрохимическое окисление поверхности электродов

Рассмотренные ранее электродные материалы на основе меди и золота обладают металлической проводимостью, что максимально облегчает передачу аналитического сигнала с электрокаталитически активной поверхности электрода в измерительную цепь регистрирующего устройства. Однако, многие неметаллические соединения также показывают высокую электрокаталитическую активность в различных реакциях и имеют большие перспективы использования в качестве сенсорных материалов [66]. Так кислородсодержащие соединения меди (II) проявляют высокую активность в целом ряду практически значимых процессов, среди которых отдельно можно отметить электрохимическое окисление метанола, расщепление воды, окисление аскорбиновой кислоты и глюкозы [189]. Кроме того, создание оксидных наноструктур на поверхности медных электродов может способствовать повышению стабильности системы, так как в среде фосфатного буфера при приложении потенциала возможно взаимодействие ионов меди на поверхности электрода с фосфат-ионами из раствора с образованием нерастворимых солей. Такого рода процессы могут приводить к снижению сенсорной активности рабочего электрода, так как снижают число доступных активных центров, на которых протекает реакция с участием целевого аналита.

Для получения кислородсодержащих соединений меди на поверхности электрода было использовано электрохимическое окисление в щелочной среде. Согласно литературным данным [169,190–192] при потенциале -200 мВ (vs. Ag/AgCl) в высокощелочной среде (1 М NaOH) возможно протекание различных процессов окисления медного электрода, приводящих к формированию таких продуктов как оксид меди (I), оксид меди (II) и гидроксид меди (II) в соответствии со следующими реакциями:



В ходе работы было исследовано влияние времени потенциостатического синтеза на морфологию и состав образующихся слоев (Рисунок 41). По данным СЭМ-исследований в результате синтеза на поверхности образуются наноиголки, длина которых увеличивается со временем синтеза в диапазоне от 15 до 600 секунд. Формирование гидрофильных оксид-гидроксидных структур с высоким аспектным соотношением обеспечивает доступ электролита с растворенным анализом к активным центрам электрода, что приводит к увеличению не только реальной площади поверхности, но и электрохимически активной.

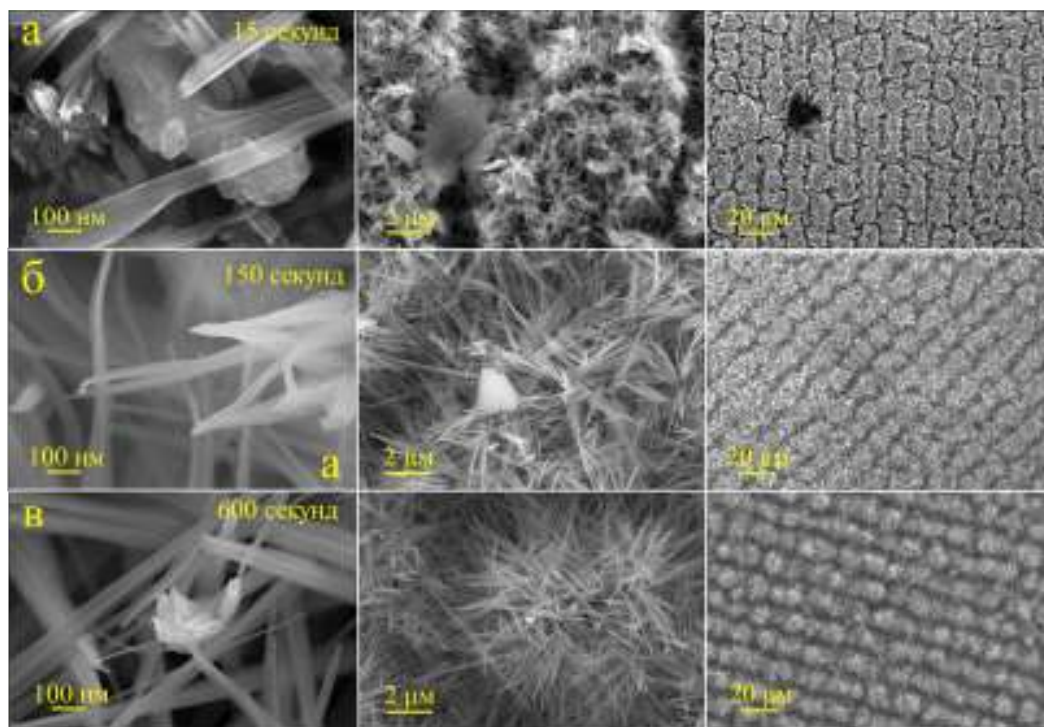


Рисунок 41 – СЭМ-изображения наноигол $\text{Cu}_x\text{O}_y\text{-Cu(OH)}_2$ на поверхности медного электрода после (а) 15, (б) 150, (в) 600 секунд электрохимического окисления

РСМА-картирование образцов кроме достаточно равномерного распределения элементов по поверхности электрода, показало увеличение содержания кислорода с увеличением времени синтеза, а также постепенное уменьшение содержания углерода, сигнал которого относится к материалу подложки ПЭН (Рисунок 42). Данный факт подтверждает рост толщины слоя образующихся оксидов при увеличении времени синтеза. Кроме того, исходя из атомарного состава и соотношения $\text{Cu} : \text{O}$, можно предположить превалирование соединений, содержащих медь (II), над соединениями, содержащими медь (I), то есть оксида меди (II) и гидроксида меди (II), над оксидом меди (I) (Рисунок 42).



Рисунок 42 – РСМА-картирование поверхности электродов после (а) 15, (б) 150, (в) 600 секунд электрохимического окисления

Амперометрическая кривая при потенциостатическом окислении медных структур на поверхности ПЭН представлена на Рисунке 43 а. Она имеет ярко выраженный максимум, первоначальное возрастание плотности тока может указывать на активное протекание реакции с увеличением площади поверхности за счет старта роста оксидного слоя. Дальнейшее снижение плотности тока вероятно связано с удлинением нанопигл, что приводит к увеличению сопротивления в системе, так как заряд должен проходить через растущий слой материала с высоким сопротивлением по сравнению с металлической медью [169]. После выхода на плато морфология поверхности меняется не столь значительно, наблюдается утолщение и удлинение нанопроволок, что согласуется с данными СЭМ (Рисунок 41).

Кроме того, для определения качественного состава образцы были исследованы с помощью рентгеновской порошковой дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Чувствительности первого метода было недостаточно для выявления наличия новых фаз (Рисунок 43 б) [193], так как в результате модификации образуется тонкий поверхностный слой кислородсодержащих соединений меди, массовой доли которого недостаточно для обнаружения методом РФА. На дифрактограмме присутствуют только пики исходной металлической меди для образцов с малым временем синтеза, слабые рефлексы гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ начинают проявляться только лишь при длительном окислении (Рисунок 43 б). Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет более полно охарактеризовать образец, на спектре присутствуют полосы Cu_2O , CuO и также $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Рисунок 43 в) [194–197]. В своей совокупности данные о качественном составе структур не противоречат предполагаемому

механизму электроокисления меди в высокощелочных растворах, описанному в начале данного раздела [169,190–192].

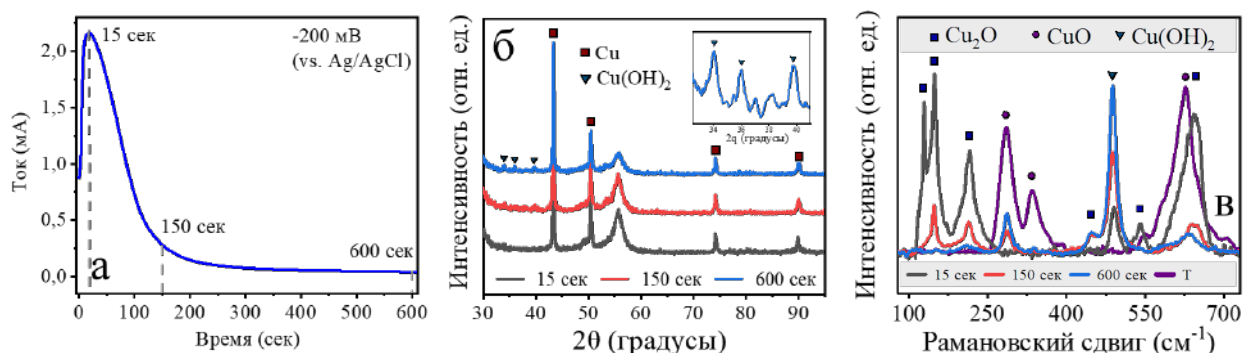


Рисунок 43 – (а) Амперометрическая кривая при окислении медных структур на поверхности ПЭН, (б) рентгенофазовый анализ и (в) спектры комбинационного рассеяния света наноигол на поверхности медного электрода

После температурной обработки образцов в течение 1 часа при 130°C спектр комбинационного рассеяния света содержит полосы, преимущественно относящиеся к CuO (Рисунок 43 в), также наблюдается изменение цвета образцов с голубого характерного для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на черный CuO , при этом морфология наноигол остается неизменной (Рисунок 44).

Таким образом, разработаны методики электрохимического окисления медных электродов полученных с помощью ЛИС. СЭМ, РСМА-картирование, РФА и спектроскопия комбинационного рассеяния света подтвердили формирование кислородсодержащих соединений меди на поверхности электродов и выявили динамику изменения их состава и структуры в зависимости от условий синтеза. Также, было показано, что температурная обработка приводит к изменению состава наноигол и образованию преимущественно оксида меди (II) при сохранении морфологии.

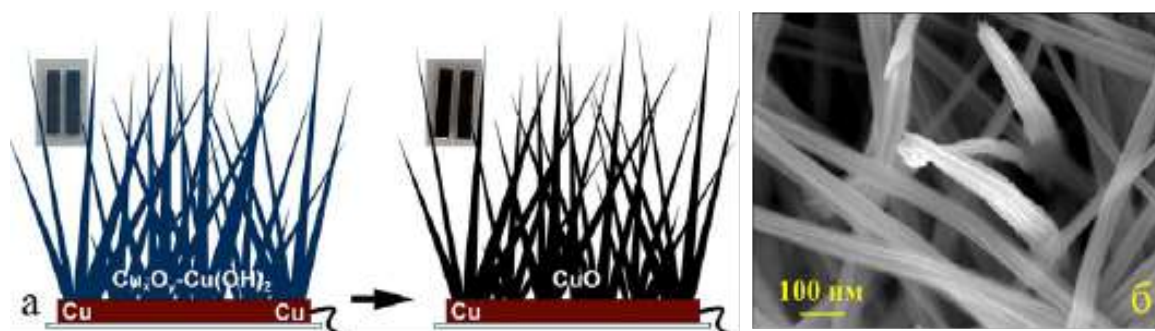


Рисунок 44 – (а) Схематическая иллюстрация процесса и фотографии образцов до и после термической обработки, (б) СЭМ-изображения наноигол CuO на поверхности медного электрода после термической обработки

В ходе проведенного исследования были рассмотрены методы модификации медных электродов с целью улучшения их аналитических характеристик. В исследовании были применены два основных подхода к модификации: синтез золотых наноструктур непосредственно на поверхности электродов с использованием элементарной меди в качестве восстановителя и электрохимическое окисление поверхности медного электрода для создания поверхностного слоя оксидов и гидроксидов меди. Полученные результаты подтверждают, что выбранные методы модификации могут быть эффективно использованы для улучшения функциональных характеристик медных электродов, так как оба подхода позволили получить перспективные системы при сохранении пространственной селективности процесса и исходной геометрии электродов.

3.1.3. Исследование сенсорной активности синтезированных материалов

Сенсорная активность по отношению к целевым анализам, среди которых D-глюкоза, пероксид водорода и дофамин, исследовалась методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Для всех исследуемых электродов были получены циклические вольтамперограммы в фоновом электролите и в растворе с добавкой целевого анализа для определения рабочего потенциала при дальнейших потенциостатических исследованиях методом хроноамперометрии. Исследование амперометрического отклика синтезированных электродных материалов при последовательном увеличении концентрации анализа в фоновых растворах позволило построить калибровочные зависимости в координатах ток – концентрация анализа, определить диапазоны линейности этих зависимостей, а также чувствительность анализа.

При описании эксперимента были приняты следующие обозначения для исследуемых анализов и мешающих агентов: Gl – глюкоза, H_2O_2 – пероксид водорода, AP – парацетамол, UA – мочевиная кислота, AA – аскорбиновая кислота, DA – дофамин.

3.1.3.1. Исследование сенсорной активности Cu-Au электродов

ЦВА медных электродов в щелочном фоновом электролите (0,1 М NaOH) имеет характерные анодные и катодные пики, форма ЦВА практически не зависит от материала подложки. Все указанные далее потенциалы были измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Пик 1 (-0,39 В, Рисунок 45а) соответствует процессу окисления, в ходе которого медь $Cu(0)$ превращается в оксид меди (I) (Cu_2O). Пик 2 (-0,15 В, Рисунок 45а) связан с образованием двухвалентных поверхностных кислородсодержащих соединений, таких как CuO

и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при этом возможно как окисление Cu_2O до CuO , так и прямой переход $\text{Cu} (0) - \text{Cu} (\text{II})$ [198,199]. Резкое увеличение тока при достижении потенциала 0,6 В происходит из-за начала реакции электролиза воды. Переход $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{III})$ и образование каталитически активных частиц, которые участвуют в процессе окисления глюкозы, происходит в районе потенциала 0,45 В. Данный пик не ярко выражен, что может быть связано с тем, что частицы $\text{Cu} (\text{III})$ могут быть обнаружены только при высокой концентрации гидроксид ионов. Резкое увеличение анодного тока при 0,45 В (пик 3, Рисунок 45а) при добавлении глюкозы объясняется электроокислением аналита формирующимися частицами $\text{Cu} (\text{III})$ [65]. Таким образом, в качестве рабочего потенциала для амперометрического детектирования глюкозы был выбран потенциал 0,5 В относительно Ag/AgCl . Вышеописанные процессы можно проиллюстрировать следующим образом (реакции (1)–(6)):

Пик 1



Пик 2



Пик 3



Катодные пики соответствуют процессам восстановления меди (пики 4 и 5, Рисунок 45а), при этом в случае присутствия в электролите глюкозы наблюдается уменьшение пика 4, отвечающего переходу $\text{Cu}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$, что подтверждает участие $\text{Cu}(\text{III})$ в электрокаталитическом процессе [200,201].

Для всех исследуемых электродов на различных подложках проведено исследование отклика рабочего электрода при последовательном увеличении концентрации глюкозы в фоновом растворе (Рисунок 45 б, 45 е, 46 б, 46 е, 47 б, 47 е) при выбранном постоянном потенциале. На основании полученных данных были построены калибровочные зависимости (Рисунок 45 в, 45 ж, 46 в, 46 ж, 47 в, 47 ж). Кроме того, проведено исследование селективности бесферментного анализа, проведенного с помощью синтезированных электродных материалов. Для этого был исследован отклик электродов в присутствии мешающих веществ, которые могут находиться в матрице реальных образцов, в том числе 4-ацетамидофенол (АР), аскорбиновая кислота (АА) и мочевая кислота (UA) (Рисунок 45 г, 45 з, 46 г, 46 з, 47 г, 47 з). Исследование селективности при амперометрическом детектировании для всех электродов проводилось путем

последовательного добавления в фоновый электролит 100 мкМ аналита, 20 мкМ всех мешающих агентов и затем еще одной аликвоты аналита до финальной концентрации 200 мкМ. Показано, что все синтезированные медные электроды обладают высокой устойчивостью к мешающим примесям и показывают гораздо более высокий отклик для D-глюкозы, чем в отношении мешающих аналитов при выбранном потенциале и составе фонового электролита.

Аналогичным образом были исследованы биметаллические системы на основе Cu-Au (Рисунок 48 и Рисунок 49). ЦВА для Cu-Au электродов имеют форму близкую к таковой для чистой меди, вероятно, в виду сравнительно низкого содержания золота в материале, однако при этом модификация медных электродов позволила существенно увеличить наклон калибровочной прямой и, следовательно, чувствительность анализа.

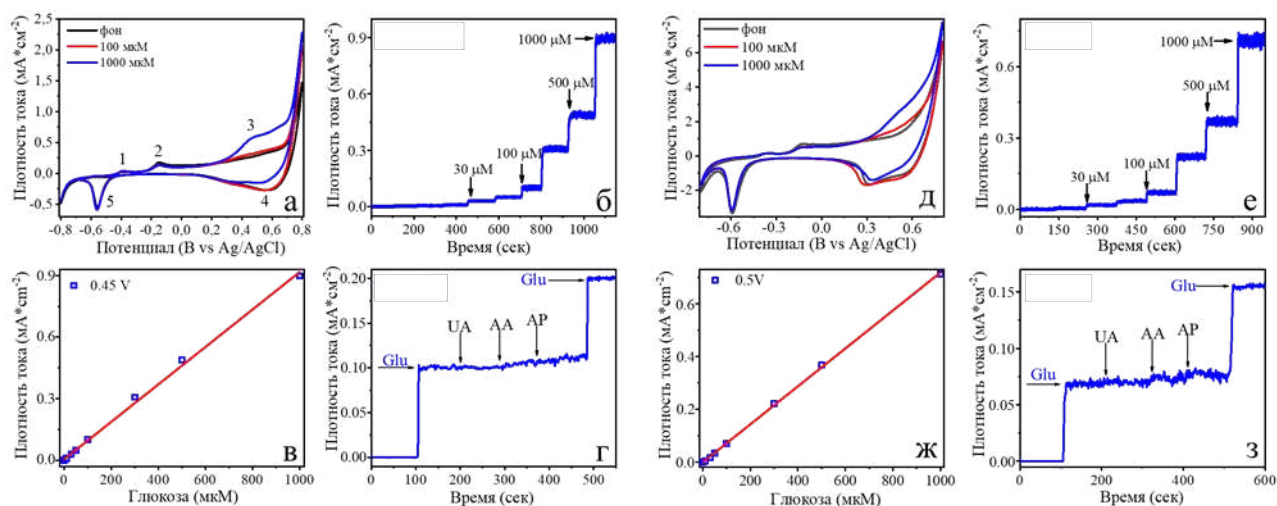


Рисунок 45 – ЦВА Cu электрода на поверхности (а) стеклокерамики, (д) стекла в фоновом электролите при добавлении глюкозы; амперометрический отклик Cu электрода на поверхности (б) стеклокерамики, (е) стекла при различных концентрациях глюкозы; линейная зависимость измеренного тока от концентрации глюкозы для Cu электрода на поверхности (в) стеклокерамики, (ж) стекла; амперометрический отклик Cu электрода на поверхности (г) стеклокерамики, (з) стекла при исследовании селективности детектирования глюкозы

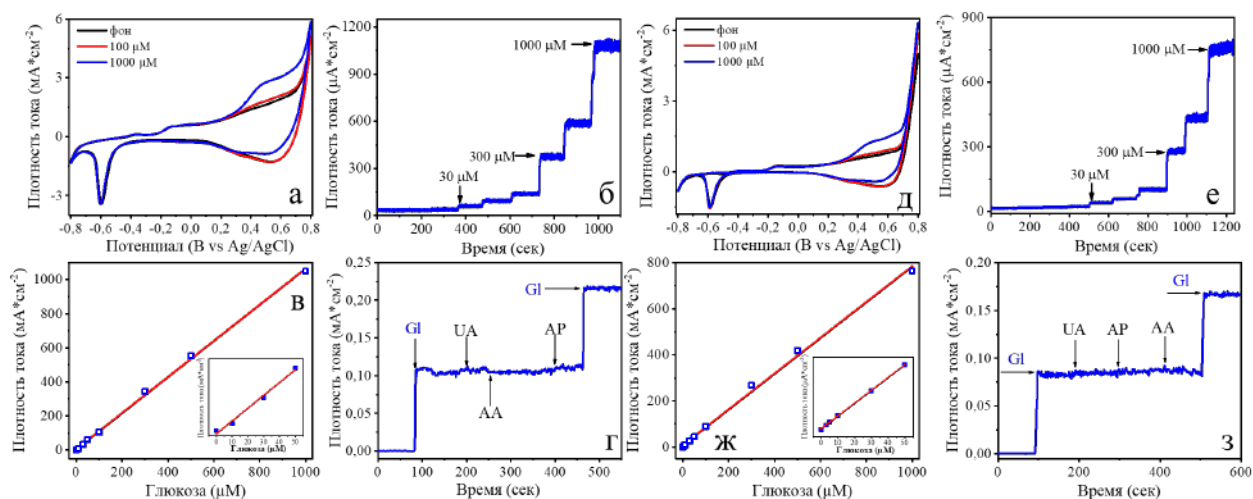


Рисунок 46 – ЦВА Cu электрода на поверхности (а) ПЭТ, (д) ПИ в фоновом электролите при добавлении глюкозы; амперометрический отклик Cu электрода на поверхности (б) ПЭТ, (е) ПИ при различных концентрациях глюкозы; линейная зависимость измеренного тока от концентрации глюкозы для Cu электрода на поверхности (в) ПЭТ, (ж) ПИ; амперометрический отклик Cu электрода на поверхности (г) ПЭТ, (з) ПИ при исследовании селективности детектирования глюкозы

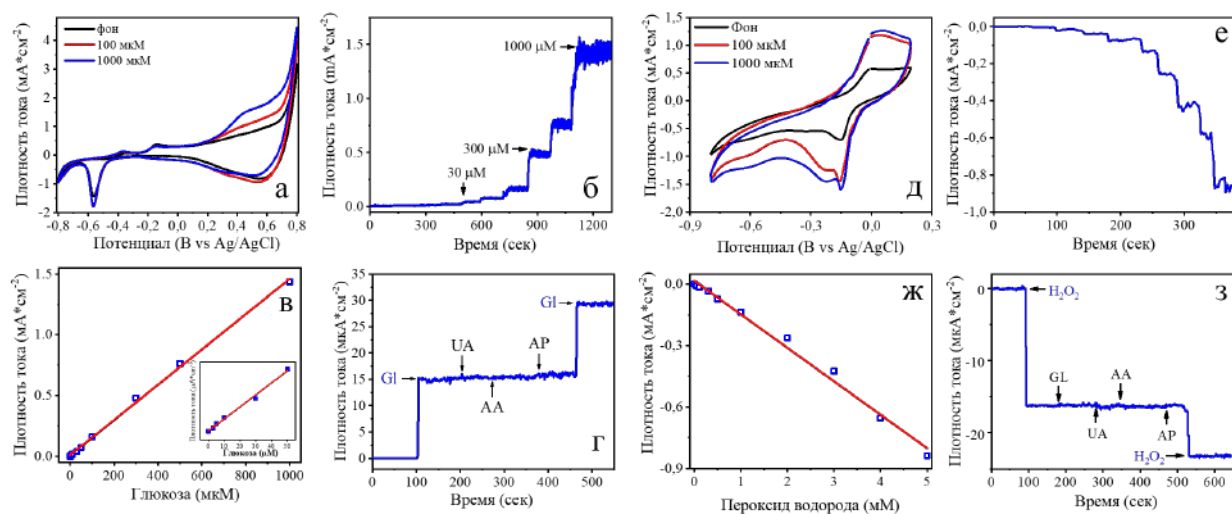


Рисунок 47 – ЦВА Cu электрода на поверхности ПЭН в фоновом электролите при добавлении (а) глюкозы, (д) пероксида водорода; амперометрический отклик Cu электрода на поверхности ПЭН при различных концентрациях (б) глюкозы, (е) пероксида водорода; линейная зависимость измеренного тока от концентрации (в) глюкозы, (ж) пероксида водорода; амперометрический отклик Cu электрода на поверхности ПЭН при исследовании селективности детектирования (г) глюкозы, (з) пероксида водорода

Кроме того, сенсорная активность биметаллических Cu-Au электродов и системы Cu-ПЭН была исследована по отношению к пероксиду водорода (Рисунок 48 и Рисунок 49). H_2O_2

относится к активным формам кислорода (ROS) и часто используется в качестве маркера для анализа окислительного стресса, который является общей причиной многих опасных для жизни заболеваний [202,203]. Концентрация H_2O_2 в моче может быть использована в качестве индикатора окислительного стресса всего организма для регуляции функции почек и диагностики ряда заболеваний.

При проведении ЦВА в 0,1М фосфатном буфере с рН=7,0 измерений был выбран диапазон потенциалов от -0,8 В до 0,2 В, так как восстановление пероксида водорода по литературным данным происходит в отрицательной области потенциалов согласно реакции $2Cu + H_2O_2 \rightarrow Cu_2O + H_2O$ [203–206]. Исследование сенсорного отклика методом хроноамперометрии при заданном потенциале показали увеличение тока при последовательном увеличении концентрации аналита в фоновом растворе в широком диапазоне концентраций.

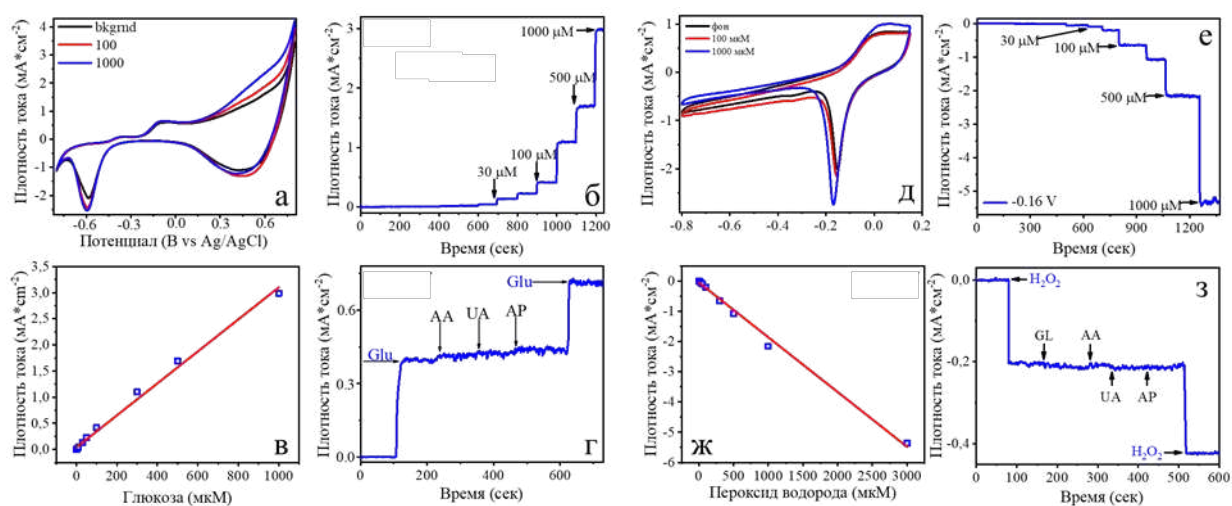


Рисунок 48 – ЦВА Cu-Au электрода на поверхности стеклокерамики в фоновом электролите при добавлении (а) глюкозы, (д) пероксида водорода; амперометрический отклик Cu-Au электрода на поверхности стеклокерамики при различных концентрациях (б) глюкозы, (е) пероксида водорода; линейная зависимость измеренного тока от концентрации (в) глюкозы, (ж) пероксида водорода; амперометрический отклик Cu-Au электрода на поверхности стеклокерамики при исследовании селективности детектирования (г) глюкозы, (з) пероксида водорода

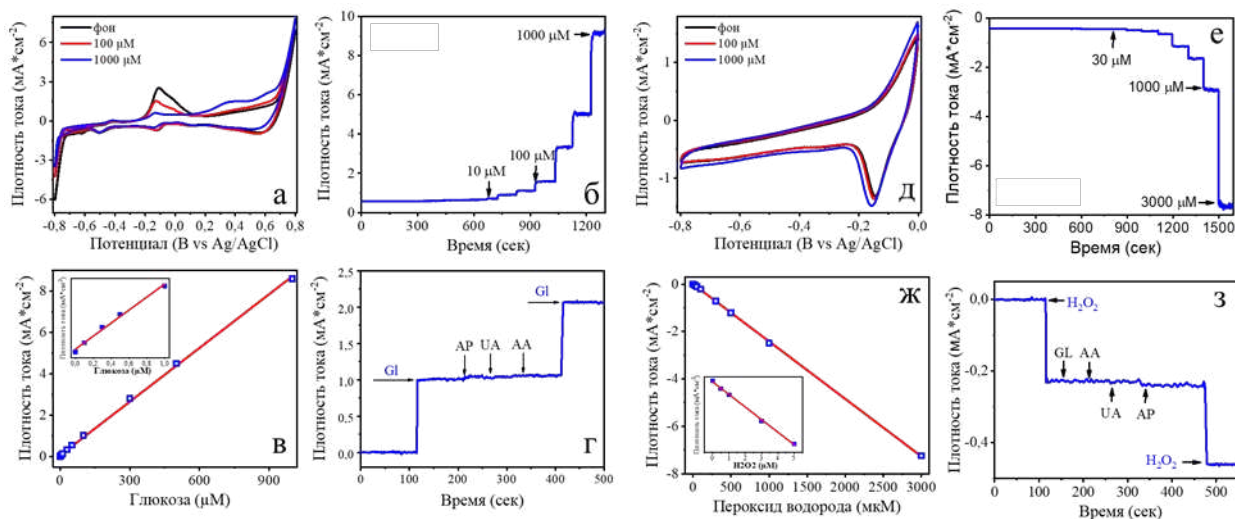


Рисунок 49 – ЦВА **Cu-Au** электрода на поверхности **ПЭН** в фоновом электролите при добавлении (а) **глюкозы**, (д) **пероксида водорода**; амперометрический отклик **Cu-Au** электрода на поверхности **ПЭН** при различных концентрациях (б) **глюкозы**, (е) **пероксида водорода**; линейная зависимость измеренного тока от концентрации (в) **глюкозы**, (ж) **пероксида водорода**; амперометрический отклик **Cu-Au** электрода на поверхности **ПЭН** при исследовании селективности детектирования (г) **глюкозы**, (з) **пероксида водорода**

Таким образом, была изучена сенсорная активность синтезированных материалов, в частности, медных и биметаллических **Cu-Au** электродов по отношению к **D-глюкозе** и **пероксиду водорода**. Электроды продемонстрировали выраженные анодные и катодные пики на ЦВА, связанные с окислительно-восстановительными процессами меди и с электроокислением **глюкозы**/электровосстановлением **пероксида водорода**. Было показано, что биметаллические **Cu-Au** электроды обладают повышенной сенсорной активностью и чувствительностью к **D-глюкозе** и **пероксиду водорода** по сравнению с монометаллическими медными электродами, что говорит о перспективности предложенного подхода модификации электродов.

3.1.3.2. Исследование сенсорной активности **CuO-Cu** электродов

При электроокислении аналитов на поверхности медных электродов в нейтральной среде, где наиболее распространённым фоновым электролитом является 0,1 М фосфатный буфер, возможно образование нерастворимых фосфатов меди. Образование солей может блокировать активные центры и снижать воспроизводимость и повторяемость анализа. Формирование слоя оксидных наноструктур на поверхности электрода может предотвратить связывание ионов меди с фосфат-ионами, что позволит проводить анализ в нейтральной среде в биосовместимом буферном растворе.

В качестве аналита был выбран дофамин (DA), который является одним из ключевых нейротрансмиттеров и играет важнейшую роль в функционировании ряда биологических систем, в том числе центральной нервной системы. Аномальный уровень этого биогенного амина является показателем патологических состояний организма, в том числе его недостаток связывают с болезнями Альцгеймера и Паркинсона, в то время как высокий уровень дофамина приводит к болезни Хантингтона [207].

Методология исследования аналогична вышеописанной для биметаллических систем на основе Cu-Au. Были получены циклические вольтамперограммы (Рисунок 50 а), затем проведены исследования методом хроноамперометрии (Рисунок 50 б, в), а также оценена селективность обнаружения дофамина (Рисунок 50 г). ЦВА в фоновом электролите и в присутствии аналита показали, что синтезированный электрод имеет выраженный отклик на присутствие дофамина. Амперометрические измерения показали широкий линейный диапазон зависимости тока от концентрации аналита, а также отсутствие отклика сенсора на мешающие вещества, такие как парацетамол, глюкоза и мочевая кислота.

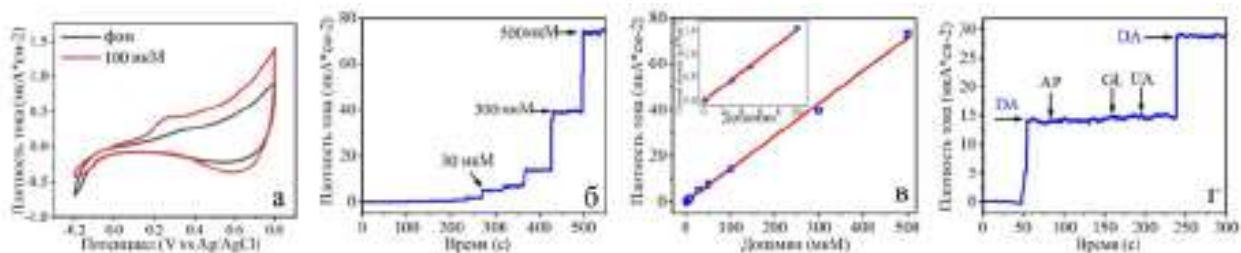


Рисунок 50 – ЦВА CuO-Cu электрода на поверхности ПЭН в фоновом электролите при добавлении дофамина (а); амперометрический отклик CuO-Cu электрода при различных концентрациях дофамина при потенциале 0,25 В (б); линейная зависимость измеренного тока от концентрации дофамина (в); амперометрический отклик CuO-Cu электрода при исследовании селективности (г)

Кроме того, были проведены исследования стабильности аналитического сигнала во времени при детектировании глюкозы, пероксида водорода и дофамина. В качестве рабочих электродов были использованы модифицированные системы Cu-Au-ПЭН и CuO-Cu-ПЭН. Для экспериментов было использован набор из пяти образцов каждого типа, при этом в качестве тестовой системы использовался фоновый раствор с добавкой 100 мкМ аналита. Результаты показали высокую стабильность сенсорного отклика в течении всего 21-дневного периода исследований (Рисунок 51). В качестве меры стабильности сигнала была принята относительная плотность тока, то есть отношение плотности тока при детектировании 100 мкМ аналита в

определённый день к изначальной плотности тока. Снижение относительной плотности тока составило $\sim 10\%$ для всех электродов, что является удовлетворительным показателем для современных наноструктурированных сенсорных систем. Согласно протоколу эксперимента, каждый конкретный электрод из пяти использовался для анализа 11 раз (каждые 2 дня в течение 21 дня). После измерения образец промывали достаточным количеством воды, сушили потоком воздуха и хранили при комнатных условиях. Таким образом, полученные результаты, говорят не только о высокой стабильности электродов, но и демонстрируют возможность их многократного использования.

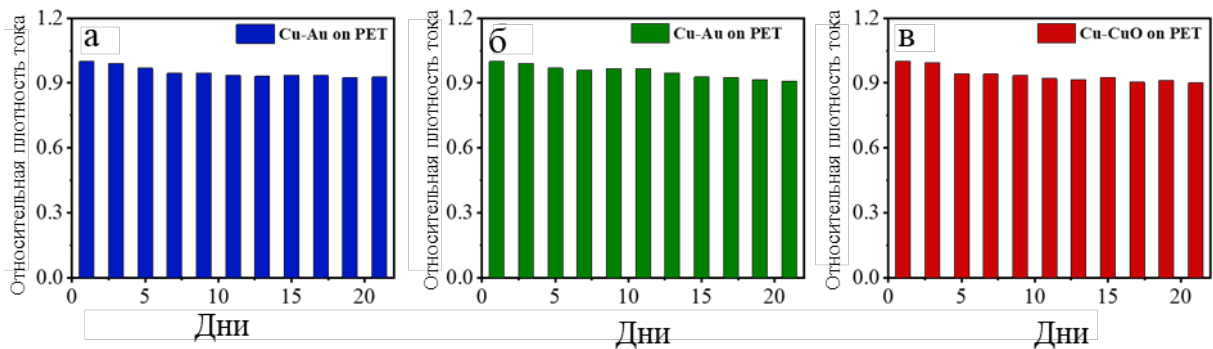


Рисунок 51 – Стабильность аналитического сигнала Cu-Au-ПЭН и CuO-Cu-ПЭН электродов при бесферментном определении (а) глюкозы, (б) перекиси водорода и (в) дофамина, проверенная в течение 21 дня

Повторяемость и воспроизводимость также была оценена с использованием модифицированных электродов Cu-Au-ПЭН и CuO-Cu-ПЭН. Повторяемость детектирования глюкозы, пероксида водорода и дофамина с модифицированными электродами Cu-Au и CuO-Cu была проверена путем проведения 5 последовательных измерений в соответствующем фоновом растворе, содержащем 100 мкМ аналита. Рассчитанное относительное стандартное отклонение составило 2,80%, 3,51% и 3,95% для глюкозы, H_2O_2 и дофамина соответственно, что показывает высокую повторяемость изготовленных сенсоров. Воспроизводимость обнаружения глюкозы, пероксида водорода и дофамина была изучена с использованием наборов из 5ти электродов в соответствующем фоновом растворе, содержащем 100 мкМ аналита. Рассчитанное относительное стандартное отклонение составило 1,95%, 2,03% и 2,58% для глюкозы, H_2O_2 и дофамина соответственно, что показывает высокую воспроизводимость изготовленных сенсоров.

Таким образом, в рамках проведенного исследования было продемонстрировано, что разработанные системы обладают необходимыми характеристиками для их эффективного практического применения.

В Таблице 8 представлены аналитические характеристики электродов, электрохимическая активность которых была исследована в данной главе, в том числе систематизированы данные по чувствительности, пределу обнаружения и линейному диапазону концентраций. Кроме того, на Рисунке 52 показаны калибровочные зависимости для изученных электродов при определении глюкозы и пероксида водорода, представленные данные позволяют наглядно продемонстрировать увеличение чувствительности анализа при модификации электродов золотыми наноструктурами.

Таблица 8 – Аналитические характеристики электродов, исследованных в разделе 3.1

Материал	Аналит	Линейный диапазон, мкМ	Предел обнаружения*, мкМ	Чувствительность, мкА мМ ⁻¹ см ²
Cu-Au ПЭН	Глюкоза	0,1–1000,0	0,05	8640,0
	H ₂ O ₂	0,5–3000,0	0,20	2420,0
Cu-Au Стеклокерамика	Глюкоза	0,3–1000,0	0,10	3060,0
	H ₂ O ₂	1,0–3000,0	0,30	1810,0
Cu ПЭТ	Глюкоза	10,0–1000,0	2,40	1050,0
Cu ПЭН	Глюкоза	3,0–1000,0	1,10	1401,0
	H ₂ O ₂	50,0–5000,0	20,10	139,0
Cu ПИ	Глюкоза	3,0–1000,0	0,90	775,0
Cu Стеклокерамика	Глюкоза	3,0–1000,0	0,80	911,0
Cu Стекло	Глюкоза	10,0–1000,0	2,70	719,0
CuO-Cu-ПЭН	Дофамин	3,0–500,0	0,57	142,5

*Предел обнаружения = $3\sigma/m$, где σ - стандартное отклонение от линейности, а m наклон калибровочной кривой.

Таким образом, биметаллические электроды Cu-Au-ПЭН показывают более чем 8ми кратное увеличение чувствительности по сравнению с Cu-ПЭН (Рисунок 52). Кроме того, отдельно стоит подчеркнуть, что нижняя граница диапазона линейности также уменьшилась более чем на порядок, что позволяет детектировать субмикромольные концентрации. Аналогично модификация медных электродов на поверхности жесткой стеклокерамической подложки приводит к существенному увеличению чувствительности и расширению диапазона определяемых концентраций. В свою очередь, композитные электроды CuO-Cu-ПЭН позволяют

расширить список доступных для определения аналитов, открывая возможности для детектирования дофамина в нейтральной среде.

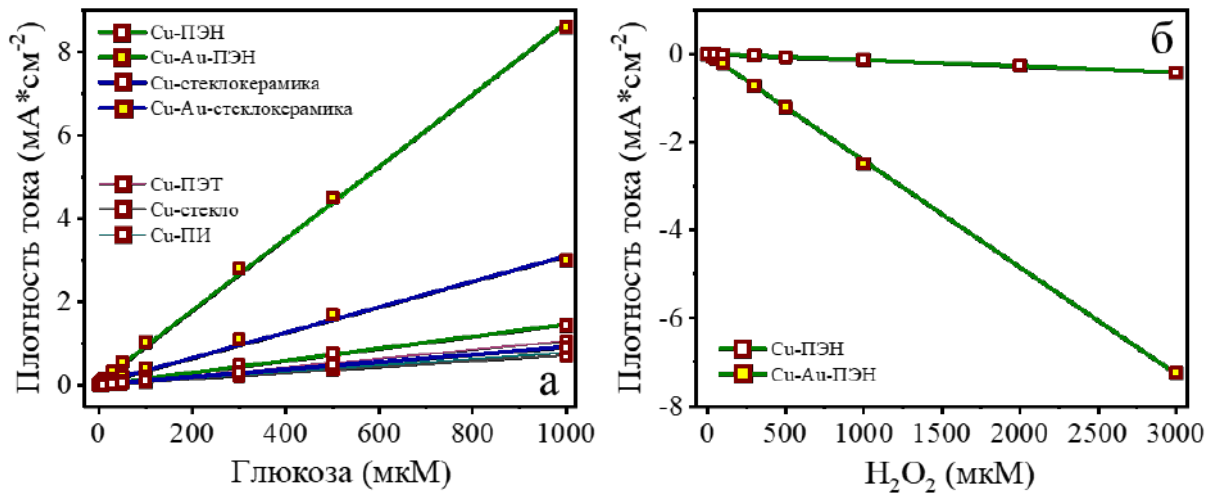


Рисунок 52 – Калибровочные зависимости исследованных электродов при различных концентрациях (а) глюкозы; (б) пероксида водорода

Полученные образцы обладают сопоставимыми с аналогичными системами электроаналитическими свойствами по отношению к D-глюкозе, пероксиду водорода и дофамину, что подтверждается литературными данными представленными в Таблице 9, Таблице 10 и Таблице 11.

Таблица 9 – Аналитические характеристики сенсоров D-глюкозы на основе меди, описанные в литературе [117]

Материал	Чувствительность, мкА мМ ⁻¹ см ⁻²	Линейный диапазон, мкМ	Предел обнаружения, мкМ
Cu coating	2149,1	1–4600	0,03
Cu microparticle	2432	0–4711	0,19
Cu NP	412	0–700	2,76
Cu thin coating	3643	0–811	0,59
Au NP film	749,2	55,6–13890	9,0
Pt-Cu nanochain	135	10–17000	2,5
Pt-nanoporousAu	145,7	500–10000	0,6
CuO porous film	2900	1–2500	0,14

Таблица 10 – Аналитические характеристики сенсоров H₂O₂ на основе меди, описанные в литературе

Материал	Чувствительность, мкА мМ ⁻¹ см ⁻²	Линейный диапазон, мМ	Предел обнаружения, мкМ	Источник
Cu-Au PEN	2420	0,0005-3	0,2	Эта работа
AuCu/SPCE	133,74	0,05–10	10,93	[181]
AuCu nanowires/GCE	2710	0,000005–0,00036	0,002	[182]
CuCP-AuNPs	6800	1–2110	0,22	[208]
CG:Cu	–	0,32–0,803	0,64	[209]
Cu-MoO₂-C	144	0,25–6,25	0,16	[210]
Cu₂O@Cu₉S₅ yolk-shell	299,7	0,001–3,5	0,02883	[211]
Ag-Au/Cu₂O	4,16	до 1,4	1,3	[212]

Таблица 11 – Аналитические характеристики сенсоров дофамина на основе меди, описанные в литературе

Материал	Чувствительность, мкА мМ ⁻¹ см ⁻²	Линейный диапазон, мкМ	Предел обнаружения, мкМ	Метод	Источник
Cu-CuO PEN	142,5	3-500	0,57	АМ*	Эта работа
CuO-MgO	69	10–100	6,4	АМ	[213]
g-C₃N₄/CuO/GCE	316	0,02–71,1	0,0001	АМ	[214]
CuO-PDI-GPE	4000	5–100	0,006	АМ	[215]
CuO/CN-5	331	16–78,7	0,06	ДИВА**	[216]
CuO nanowire/GCE	63	0,1–105	0,1	ДИВА	[217]

*АМ - хроноамперометрия, **ДИВА - дифференциально-импульсная вольтамперометрия

В рамках данного раздела диссертационной работы были исследованы процессы лазерно-индуцированной модификации поверхности на границе раздела подложка – воздух с последующим меднением. Было продемонстрировано, что лазерное излучение позволяет пространственно-селективно модифицировать поверхность подложек, таким образом существенно влияя на морфологию и адгезию синтезируемых медных структур в области модификации. Применение ЛИС на границе раздела подложка – воздух позволило осуществить пространственно-селективную модификацию широкого спектра как гибких, так и жестких

подложек, что демонстрирует универсальность и адаптивность предложенного подхода. В ходе исследования были определены оптимальные параметры лазерного излучения, включая плотность мощности, частоту следования импульсов, скорость сканирования и расстояние между линиями сканирования для всех исследуемых материалов. Лазерно-индуцированная модификация поверхности в оптимизированных условиях обеспечила формирование металлических структур с высокой адгезией и низким сопротивлением, что является необходимыми функциональными свойствами рабочих электродов бесферментных сенсоров. Полученные материалы обладают высокой сенсорной активностью и селективностью в выбранных условиях анализа по отношению к биологически значимым анализам, таким как глюкоза, пероксид водорода и дофамин. Важным результатом работы является разработка методик синтеза золотых и CuO наноструктур на поверхности медных электродов. Биметаллические Cu-Au наноструктуры демонстрируют высокую сенсорную активность и чувствительность к глюкозе и пероксиду водорода, предположительно благодаря синергетическому эффекту между данными металлами. Синтезированные CuO наноструктуры на поверхности медных электродов также показали высокую эффективность и стабильность при детектировании дофамина в нейтральной среде.

В ходе проведенного исследования были

- разработаны методики лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – воздух и селективного меднения стекла, стеклокерамики и гибких полимерных материалов (ПЭН, ПЕТ, ПИ); установлено, что оптимальная скорость сканирования и плотность мощности лазерного излучения поверхности подложки определяется ее составом. Скорость сканирования для полимерных и неорганических подложек различается на более чем на порядок и составляет для стекла и ПЭН 2 м/с и 0,2 м/с соответственно.
- разработаны способы модификации медных электродов с использованием таких подходов как гальваническое вытеснение и электрохимические окисление, что позволило получить материалы на основе Cu-Au и Cu-CuO систем. Установлено, что определяющими параметрами для пространственно-селективной модификации и получения наноструктур на поверхности медных электродов является время и температура синтеза. Показана возможность создания сенсорных материалов с высокой активностью по отношению к глюкозе, пероксиду водорода и дофамину на основе синтезированных электродов;
- исследованы сенсорные свойства полученных материалов по отношению к биологически значимым анализам. Показано, что модификация электродов наноструктурами на основе золота позволяет существенно улучшить аналитические характеристики сенсоров, в том

числе увеличить чувствительность анализа глюкозы более чем в 8 раз, и снизить предел определения (по нижней точке градуировочного графика) с 3 мкМ до 0,1 мкМ. Создание слоя CuO на поверхности медного электрода в свою очередь позволяет расширить список доступных аналитов, открывая возможности для детектирования дофамина в условиях с нейтральным рН. Таким образом, предложенный подход с учетом модификации электродов делает возможным создание материалов с сенсорной активностью в отношении широкого спектра аналитов на основе единой исходной системы.

Глава основана на данных и графических материалах, представленных в двух следующих публикациях [118,218]:

Khairullina, Evgeniia M; Panov, Maxim S; Andriianov, Vladimir S; Ratautas, Karolis; Tumkin, Ilya I; Račiukaitis, Gediminas;

High rate fabrication of copper and copper–gold electrodes by laser-induced selective electroless plating for enzyme-free glucose sensing,

RSC advances, 11, 32, 19521-19530, 2021, DOI: 10.1039/D1RA01565F

Khairullina, Evgeniia M; Ratautas, Karolis; Panov, Maxim S; Andriianov, Vladimir S; Mickus, Sarunas; Manshina, Alina A; Račiukaitis, Gediminas; Tumkin, Ilya I;

Laser-assisted surface activation for fabrication of flexible non-enzymatic Cu-based sensors,

Microchimica Acta, 189, 259, 2022, DOI 10.1007/s00604-022-05347-w

3.2. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда

3.2.1. Лазерно-индуцированный синтез и модификация электродов

В рамках дальнейшего изучения взаимодействия между лазерным излучением и реакционной средой, следующим рассмотренным вариантом реализации ЛИС был лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда. В отличие от рассмотренного в главе 3.1 случая подложка – воздух, где взаимодействие лазерного излучения и материала подложки приводит к ее локальной модификации, в данном случае, лазерное излучение не только модифицирует поверхность подложки, но и участвует в иницировании процессов восстановления металлических ионов из раствора прекурсора. Нагрев локальной области границы раздела подложка – жидкая реакционная среда в области фокусировки лазерного излучения приводит к инициации реакций восстановления ионов металла из раствора

в результате которой из жидкого прекурсора образуется твердая металлическая фаза непосредственно на подложке, что открывает новые перспективы для создания наноструктурированных материалов с особыми свойствами в виду уникальных условий, создаваемых лазерным излучением.

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда проводился в водных растворах, содержащих тартратный комплекс никеля в качестве прекурсора. В результате лазерного облучения границы раздела подложка – жидкая реакционная среда происходило восстановление ионов никеля и формирование металлических структур при перемещении подложки относительно лазерного луча. В виду необходимого высокого термического воздействия на систему для инициации реакции восстановления, при ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда была использована поверхность стекла. Воздействие лазерного излучения с мощностью необходимой для инициации реакции восстановления приводит к термической деструкции полимерных подложек.

Модификация электродов в случае лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда также производилась с использованием данного подхода. Универсальность ЛИС позволяет синтезировать широкий спектр материалов с различным составом и морфологией. Кроме того, лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда позволяет пространственно-селективно модифицировать электродные материалы. Аналогично ЛИС описанному в разделе 3.1, результатом поверхностной модификации было формирование наноструктур на основе благородных металлов для получения полиметаллических систем. Полиметаллические рабочие электроды в составе сенсорных платформ, по сравнению с монометаллическими системами, могут проявлять значительно более высокую активность в процессе электрокаталитического окисления глюкозы благодаря синергетическому эффекту между металлами, входящими в их состав. Например, биметаллические системы, содержащие такие металлы, как золото и платина в сочетании с переходными металлами, могут значительно усилить каталитические свойства и обеспечить более высокую стабильность активности сенсоров. Также следует отметить, что, несмотря на высокую активность золотых и платиновых электродов, используемых для бесферментного определения глюкозы, у них есть некоторые существенные недостатки, в основном связанные с их высокой стоимостью и склонностью к отравлению продуктами окисления и матричными компонентами. Таким образом, электроды на основе переходных металлов, модифицированные благородными металлами (в том числе Au и Pt) могут преодолеть ограничения, упомянутые выше.

Для получения биметаллических электродов была разработана методика двухстадийного ЛИС, которая основана на замене раствора прекурсора и повторном сканировании

предсинтезированного слоя металла, в представленном случае никеля. Полученные экспериментальные данные дают основания полагать, что данный подход может быть расширен в будущем для получения трех и более компонентных систем. Модификация поверхности благородными металлами, в том числе золотом и платиной осуществлялась с использованием коммерчески доступных комплексов этих металлов (хлоротрифенилфосфин золота и дихлородициклопентадиенил платины). Так как морфология поверхности является одним из факторов определяющих сенсорную активность, было уделено особое внимание её детальной характеристике, в том числе разработке методики исследований структур, полученных лазерно-индуцированным синтезом с помощью импедансной спектроскопии.

Первым этапом исследования ЛИС на границе подложка – жидкая реакционная среда было определение оптимальных условий лазерного воздействия для получения проводящих структур на основе никеля. Было показано, что использование в качестве прекурсора водного раствора тартрата никеля позволяет синтезировать непрерывные никелевые структуры. Выбор прекурсора был основан на ранее проведенных исследованиях ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда при синтезе медных структур, где было показано, что использование тартратных комплексов меди позволяет получать проводящие наноструктурированные медные слои материалов [92]. Кроме того, синтез с использованием тартратных комплексов в качестве прекурсора позволил получить проводящие медные структуры без необходимости добавления вспомогательных компонентов в раствор (в том числе выполняющих функцию восстановителя), что обеспечивает высокую стабильность предложенной системы при хранении с одной стороны, а также минимизацию побочных процессов восстановления ионов металла в объеме раствора и, как следствие, локализацию процесса на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда, с другой стороны. При оптимизации условий синтеза для получения непрерывных никелевых структур с низким сопротивлением, которые могут быть в дальнейшем использованы в качестве рабочих электродов для бесферментных сенсоров, основными варьируемыми параметрами были плотность мощности лазерного излучения (P) в диапазоне 120–300 кВт/см² и скорость сканирования (v) в диапазоне 2,5–15 мкм/сек. В результате исследований было показано, что оптимальными условиями синтеза являются плотность мощности лазерного излучения равная 250 кВт/см² и скорость сканирования равная 5 мкм/сек. Модификация никелевых электродов с помощью наноструктур золота и платины производилась при тех же условиях лазерного облучения. Согласно данным СЭМ, представленным на Рисунке 53 никелевый электрод, полученный с помощью ЛИС имеет наноструктурированную развитую поверхность сложной морфологии.

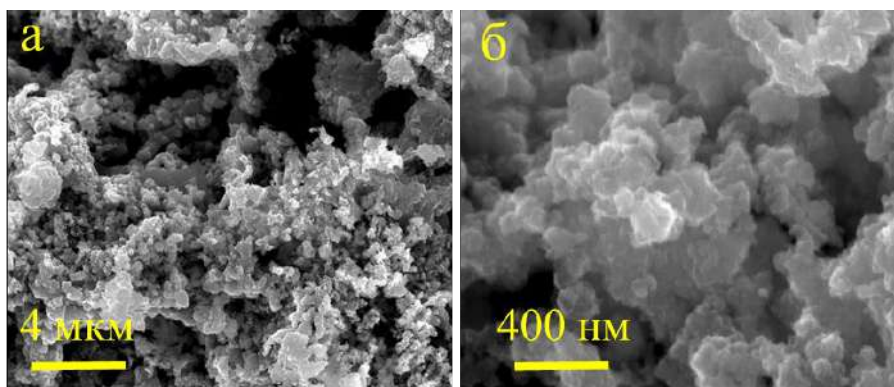


Рисунок 53 – СЭМ-изображения Ni структур при различном увеличении

При этом было показано, что модификация поверхности никелевых электродов наноструктурами на основе платины и золота оказывает существенное влияние на морфологию биметаллических электродов (Рисунок 54 а–г). С помощью программного пакета ImageJ была произведена оценка пористости Ni-Pt и Ni-Au структур [219]. В результате анализа выявлено, что поверхность Ni-Pt электрода имеют иерархическую структуру и содержат поры различного размера, в то время как поверхность электрода Ni-Au не имеет явного разделения между размерами пор. Средний размер пор Ni-Pt электрода меньше, чем Ni-Au, при этом количество пор у Ni-Pt структуры значительно больше (Рисунок 55), следовательно, можно заключить что, Ni-Pt электрод обладает более развитой поверхностью по сравнению с Ni-Au.

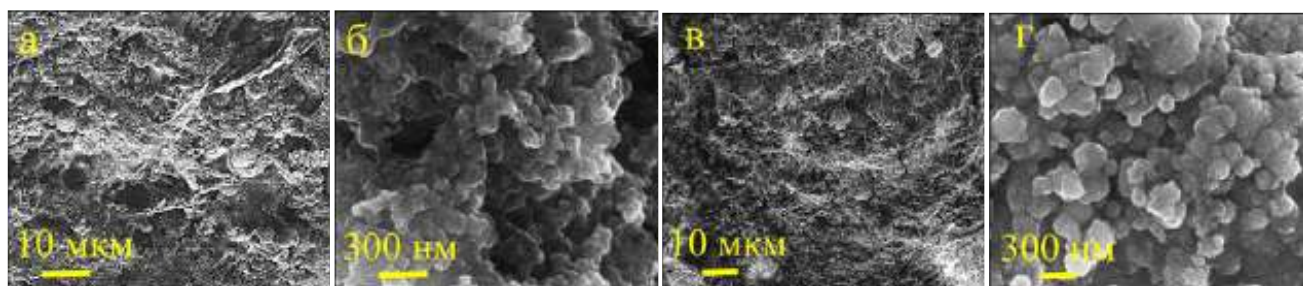


Рисунок 54 – СЭМ-изображения Ni-Au (а,б) и Ni-Pt (в,г) структур;

Результаты элементного рентгеноспектрального микроанализа (Рисунок 56 а, в, д) и данные рентгенофазового анализа (Рисунок 56 б, г, е) показывают формирование биметаллических структур в системах Ni-Au и Ni-Pt, при этом при модификации исходных никелевых структур происходит частичное его окисление, что приводит к формированию незначительного количества оксида никеля (NiO) при сохранении металлической проводимости системы. Все электроды показали проводимость выше, чем для объемного металлического никеля, электрическое сопротивление составило ~10 Ом, ~17 Ом и ~19 Ом для Ni, Ni-Au и Ni-

Pt структур соответственно (длина 10 мм, ширина 150 мкм). Увеличение сопротивления по сравнению с объемным металлическим никелем можно объяснить высокоразвитой структурой электродов, так как в случае пористой морфологии материала происходит увеличение пути прохождения тока ввиду наличия пор и пустот, что, кроме того, влечет за собой снижение эффективной площади сечения проводника. Также стоит отметить возможный вклад контактного сопротивления между частицами, формирующими структуру, из-за меньшей площади контакта и возможного наличия оксидной пленки на поверхности частиц. Однако, важно подчеркнуть, что полученные значения удовлетворяют требованиям, предъявляемым для рабочих электродов бесферментных сенсоров и перспективны для дальнейших исследований сенсорной активности по отношению к различным анализам. Увеличение сопротивления в ряду Ni, Ni-Au и Ni-Pt можно объяснить формированием оксидной фазы при повторном лазерном облучении при модификации исходного никелевого электрода.

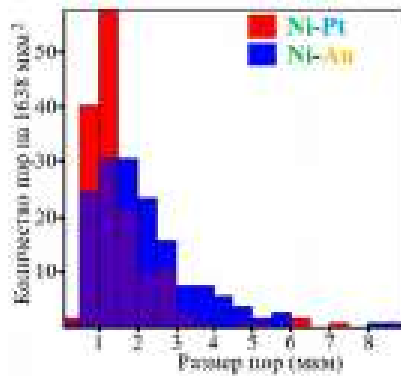


Рисунок 55 – Распределение пор по размерам для Ni-Au и Ni-Pt структур

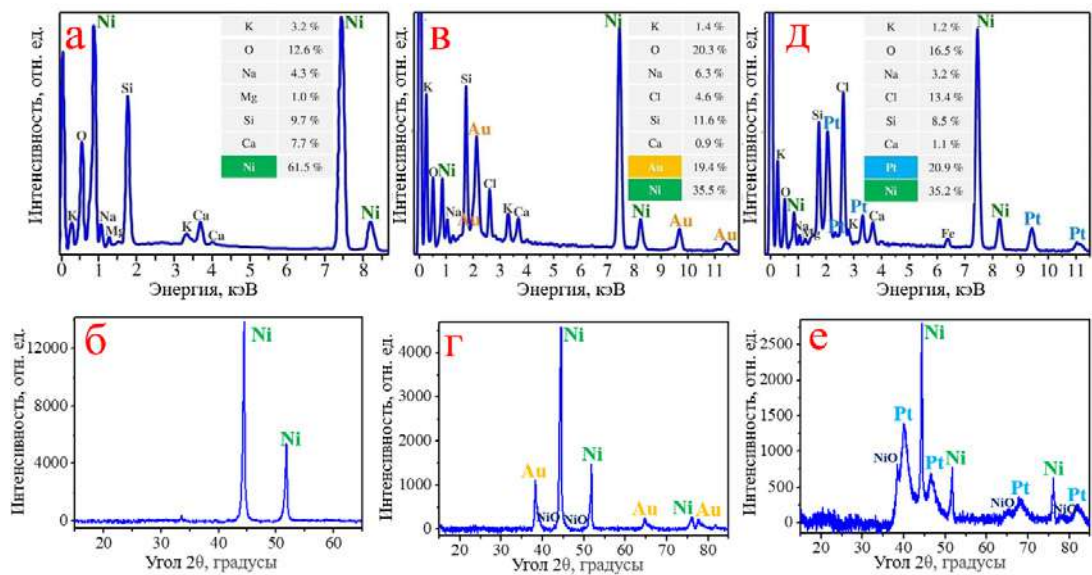


Рисунок 56 – РСМА-анализ для Ni (а), Ni-Au (в) и Ni-Pt (д) структур. Рентгенофазовый анализ структур на основе Ni (б), Ni-Au (в) и Ni-Pt (е)

В рамках данной работы можно предположить, что механизм восстановления ионов металлов из металлических комплексов схож с процессами при лазерном пиролизе металл-органических каркасных структур, при котором происходит деструкция органических лигандов с образованием активных восстановителей, в том числе газообразных водорода и СО. Эти активные соединения восстанавливают ионы металла до атомарного состояния, которые, в свою очередь, агрегируют, формируя наночастицы [220–222].

Кроме того, как было упомянуто ранее, на поверхности подложки под действием лазерного излучения также возможно образование центров, которые обладают способностью восстанавливать металлы из растворов их комплексов и солей. Проявление активности поверхностью после лазерного воздействия можно связать с модификацией запрещенной зоны диэлектрика, например, в результате изгиба зон диэлектрика под воздействием остаточных механических напряжений, возникающих после лазерной деструкции поверхностного слоя подложки [22–24].

После восстановления ионов и их агрегации с формированием зародышей на поверхности подложки, в соответствии с механизмами описанными выше, происходит изменение коэффициента поглощения в зоне воздействия лазерного пучка за счет формирования новой металлической фазы [223]. Это приводит к увеличению эффективности поглощения лазерного излучения подложкой с сформированными зародышами металла, что, в свою очередь, способствует более интенсивному восстановлению ионов металла и формированию сплошного металлического слоя на поверхности подложки в области лазерного воздействия. Важно отметить, что при модификации поверхности, когда синтез происходит на поверхности предварительно осажденной структуры, критически важно контролировать плотность мощности лазерного излучения, чтобы избежать разрушения металлического слоя в результате перегрева.

Таким образом, лазерно-индуцированный синтез (ЛИС) металлических структур на поверхности подложки представляет собой сложный и многоступенчатый процесс, который включает в себя ряд последовательных стадий, начиная с термического разложения прекурсоров, восстановления металлических ионов, образования зародышей, и заканчивая ростом металлических структур. Каждая из этих стадий обладает своими особенностями и зависит от множества параметров, включая химический состав исходных прекурсоров, типа подложки, а также условий лазерного воздействия, таких как мощность излучения, длина волны, длительность импульса и прочих. В контексте термического ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда, были представлены общие базовые соображения, применимые к широкому спектру систем. Однако, для глубокого понимания и установления точных механизмов протекания реакций требуются дополнительные исследования, которые должны учитывать специфику выбранной системы. Результаты данной работы подчеркивают важность

комплексного подхода к изучению лазерно-индуцированного синтеза металлических структур и необходимость дальнейших исследований в этой области. Будущие экспериментальные работы могут быть направлены на детальное исследование влияния параметров лазерного воздействия и химической природы системы на механизмы формирования и роста металлических структур.

Морфология полученных электродов была изучена наряду со сканирующей электронной микроскопией также методом импедансной спектроскопии, результаты которой приведены на Рисунке 57 и в Таблице 12. Все спектры адмиттанса полученных структур аппроксимируются эквивалентной электрической схемой, изображенной на Рисунке 57 г, численные значения для элементов электрической схемы представлены в Таблице 12.

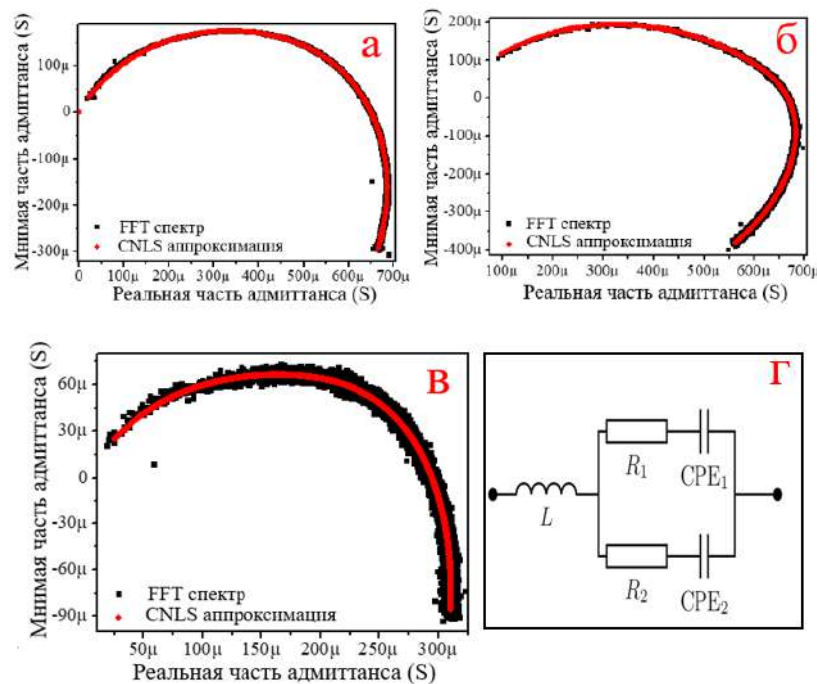


Рисунок 57 – Спектры адмиттанса (а) Ni, (б) Ni-Au и (в) Ni-Pt электродов. (г) Эквивалентная электрическая схема ($L \sim \text{fH}$ - паразитная индуктивность, вызванная временной характеристикой амперметра).

Спектры импеданса синтезированных электродов могут быть описаны с помощью дисперсии ёмкости, поскольку все параметры неидеальности α значительно отличаются от единицы (Таблица 12). В спектроскопии импеданса параметр неидеальности α относится к мере отклонения электрохимической системы от идеального поведения. Часто получаемые данные с помощью импедансной спектроскопии отклоняются от идеальных полуокружностей, что может быть вызвано в том числе морфологией электрода и его пористостью. В отличие от идеального конденсатора, импеданс которого зависит только от частоты и величины емкости, импеданс CPE

(элемент постоянной фазы) зависит от частоты в степени, которая может быть не равна единице, что позволяет описывать с помощью CPE в том числе пористость электрода.

Таблица 12 – Результаты аппроксимации для электродов Ni, Ni-Au и Ni-Pt, где ДИ - 99,9% доверительный интервал

		R_1, Ω	R_2, Ω	$W_1 (S s^{a_1})$	$W_2 (S s^{a_2})$	α_1	α_2
Ni	Значение	2370	1840	$1,31 \times 10^{-6}$	$6,1 \times 10^{-7}$	0,652	0,556
	ДИ	60	30	$5,0 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-8}$	0,005	0,08
Ni-Au	Значение	1600	9000	$6,3 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$	0,685	0,68
	ДИ	30	1000	$2,0 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-8}$	0,005	0,04
Ni-Pt	Значение	3760	6800	$9,3 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-6}$	0,5	0,588
	ДИ	60	300	$4,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$	exact	0,009

Наличие двух элементов с постоянной фазой (CPE) в эквивалентной схеме электрохимической системы указывает на ее более сложную структуру, чем та которая, может быть описана одним CPE, в рассматриваемом случае это также можно связать с пористостью электродов. Так один CPE можно связать с описанием поведения системы на макроуровне (например, общую пористость электрода), в то время как другой может отражать процессы на микроуровне (например, поры внутри пор) [224,225]. При аппроксимации данных для Ni-Pt α_1 было зафиксировано равным 0,5, так как это значение было стабильным для всех экспериментов. Полученные данные находятся в согласии с результатами СЭМ, Ni-Pt электрод имеет более низкие значения α , чем электрод на основе Ni-Au, в виду меньшего размера пор и значительно большего количества пор малого размера. Наличие двух ветвей R-CPE на эквивалентной электрической схеме с различными значениями параметра неидеальности α в спектрах проводимости электрода Ni-Pt можно объяснить наличием пор различного размера на поверхности электрода. Одинаковые значения α для электрода Ni-Au могут свидетельствовать, что для данного электрода отсутствует иерархическая структура поверхности в отличие от Ni-Pt, параметры неидеальности которого имеют различные значения. Кроме того, близкие значения α могут указывать на то, что модель с двумя ветвями (Рисунок 57 г) может быть избыточной для Ni-Au электрода. Условием для этого является выполнение соотношения $R_1/R_2 = W_2/W_1$, когда схема на Рисунке 57 г упрощается. Однако из данных аппроксимации (Таблица 12) видно, что данное условие не выполняется. В этом случае, наличие двух ветвей R-CPE для Ni-Au электрода можно связать не только со сложной морфологией поверхности электрода, но и с

отличающимися резистивными и емкостными свойствами структурных элементов электрода, что может быть продиктовано, например, их элементным составом.

Биосовместимость сенсорных материалов приобретает существенное значение при их применении в биологических системах, в том числе при инвазивном контакте. Присутствие благородных металлов в биметаллических сенсорах, в том числе золота и платины, значительно повышает биосовместимость по сравнению с монометаллическими системами [117]. В этой связи, было изучено влияние морфологии и состава никелевых структур, модифицированных золотом и платиной на цитотоксичность на примере клеточной линии HeLa. Клетки были получены из Банка клеточных культур Института цитологии Российской академии наук. Клетки высевались на поверхность синтезированных электродов и инкубировались в течение 24 часов при 37°C и концентрации CO₂ 5% в среде Игла, модифицированной по способу Дульбекко (DMEM, Dulbecco's Modified Eagle Medium) с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки и 40 мкг/мл гентамицина. Перед микроскопическим исследованием клетки HeLa обрабатывали флуоресцентным красителем (дибензоазациклооктин, DiBAC), затем клеточную среду заменяли фосфатно-солевым буфером с добавлением йодида пропидия в качестве красителя для визуализации ядер мертвых клеток. В живой клетке мембрана сохраняет целостность и функционирует как барьер для больших молекул, включая йодид пропидия. При нарушении целостности мембраны йодид пропидия связывается с ДНК, значительно увеличивает его флуоресценцию красного цвета. Изображения клеток были получены на микроскопе Leica DMB-4000 и представлены в псевдоцвете (Рисунок 58). Псевдоцветные изображения получены как суперпозиция трех фотографий: 1) сделанных в видимом свете в режиме проходящего света (серая шкала, визуализация мембраны); 2) флуоресценции DiBAC (зеленый канал); 3) флуоресценции йодида пропидия (красный канал).

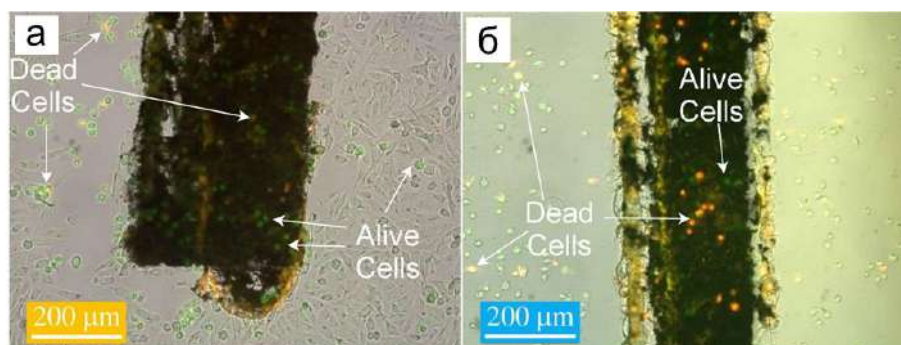


Рисунок 58 – Микроскопические фотографии электродных материалов Ni-Au (а) и Ni-Pt (б), полученные при исследовании биосовместимости

Как можно видеть из представленных данных (Рисунок 58), синтезированные Ni-Au и Ni-Pt электроды нетоксичны, так как на их поверхности в результате тестирования сохранились живые клетки. Живые клетки демонстрируют зеленую окраску, в то время как мертвые – желтую в виду появления канала красного цвета от флуоресценции йодида пропидия. Однако, электрод на основе Ni-Au имеет гораздо более высокую биосовместимость, чем электрод состава Ni-Pt, что, возможно, связано с более сложной морфологией поверхности Ni-Pt, а также составом материала, так как Pt НЧ более склонны проявлять цитотоксичный эффект по сравнению с Au НЧ [226].

3.2.2. Исследование сенсорной активности, синтезированных материалов

Сенсорная активность по отношению к D-глюкозе исследовалась методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Все указанные далее потенциалы были измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

ЦВА никелевого электрода (Рисунок 59 а) в 0,1 М NaOH фоновом электролите имеет характерные анодные и катодные пики. Электрохимическое поведение никелевого электрода в высоко щелочной среде во многом схоже с описанным ранее медным. Каталитически активными частицами, как и в случае меди, являются трехзарядные катионы, окислительно-восстановительные процессы отражены в соответствующих пиках 1 и 2 на ЦВА (Рисунок 59 а) [227,228]. Модификация поверхности никеля платиной и золотом приводит к увеличению площади под кривой ЦВА, что является косвенным показателем высокоразвитой поверхности в виду увеличения емкостной составляющей тока. На Рисунке 59 б представлены ЦВА для Ni-Pt электрода, полученные в фоновом электролите, содержащем 100 мкМ и 1000 мкМ D-глюкозы, где можно отметить постепенное увеличение тока окисления при увеличении концентрации глюкозы в растворе, что говорит о наличии сенсорной активности электрода по отношению к глюкозе. Дальнейшие исследования сенсорной активности для построения калибровочных зависимостей были проведены с помощью хроноамперометрии (Рисунок 59 в). Электроды на основе Ni и Ni-Pt демонстрируют два линейных участка калибровочной прямой (Рисунок 59 г), полученной на основе амперометрических исследований в отличие от Ni-Au электрода, который имеет только один участок линейности. В первой линейной области амперометрический ток быстро растет с увеличением концентрации глюкозы, тогда как во второй линейной области рост аналитического отклика заметно замедляется. Такое поведение коррелирует с предположением о наличии различных типов пор на иерархической поверхности Ni и Ni-Pt электродов. Снижение чувствительности при более высоких концентрациях глюкозы может быть связано с более сильной адсорбцией промежуточных продуктов и частичной блокировкой активных центров

электрода [229]. Следует отметить, что электрод Ni-Pt с наиболее развитой поверхностью проявляет самую высокую чувствительность среди всех синтезированных материалов в пределах концентрации глюкозы до 300 мкМ (Рисунок 59 г). Также все исследуемые электроды на основе никеля продемонстрировали гораздо более высокий амперометрический отклик по отношению к глюкозе, чем к добавкам потенциальных мешающих веществ, что говорит о достаточной селективности полученных систем. Кроме того, была исследована стабильность отклика синтезированных электродов во времени при хранении в комнатных условиях в течение 1 месяца (Рисунок 59 е). В качестве параметра оценки была использована относительная плотность тока I_x/I_0 , где I_x и I_0 - это плотности тока, демонстрируемые синтезированными электродами при добавлении 100 мкМ D-глюкозы, зарегистрированные на день x и день начала эксперимента, соответственно. Было обнаружено, что модификация поверхности электрода Ni драгоценными металлами значительно улучшает его стабильность, так относительная плотность тока электрода Ni-Pt сохранялась выше 85% от его исходного значения в течение 1 месяца.

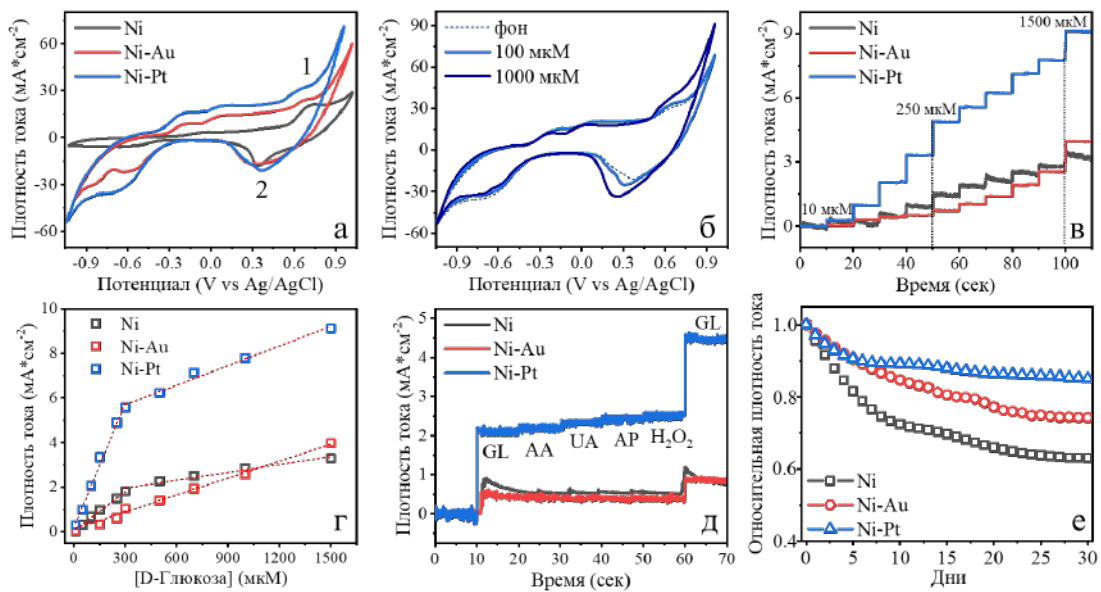
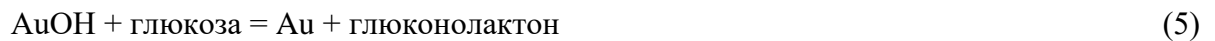


Рисунок 59 – (а) ЦВА синтезированных электродных материалов, снятые в 0,1 М NaOH. (б) ЦВА Ni-Pt электрода, полученные в фоновом растворе с добавками D-глюкозы; (в) Амперометрический отклик синтезированных электродов в присутствии различных концентраций D-глюкозы при потенциалах 0,60 В (для Ni), 0,64 В (для Ni-Au) и 0,62 В (для Ni-Pt), соответственно; (г) Калибровочные зависимости для бесферментного детектирования D-глюкозы на Ni, Ni-Au и Ni-Pt электродах; (д) Селективность синтезированных материалов при последовательном добавлении 100 мкМ D-глюкозы (GL), 30 мкМ аскорбиновой кислоты (AA), 30 мкМ мочевиной кислоты (UA), 30 мкМ 4-ацетаминофенола (AP) и 30 мкМ перекиси водорода (H_2O_2). (е) Стабильность электродов на основе Ni при определении 100 мкМ D-глюкозы

Окисление глюкозы с использованием катализаторов на основе никеля и других переходных металлов включает в себя редокс-реакции между гидроксидами металлов и их оксигидроксидами (в случае никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$) [66]. Механизм электроокисления глюкозы на поверхности никелевого электрода состоит в следующем: каталитически активный NiOOH восстанавливается до $\text{Ni}(\text{OH})_2$ за счет атома водорода, отщепленного от C_1 атома глюкозы, глюкоза в свою очередь окисляется до глюконолактона с последующим гидролизом до глюконовой кислоты. Таким образом, возможные реакции, протекающие в процессе электроокисления глюкозы в щелочных условиях на поверхности Ni электродов, модифицированных Au и Pt , могут быть представлены следующим образом [66,117,119,230]:



На Рисунке 60 проиллюстрирован возможный механизм электроокисления глюкозы на поверхности Ni-Pt с учетом представленных выше реакций.

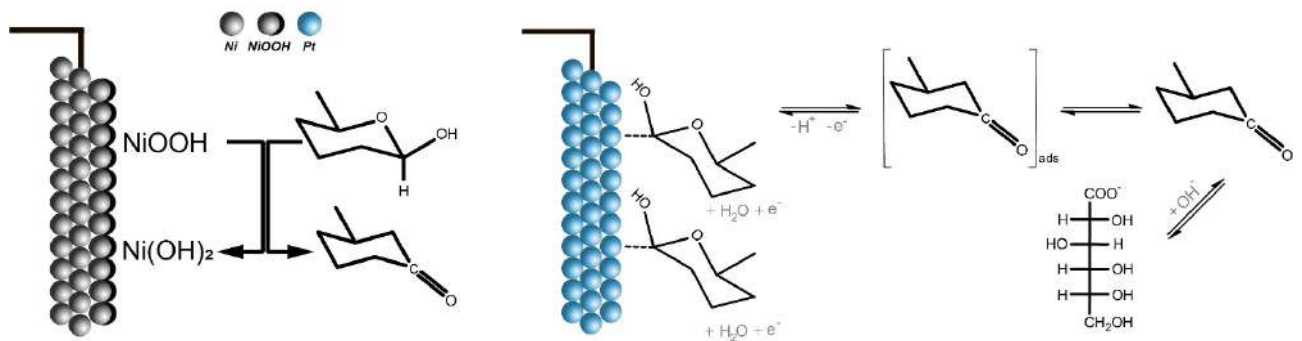


Рисунок 60 – Возможный механизм окисления глюкозы на поверхности Ni-Pt электрода

В соответствии сданными ЦВА (Рисунок 59 б), а также на основании литературных данных [117,119,231] и реакции (1)-(7), можно выделить несколько областей потенциалов. Окно потенциалов ниже $-0,10$ В с анодными пиками на $-0,21$ и $-0,19$ В для Ni-Pt и Ni-Au электродов соответственно. отвечает дегидрированию молекулы глюкозы, в котором участвует водород при гемиацетальном атоме углерода (C_1). Вторая область потенциалов расположена между $-0,10$ и

0,48 В (для Ni-Pt и Ni-Au) и между -0,20 и 0,43 В (для Ni). Анодные пики с центрами 0,09, 0,08 и -0,06 В, наблюдаемые для Ni-Pt, Ni-Au и Ni соответственно, соответствуют электроокислению хемосорбированного вещества. Здесь диссоциация воды сопровождается выделением гидроксид-анионов, которые адсорбируются на поверхности электрода, образуя каталитический гидроксидный предмонослой (уравнения (4) и (6)). Последний ускоряет электроокисление хемосорбированной глюкозы по реакциям, представленным в уравнениях (3), (5) и (7). В третьей области потенциалов анодные пики с центрами 0,62 В (для Ni-Pt), 0,64 В (для Ni-Au) и 0,60 В (для Ni) связаны с дальнейшим окислением глюкозы из раствора с образованием глюконолактона и затем глюконовой кислоты. Что касается чистого Ni электрода, то в щелочной среде никель существует в виде гидроксида в соответствии с уравнением (1), который затем вступает в окислительно-восстановительную реакцию с образованием каталитически активного оксигидроксида Ni(III) (уравнение (2)).

Аналитические характеристики синтезированных бесферментных электродов на основе никеля представлены в Таблице 13. Также, для полноты исследования в Таблице 14 перечислены параметры некоторых схожих систем, описанных в литературе. Из представленных данных можно заключить, Ni-Pt обладает рядом преимуществ перед сравниваемыми аналогами, в основном связанных с его высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения. Было установлено, что биметаллические сенсоры показывают устойчивый синергетический эффект, что приводит к повышению электрокаталитической активности за счет различных электронных эффектов, а также наличию большего числа активных центров [232,233]. Более высокая каталитическая активность Ni-Pt электрода может быть также связана с более развитой морфологией этого материала.

Таблица 13 – Аналитические характеристики исследованных в разделе 3.2 электродов

Материал	Линейный диапазон (мкМ)	Предел обнаружения* (мкМ)	Чувствительность (мкА мМ ⁻¹ см ⁻²)
Ni	10–300 и 300–1500	0,09	5953 и 1180
Ni-Au	10–1500	0,12	2542
Ni-Pt	10–300 и 300–1500	0,14	18570 и 2929

*Предел обнаружения = $3\sigma/t$, где σ – стандартное отклонение от линейности, а t – наклон калибровочной кривой.

Таблица 14 – Аналитические характеристики сенсоров D-глюкозы на основе никеля, описанные в литературе

Материал	Линейный диапазон (мкМ)	Предел обнаружения (мкМ)	Чувствительность (мкА мМ ⁻¹ см ⁻²)	Ист.
Ni nanowire arrays	0,5–7000	0,1	1043	[234]
Ni nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes	1–1000	0,5	1438	[235]
Ni nanoparticles/porous carbon	15–6450	4,8	207,3	[236]
Au/Ni multilayer nanowire array	0,25–2000, 2000–5500	0,1	3372, 1906	[237]
AuNi nanodendrite arrays	5–15000	3	3727,7	[238]
PtNi alloy nanocatalysts on carbon	2–420	1	1795,1	[239]
Pt-Ni nanoclusters	0–15000	0,3	940	[240]
PtNi nanoparticle-graphene nanocomposites	0–35000	10	20,42	[241]

В данном разделе диссертации был рассмотрен процесс ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда. Основное преимущество данного подхода заключается в возможности непосредственного восстановления металлических ионов из раствора прекурсора под действием лазерного излучения. Можно предположить, что механизм восстановления ионов металлов из металлических комплексов при ЛИС схож с процессами, происходящими при лазерном пиролизе металл-органических каркасных структур, где ключевую роль играет деструкция органических лигандов с образованием активных восстановителей. Однако, в виду того что рассматриваемые процессы протекают на границе раздела подложка – реакционная среда, важную роль также играет образование дефектов на поверхности подложки в результате лазерного воздействия. Дефектные состояния также могут участвовать в восстановлении ионов металла и формировании зародышей металлической фазы. Так как данный подход основан на термической инициации реакции, он позволяет синтезировать широкий спектр материалов с использованием простых коммерчески доступных прекурсоров и одного лазерного источника с фиксированной длиной волны. При этом, возможность пространственно-селективной модификации электродных материалов открывает широкие возможности для создания полиметаллических систем с усиленными сенсорными свойствами. Было показано, что модификация никелевых электродов наноструктурами на основе благородных металлов (золота

и платины) приводит к значительному увеличению сенсорной активности отношению к D-глюкозе.

В ходе проведенного исследования были

- Исследованы процессы лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда в результате чего разработаны методики синтеза электродов на основе Ni, а также проведена их лазерно-индуцированная модификация наночастицами Au и Pt. Показано, что Ni-Pt электроды имеют иерархическую структуру, в то время как поверхность электрода Ni-Au не имеет явного разделения между размерами пор.
- Исследована биосовместимость и электрохимические свойства синтезированных электродов. Было показано, что электроды на основе Ni-Au с менее развитой поверхностью Ni-Au имеют более высокую клеточную адгезию, чем Ni-Pt. В свою очередь, для сенсорной активности наблюдалась противоположная тенденция. Ni-Pt электрод продемонстрировал лучшие сенсорные характеристики среди обсуждаемых в данном разделе материалов, диапазон линейности зависимости ток-концентрация D-глюкозы составил 10-300 и 300-1500 мкМ, а чувствительность, в свою очередь, 18 570 и 2929 мкА*мм⁻¹*см⁻².

Глава основана на данных и графических материалах, представленных следующей публикации [170]:

Khairullina, Evgeniia M; Tumkin, Ilya I; Stupin, Daniil D; Smikhovskaia, Alexandra V; Mereshchenko, Andrey S; Lihachev, Alexey I; Vasin, Andrey V; Ryazantsev, Mikhail N; Panov, Maxim S;

Laser-assisted surface modification of Ni microstructures with Au and Pt toward cell biocompatibility and high enzyme-free glucose sensing,

ACS omega, 6 ,28 ,18099-18109, 2021, DOI 10.1021/acsomega.1c01880

3.3. Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда

3.3.1. Лазерно-индуцированный синтез электродов на основе никеля и меди

В заключительной части экспериментального исследования процессов лазерно-индуцированного синтеза металлических структур особое внимание уделяется изучению ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда. Эта тема является продолжением

изучения взаимодействия лазерного излучения с различными реакционными средами, рассмотренными в предыдущих главах 3.1 и 3.2. При ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда формирование металлических структур происходит непосредственно под воздействием лазерного излучения, аналогично жидкой среде. Однако, химические процессы, лежащие в основе этого явления, имеют существенные отличия, обусловленные использованием оксидных наночастиц металлов в качестве прекурсоров. Кроме того, пленка прекурсора может снижать термическое воздействие лазерного излучения на границе подложка – твердая реакционная среда, что может усложнять модификацию поверхности подложки для достижения высокой адгезии с синтезируемым материалом. В этой связи, важной частью работы является тщательная оптимизация параметров лазерного излучения, таких как плотность мощности и скорость сканирования, а также исследование возможных путей улучшения адгезии синтезируемых материалов к подложке.

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда проводился с использованием оксидных наночастиц в качестве прекурсора. Данный подход основан на локальном взаимодействии лазерного излучения и пленки оксидных наночастиц, ограниченном областью фокального пятна, что приводит к их полному или частичному восстановлению и формированию наноструктурированных электродных материалов на поверхности подложки. Целевыми материалами, как и в рассмотренных ранее случаях, были структуры на основе Ni и Cu, следовательно, в качестве основы для прекурсора использовались соответствующие коммерчески доступные наночастицы оксидов вышеупомянутых металлов. Для получения электродов с требуемыми функциональными свойствами, среди которых в том числе электрическая проводимость, высокая адгезия и развитая поверхность, требуется тонкая настройка параметров лазерно-индуцированного синтеза как относительно параметров лазерного воздействия (мощность, скорость сканирования) и подготовки поверхности, так состава прекурсора.

Был определен оптимальный состав прекурсора для лазерно-индуцированного синтеза электродов на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, который представлен в Таблице 15. Определяющими параметрами были вязкость и концентрация наночастиц, которые позволяют получать равномерные пленки прекурсора на поверхности подложек методом спинкоатинга.

Таблица 15 – Состав прекурсора для лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда

Компонент	CuO / NiO НЧ	ПВП*	ЭГ**
Масса, г	3 / 1,5	0,65	1,35

* поливинилпирролидон, ** этиленгликоль

На примере стеклокерамической подложки было показано, что основными параметрами, которые определяют состав и морфологию материалов при лазерно-индуцированном синтезе на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, являются плотность мощности лазерного излучения (P), скорость сканирования (v) и расстояния между линиями сканирования (h). Диапазоны варьирования данных параметров представлены в Таблице 16. Границы диапазонов были выбраны с учетом предыдущих исследований процесса лазерно-индуцированного восстановления наночастиц оксида меди [104]. Таким образом, варьируя эти параметры v и h , можно эффективно управлять свойствами электродных материалов и создавать системы с различными функциональными свойствами. Так как данная работа направлена на синтез электрохимически активных материалов и изучение их свойств, то определяющими параметрами были развитая морфология и отсутствие разрывов для формирования проводящей структуры. Исходя из данных требований проводилась оптимизация параметров v и h .

Таблица 16 – Параметры лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – воздух

Подложка	Скорость (v), мм/с	Расстояние между линиями (h), мкм	Плотность мощности (P), кВт/см ²
Стеклокерамика	1–10	5–10	45–57

На основании данных сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 61) можно заключить, что увеличение расстояния между линиями и скорости сканирования подложки при фиксированной плотности мощности 57 кВт/см² приводит к недостаточному тепловому воздействию на твердый прекурсор, что обуславливает образование неоднородных структур с многочисленными дефектами без электрической проводимости. С другой стороны, слишком низкая скорость сканирования способствует формированию структур с неразвитой морфологией за счет более полного сплавления исходных частиц прекурсора под действием лазерного излучения, что приводит к уменьшению площади поверхности и доступных активных электрокаталитических центров. Таким образом, наиболее оптимальными параметрами являются $h=5$ мкм и $v=5$ мм/с при $P = 57$ кВт/см².

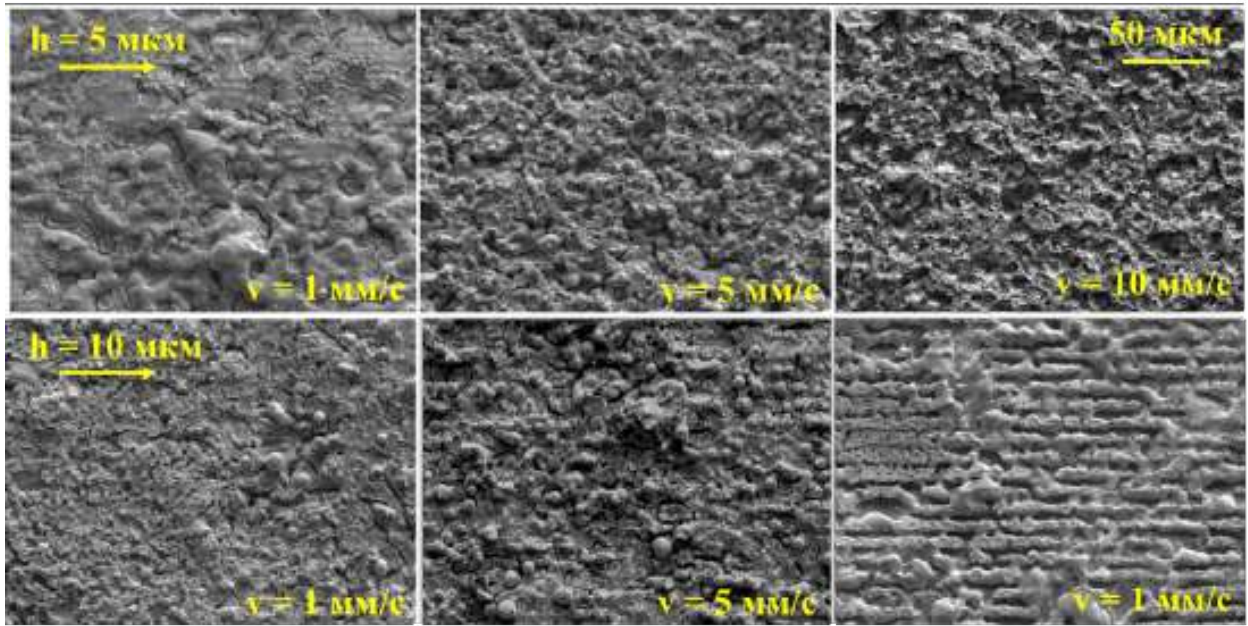


Рисунок 61 – СЭМ-изображения структур на поверхности стеклокерамики при различной скорости сканирования и расстояниями между линиями (соответствующие h и v указаны на изображении)

Кроме того, было показано, что снижение плотности мощности излучения до 45 кВт/см^2 приводит к ухудшению морфологии образцов, в том числе к формированию видимых разрывов из-за неполного сплавления частиц и вымывания последних после синтеза (Рисунок 62). Таким образом, детальный анализ СЭМ-изображений показал, что наиболее оптимальными условиями для получения структур являются следующие: плотность мощности ЛИС 57 кВт/см^2 , скорость сканирования 5 мм/с , расстояние между линиями 5 мкм . Полученные материалы обладают развитой высокопористой поверхностью. Рентгенофазовый анализ показал (Рисунок 62 в), что структуры, синтезированные при оптимальных условиях, содержат металлическую медь и оксидную фазу, которая может являться продуктом неполного восстановления исходных частиц, а также в том числе образовываться в результате повторного их окисления в виду проведения процесса на воздухе. Данные о составе материалов, полученные с помощью рентгеновской дифракции находятся в согласии с рентгеноспектральным микроанализом (Рисунок 62 а, б). На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что процесс ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда способствует формированию композитных структур, основанных на меди и ее оксидах, которые демонстрируют металлическую проводимость. Учитывая механизм окисления глюкозы, описанный в разделе 1.4, оксид меди также проявляет высокую электрокаталитическую активность в отношении данного анализита, что

говорит о перспективности дальнейшего применения полученных материалов в качестве рабочих электродов для бесферментных сенсоров.

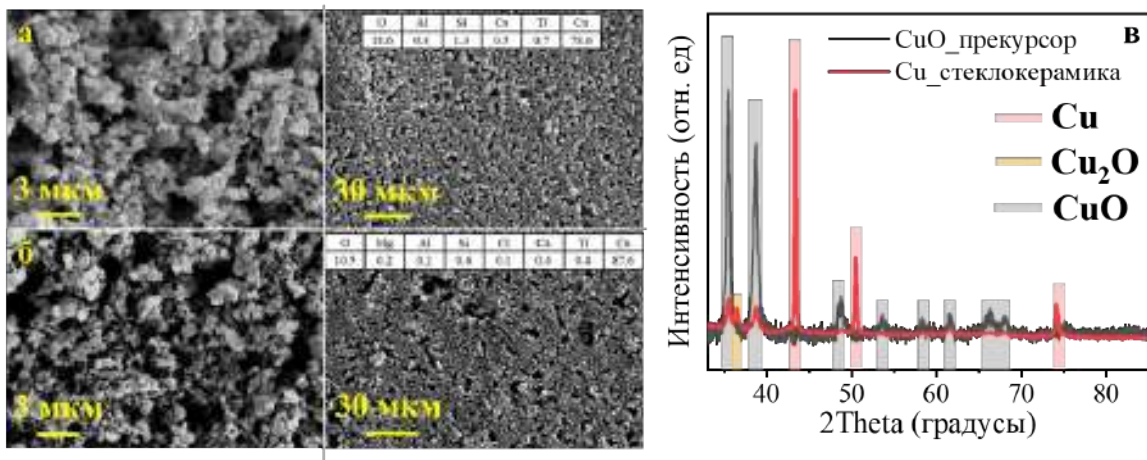


Рисунок 62 – СЭМ-изображения и результаты рентгеноспектрального микроанализа (правый верхний угол на каждой панели) Cu-Cu_xO_y структур при плотности мощности (а) 57 кВт/см² и (б) 45 кВт/см²; (в) дифрактограммы Cu-Cu_xO_y структур и исходной пленки прекурсора

Аналогичные исследования были проведены при использовании наночастиц оксида никеля в качестве прекурсора. Анализ электронных микрофотографий никелевых структур на поверхности стеклокерамики показал, что наиболее однородный слой металла получается также плотности мощности лазерного излучения равной 57 кВт/см² (Рисунок 63). Элементный анализ показал, что основным компонентом структур является никель, остальные элементы относятся к стеклокерамической подложке. Рентгенофазовый анализ показал формирование фазы металлического никеля с незначительными примесями оксида, как и в случае меди (Рисунок 63 д).

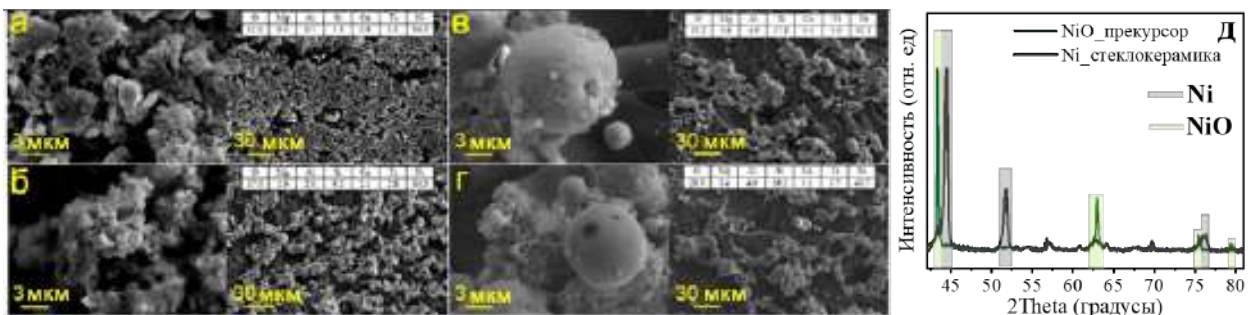


Рисунок 63 – СЭМ-изображения и результаты РСМА-анализа (правый верхний угол на каждой панели) Ni-NiO структур при плотности мощности лазерного излучения (кВт/см²) и скорости сканирования (мм/с): (а) 57 и 5; (б) 45 и 5; (в) 57 и 10; (г) 45 и 10; (д) дифрактограммы Ni-NiO структур и исходной пленки чернил

Кроме того, были оптимизированы параметры лазерно-индуцированного синтеза электродов на поверхности гибких полимеров ПЭТ, ПЭН, ПИ. Оптимальная скорость сканирования и расстояние между линиями, как и в случае стеклокерамики, составляли 5 мкм и 5 мм/с соответственно. Результаты исследования материалов с помощью СЭМ позволяют заключить, что образцы имеют высокоразвитую наноструктурированную поверхность, сформированную сплавленными наночастицами (Рисунок 64). Рентгенофазовый состав показал, что основной фазой материала является металлическая медь, присутствие рефлексов, отвечающих оксидным компонентам можно объяснить неполным восстановлением исходных частиц и окислением поверхности после синтеза. В результате проведенных исследований на поверхности различных подложек была выявлена тенденция к уменьшению плотности мощности лазерного излучения, необходимой восстановления и сплавления исходных НЧ для получения проводящих непрерывных структур. Данный эффект можно объяснить более низкой теплопроводностью полимерных материалов по сравнению с стеклокерамикой (Таблица 17) [176].

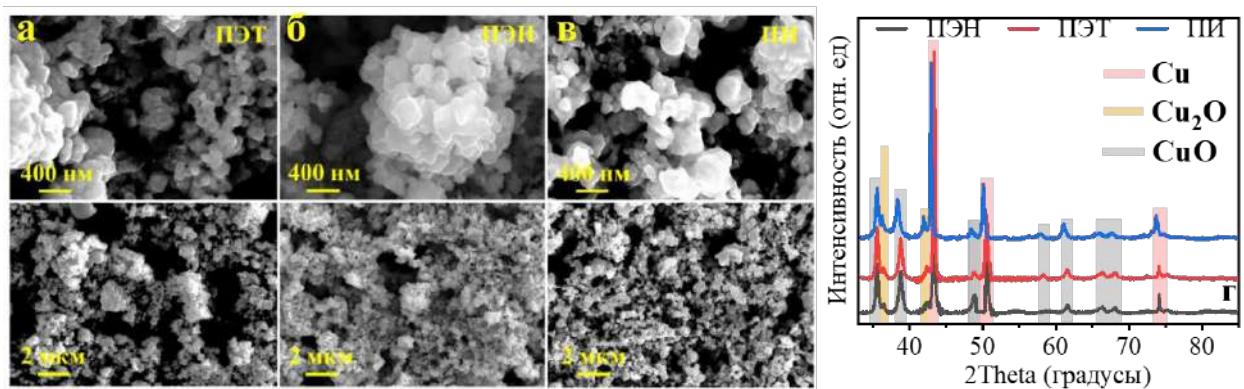


Рисунок 64 – СЭМ-изображения на поверхности (а) ПЭТ, (б) ПЭН, (в) ПИ и (г) дифрактограммы Cu-Cu_xO_y структур

Таблица 17 – Условия лазерного воздействия при лазерно-индуцированном синтезе на границе раздела подложка – твердая реакционная среда на различных поверхностях

Подложка	ПЭТ	ПЭН	ПИ	Стеклокерамика
Плотность мощности ЛИ, кВт/см ²	35	38	40	57

Рассмотренная система на основе этиленгликоля в качестве восстановителя и поливинилпирролидона (ПВП) в качестве стабилизатора является широко исследуемым прекурсором для ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда. В настоящее

время исследование механизма реакции восстановления еще продолжается, наиболее вероятным механизмом можно считать следующий [242]:



В процессе дегидратации этиленгликоля образуется ацетальдегид, который может восстанавливать наночастицы оксида меди до наночастиц меди.

Благодаря высокой гибкости процесса лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда с учетом оптимизированных параметров, открывается возможность для получения структур любой заданной геометрии. Такие структуры могут быть использованы в качестве рабочих электродов бесферментных сенсорных платформ (Рисунок 65 а), а также в перспективе возможно создание печатных электродов, где все функциональные электроды выполнены с помощью ЛИС (Рисунок 65 б). Такого рода системы позволяют проводить экспрессный анализ в малых объемах. Предложенный в исследовании подход демонстрирует значительные преимущества в сравнении с традиционно используемыми в научной и промышленной практике печатными электродами, особенно в части гибкости и адаптивности к изменениям аналитических задач. Преимущества предложенного подхода особенно важны при разработке портативных аналитических устройств, где требуется возможность быстрого изменения параметров электродов без значительных временных и финансовых затрат.



Рисунок 65 – Фотографии (а) Ni-NiO и (б) Cu-Cu_xO_y электродов, изготовленных на поверхности полиимида (черный фон соответствует области, не подвергшейся воздействию лазерного излучения до процедуры удаления необлученных чернил).

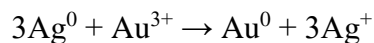
3.3.2. Модификация электродов

Коллоидный синтез наночастиц позволяет синтезировать металлические частицы с высокой степенью контроля над их размером и формой [243]. Такой контроль достигается за счет

тщательного подбора условий синтеза, включая концентрацию реагентов, температуру, время реакции и выбор стабилизирующих агентов. Данный подход представляет собой мощный инструмент, который позволяет создавать новые наноматериалы с уникальными свойствами для широкого спектра приложений, в том числе для высокоэффективных бесферментных сенсоров. Наночастицы сложной морфологии, в том числе наноклетки [244,245], обладают высокоразвитой поверхностью и еще большим относительным содержанием поверхностных атомов, чем традиционные кубические или сферические частицы. Благодаря такой форме открывается доступ для молекул аналита к горячим точкам частиц, что может привести к усилению сенсорных свойств по отношению к целевому аналиту [246].

Таким образом, модификация электродов наночастицами, полученными с помощью коллоидного синтеза, может существенно увеличить площадь поверхности рабочего электрода. Данный подход интенсивно исследуется как способ модификации стандартного стеклоуглеродного электрода [117]. Однако литературные данные относительно электродов, полученных с помощью лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда весьма ограничены. Кроме того, принимая во внимание спектр комбинаций электрод-модификатор, которые могут быть получены на основе ЛИС и коллоидного синтеза, открывается глубочайшее поле для исследований. В данной работе была разработана методика синтеза золотых наночастиц со структурой ядро-клетка, которые представляют собой полые НЧ с ядром внутри и перфорированными каркасообразными стенками. Методика была разработана на основе масштабируемого коллоидного синтеза с использованием катионных поверхностно-активных веществ для стабилизации системы [247], данный подход по сравнению с полиольным методом [248] позволяет избежать использования высоких температур и трудноудаляемого полидентатного стабилизатора поливинилпирролидона, который может блокировать часть активных центров. Контроль формы ядра наноструктуры был обеспечен путем регулирования кинетики реакции и использования анионов, способствующих образованию определенных кристаллографических граней [249]. В частности, октаэдрические ядра Au были синтезированы с в присутствии бромид-ионов, которые способствуют формированию кристаллографических граней {111} при условии использования достаточно низкой концентрации реагентов и комнатной температуры для обеспечения медленной кинетики роста [250]. Последующий рост оболочки из Ag приводит к образованию кубических нанокристаллов Au@Ag с центрированным октаэдрическим ядром с вершинами, ориентированными к центру каждой грани внешнего куба (Рисунок 66 а, б), что обеспечивается наличием хлорид ионов, способствующих формированию {100} граней Ag [251]. Для создания внешней оболочки Au, сначала было проведено восстановление золота из HAuCl_4 (Рисунок 66 в,

г) за счет частичного растворения серебра ввиду разности электрохимических потенциалов данных металлов и их ионов согласно уравнению:



Наконец, оставшееся Ag было удалено из структуры путем травления перекисью водорода, что привело к формированию каркасноподобных Au наночастиц со структурой ядро-оболочка (Рисунок 66 д, е). При этом наблюдается формирование центрально выровненного октаэдрического ядра связанного с одной стенкой оболочки, анализ более 1000 частиц показал 80% преобладание каркасов с центрированным ядром, в то время как лишь 20% каркасов формируются с угловым ядром, то есть ядром, связанным с двумя стенками. Такое распределение было достигнуто путем тщательного подбора размеров Au октаэдрического ядра и куба Ag таким образом, чтобы расстояние между поверхностью куба и вершинами ядра октаэдра составляло 5 ± 1 нм, а также путем контроля количества осажденного Au.

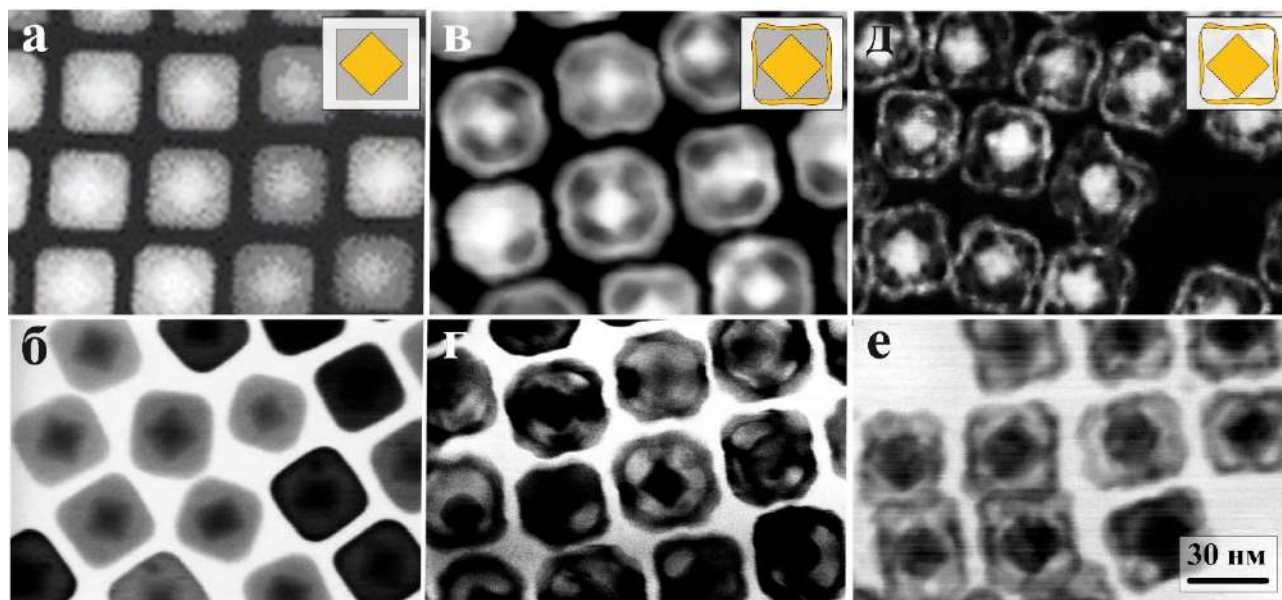


Рисунок 66 – ТЭМ изображения нанокубов Ag с октаэдрическими ядрами Au в (а) темном и (б) светлом поле; ТЭМ изображения наночастиц ядро-оболочка-ядро в (в) темном и (г) светлом поле; ТЭМ изображения финальных Au наночастиц ядро-клетка в (д) темном и (е) светлом поле

СЭМ-изображение и графическая 3D модель наночастиц представлены на Рисунках 67 а-в. Финальные наночастицы имеют общий размер 30 ± 2 нм с толщиной стенки $3,5 \pm 0,4$ нм и размером ядра 16 ± 2 нм (Рисунок 67 г-е).

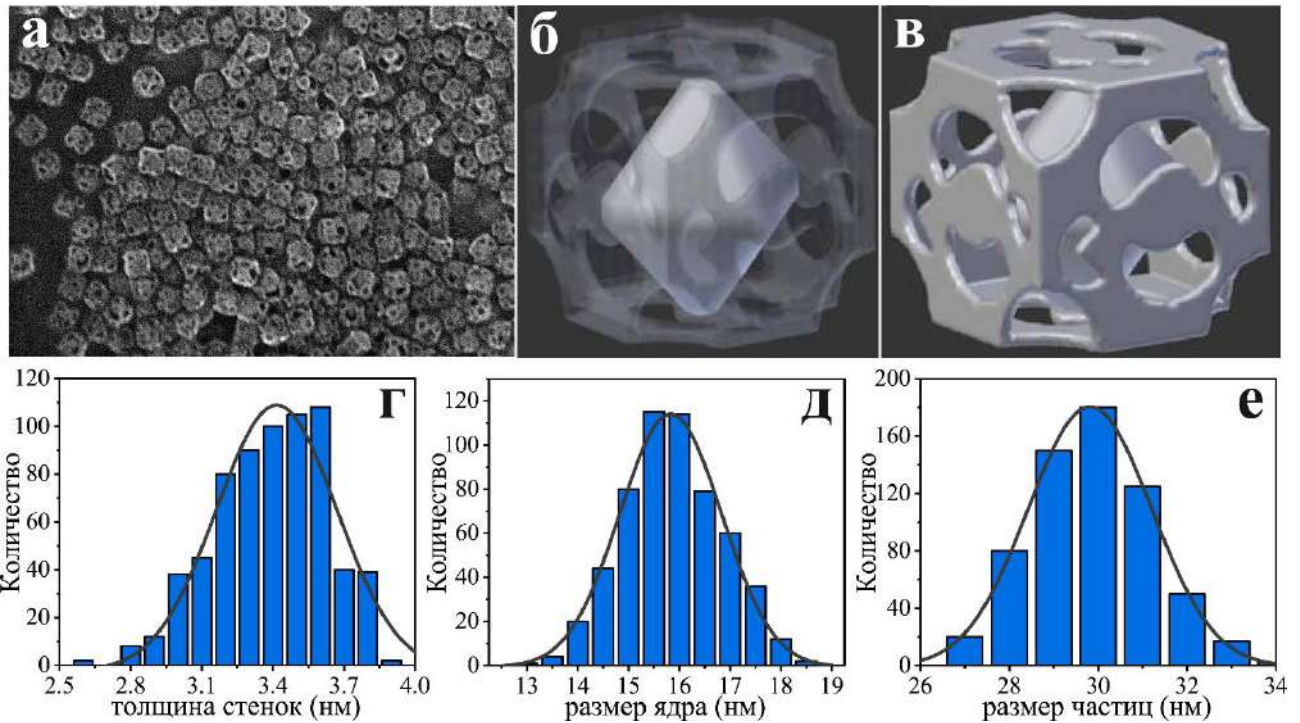


Рисунок 67 – (а) СЭМ-изображение и (б,в) графическая модель наночастиц; распределения элементов структуры по размерам (г) толщина стенок, (д) ядро, (е) общий размер частиц

Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц на каждом этапе синтеза представлены на Рисунке 68. Октаэдрические Au наночастицы демонстрируют характерный пик на 530 нм, после формирования кубической оболочки Ag пик поглощения смещается в синюю область (430 нм) и появляются дополнительные плечи при 350 и 384 нм, что свидетельствует о формировании серебряной оболочки [252]. При последующем осаждении золотых внешних стенок клетки при одновременном частичном растворении серебра спектр поглощения расширяется, что объясняется влиянием Au, присутствующего на внешней поверхности полученной структуры. После полного растворения Ag в перекиси водорода и образования окончательной структуры Au ядро-клетка, спектр поглощения показал два пика с максимумами при 547 нм и 824 нм. Широкий спектр поглощения предложенных частиц открывает перспективы для их использования в фотоэлектрокаталитических процессах, где дополнительное световое воздействие используется для повышения каталитической активности частиц в целевом процессе [253].

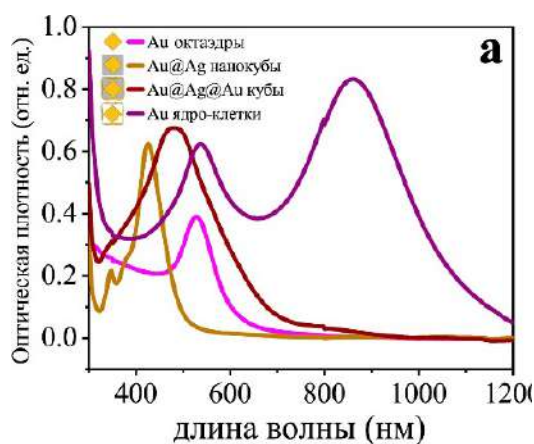


Рисунок 68 – Спектры поглощения наночастиц ядро-клетка и структур, полученных на различных стадиях синтеза

Для получения биметаллических материалов и усиления сенсорных свойств материалов, полученных с помощью лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда была произведена их модификация наночастицами золота сложной морфологии. Модификация $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y$ электродов производилась методом дробкастинга, для иммобилизации НЧ на поверхности электрода в коллоидный раствор золотых НЧ добавлялся водно-спиртовой раствор Нафiona (Рисунок 69). Данный подход не позволяет получить идеального равномерного покрытия, так как происходит агломерация частиц на краях капли при ее высыхании, однако было показано, что при использовании фиксированной концентрации частиц (контроль которой осуществляется с помощью оптической спектроскопии) возможно получать покрытие с воспроизводимой средней плотностью частиц (Рисунок 70).

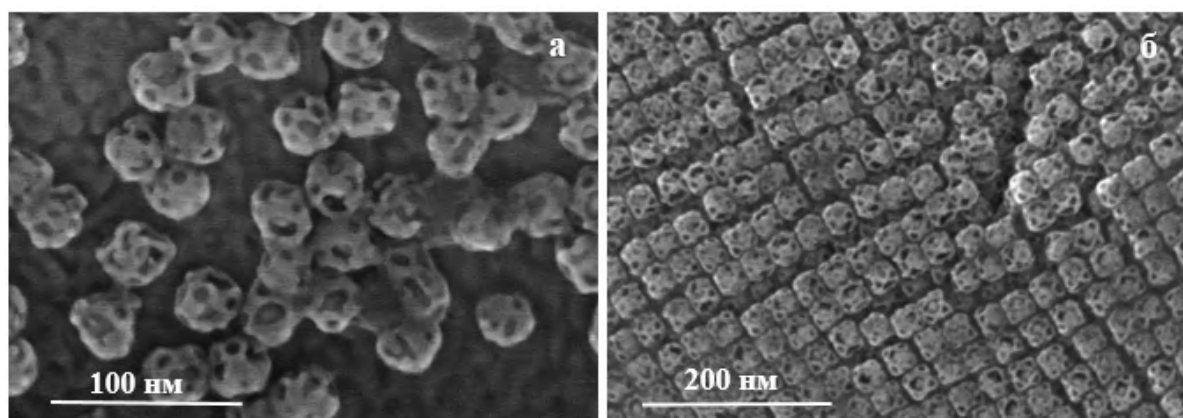


Рисунок 69 – СЭМ-изображения Au НЧ иммобилизованных на поверхности $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y$ электрода, полученного ЛИС (а) центр электрода, (б) край электрода

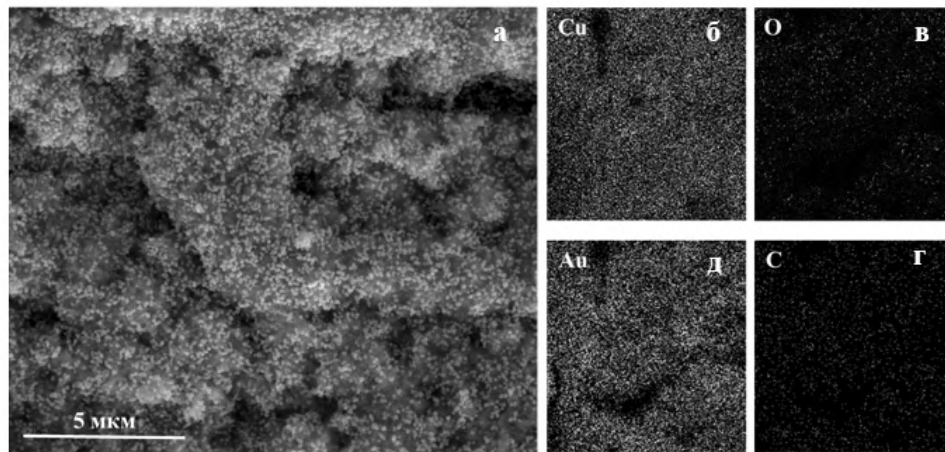


Рисунок 70 – СЭМ-изображение и элементное картирование модифицированного электрода: (а) область картирования, (б) - (д) распределение соответствующих элементов по площади электрода

3.3.3. Исследование сенсорной активности синтезированных материалов

Исследование электрохимической активности по отношению к D-глюкозе проводилось в щелочном растворе (0,1 М NaOH). Электроды, синтезированные на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, в результате многократного измерения циклических вольтамперограмм в данных условиях показали низкую адгезию к поверхности всех исследуемых материалов подложек. Как видно из представленных ЦВА (Рисунок 71) на примере подложки ПЭН, при повторном измерении ЦВА не наблюдается воспроизводимости сигнала, заметно снижается площадь под кривой в следствие эксфолиации электрода (фото на вставке Рисунка 71). Для усиления адгезии электрода к поверхности подложки было предложено использовать полимеры перфторсульфоновой кислоты (ПФСК), которая широко используется при модификации электродов наночастицами различной природы для их иммобилизации на поверхности электрода [254,255]. В данной работе был использован самый распространенный коммерческий вариант, выпускаемый под торговой маркой Нафион (Nafion™) в форме водно-спиртовой смеси. Кроме иммобилизации наноструктур на поверхности электрода, использование Нафиона в электрохимических сенсорах глюкозы может способствовать увеличению селективности анализа. Пленка Нафиона формирует мембрану, которая позволяет задерживать анионные примеси. Нафион представляет собой отрицательно заряженные полимерные единицы и каналы между ними. Такая структурная организация позволяет электролиту и нейтрально заряженной глюкозе проникать через мембрану, обеспечивая возможность электрохимического обнаружения, при этом задерживая отрицательно заряженные мешающие примеси [256,257]. 10 мкл водно-спиртового раствора (0,05 масс. % Нафиона) наносилось на поверхность электрода площадью 0,1 см² методом дробкастинга, затем электрод высушивали на воздухе при комнатной

температуре. Сравнение 2, 5 и 10 циклов ЦВА синтезированного $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y$ электрода на поверхности ПЭН и электрода, покрытого Нафионом (Рисунок 71 а), позволило заключить, что покрытие полимерным составом предотвращает деструкцию электрода при электрохимических измерениях, что позволяет получать стабильный и воспроизводимый сигнал. Аналогичный результат также был получен при хроноамперометрических исследованиях, в том числе при добавлении аналита (Рисунок 71 б). Далее все электроды, синтезированные с помощью ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда перед проведением электрохимических исследований покрывались полимерным составом Нафион по описанной выше методике.

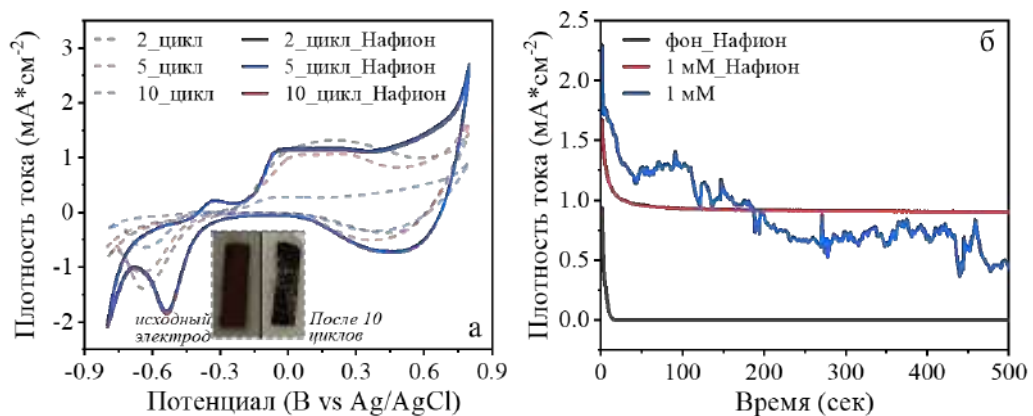


Рисунок 71 – (а) ЦВА $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y$ -ПЭН электрода в 0,1М NaOH: 2, 5 и 10 цикл непосредственно после ЛИС (пунктирные линии) и покрытого Нафионом (сплошные линии), на вставке: фотографии электрода до измерений и после 10 цикла; (б) амперограммы $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y$ электродов в 0,1 М NaOH

Исследование электрохимической активности электродов, синтезированных с помощью ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, где в качестве подложки использовалась стеклокерамика представлено ниже. Сенсорная активность по отношению к D-глюкозе и пероксиду водорода исследовалась методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Все указанные далее потенциалы были измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. На Рисунках 72 а, д изображены циклические вольтамперограммы $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y$ и Ni-NiO электродов, измеренные в фоновом электролите и в растворах, содержащих 1 мМ D-глюкозы. ЦВА для электрода на основе меди на поверхности стеклокерамики имеет широкий пик в диапазоне потенциалов от 0,35 до 0,65 В, соответствующий анодному окислению глюкозы (Рисунок 72 а). В свою очередь, электроокисление глюкозы на никелевом электроде происходит в области потенциалов 0,45-0,7 В, который смещается в сторону больших потенциалов с увеличением концентрации аналита (Рисунок 72 д). В качестве аналитического метода была использована хроноамперометрия (Рисунок 72 в, ж), по данным

которой были определены линейный диапазон обнаружения глюкозы, предел обнаружения, селективность и чувствительность для каждого электрода. Рисунок 72 в, ж иллюстрируют амперометрический отклик на последовательные добавления D-глюкозы к 0,1 М NaOH при потенциалах 0,51 В для меди и 0,6 В для никеля. На рисунке 72 б и е показаны линейные зависимости аналитического сигнала от концентрации D-глюкозы для каждого материала. Согласно этим данным, линейный диапазон для бесферментного определения глюкозы находится в диапазоне 0,003 и 3 мМ для Cu, тогда как для Ni линейный диапазон - 0,01 и 3 мМ. Чувствительность анализа оценивали путем расчета наклонов линейных кривых, показанных на Рисунках 72 б и е. В результате рассчитанные значения чувствительности для Cu и Ni составляют 1110 и 2080 мкА·мМ⁻¹·см⁻² соответственно. Достаточно высокие значения чувствительности можно объяснить непосредственным контактом электрокаталитически активной поверхности электрода с объемной частью электрода, поскольку они представляют собой единую структуру в отличие от электродов, нанесенных на токопроводящую подложку методом дробкастинга или другими аналогичными методами, что может приводить к снижению электропроводности системы в виду не полного контакта модификатора с поверхностью электрода.

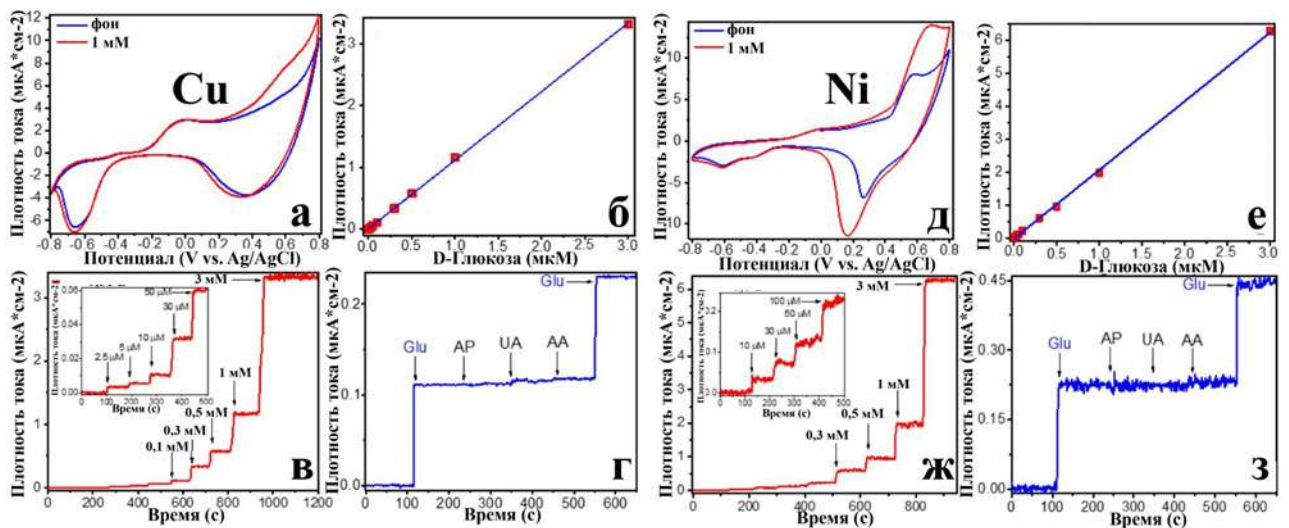


Рисунок 72 – ЦВА (а) Cu-Cu_xO_y и (д) Ni-NiO электродов; амперограмма, полученная в 0,1 М NaOH с различной концентрацией D-глюкозы для (в) Cu-Cu_xO_y и (д) Ni-NiO электрода; линейная зависимость измеренного тока от концентрации D-глюкозы (б) для Cu-Cu_xO_y и (е) Ni-NiO электродов; (г), (з) амперометрический отклик на последовательное добавление 100 мкМ D-глюкозы (Glu), 20 мкМ 4-ацетаминофенола (AP), 20 мкМ мочевиной кислоты (UA), 20 мкМ аскорбиновой кислоты (AA)

Селективность изготовленных материалов в отношении определения глюкозы была исследована в присутствии таких мешающих агентов, как парацетамол (AP), аскорбиновая

кислота (AA) и мочевая кислота (UA) (Рисунок 72 г, з). Показано, что синтезируемые материалы обладают достаточной селективностью по отношению к глюкозе, демонстрируя гораздо более значительный аналитический отклик на D-глюкозу, чем на другие аналиты.

Кроме того, были исследованы долгосрочная стабильность и воспроизводимость анализа для электродов, синтезированных на поверхности стеклокерамики. Электроды показали высокую стабильность в течение 10 дней, сохраняя приблизительно 92–95% своей первоначальной сенсорной активности в отношении бесферментного обнаружения глюкозы на основе исследования 5ти электродов. Также Cu-Cu_xO_y и Ni-NiO электроды продемонстрировали приемлемую воспроизводимость анализа, значения относительного стандартного отклонения аналитического отклика на 1 мМ D-глюкозы при 5 измерениях находились в диапазоне 5–8%.

Также используя вышеописанную методологию, были исследованы сенсорные свойства Cu-Cu_xO_y структур на поверхности полимерных материалов, таких как ПЭТ, ПЭН, ПИ (Рисунок 73). Наибольшую чувствительность по отношению к глюкозе показал электрод на поверхности ПИ, при этом все материалы показывают достаточную селективность и широкий диапазон линейности зависимости тока от концентрации аналита.

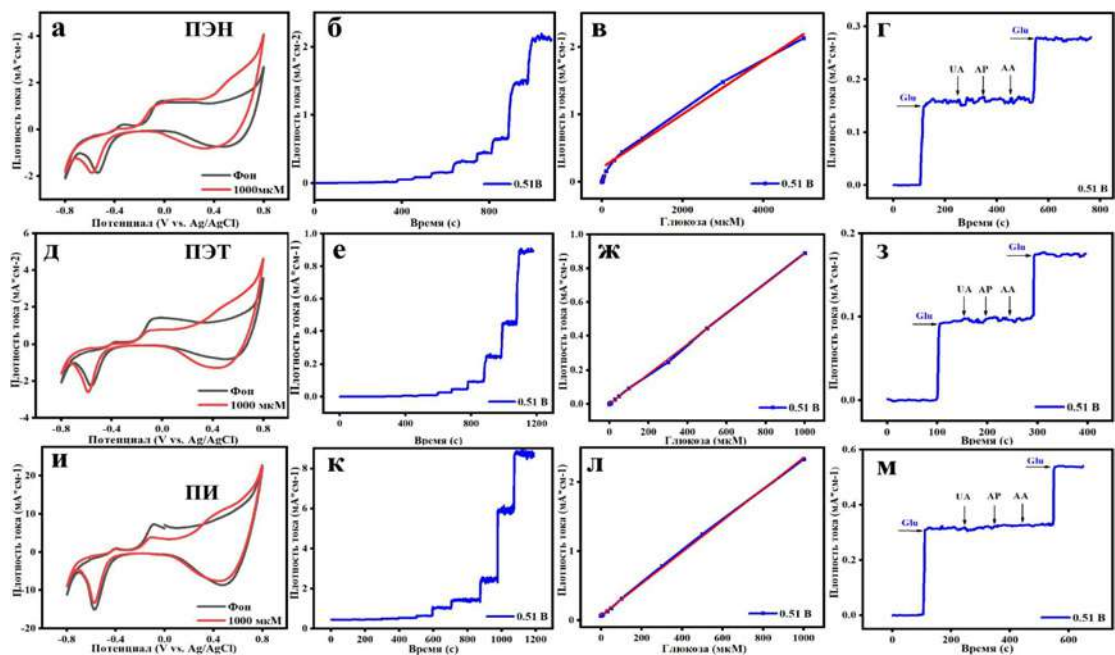


Рисунок 73 – Исследование электрохимических свойств свойства Cu-Cu_xO_y структур, полученных на поверхности ПЭН (верхний ряд), ПЭТ (средний ряд) и ПИ (нижний ряд). ЦВА (а, д, и), амперограммы, полученные в 0,1 М NaOH с различной концентрацией D-глюкозы (б, е, к), линейная зависимость измеренного тока от концентрации D-глюкозы (в, ж, л) и амперометрический отклик на последовательное добавление 100 мкМ D-глюкозы (Glu), 20 мкМ 4-ацетамидофенола (AP), 20 мкМ мочевой кислоты (UA), 20 мкМ аскорбиновой кислоты (AA) в 0,1 М NaOH (г, з, м)

Кроме глюкозы была показана возможность детектирования пероксида водорода с помощью электрода синтезированного ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда на примере Cu-Cu_xO_y на поверхности ПЭН (Рисунок 74). ЦВА, измеренные в фосфатном буфере с добавкой пероксида водорода представлены на Рисунке 74 а, где отчетливо проявляется восстановительный пик H₂O₂ в диапазоне потенциалов -0,2 – -0,3 В. Хроноамперометрические исследования (Рисунок 74 б) показывают пропорциональное увеличение тока при добавлении заданных концентраций аналита, что позволяет получить калибровочную прямую в диапазоне концентраций 3-5000 мкМ (Рисунок 74 в). Кроме того, электрод показал высокую селективность детектирования пероксида водорода в присутствии таких мешающих агентов как глюкоза, парацетамол, и аскорбиновая и мочевая кислоты.

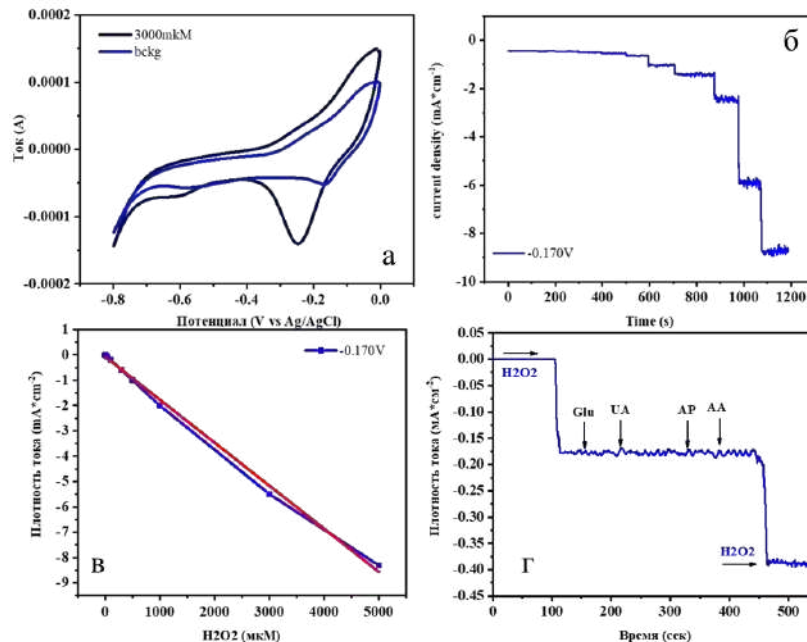


Рисунок 74 – ЦВА Cu-Cu_xO_y электрода на поверхности (а) ПИ в фоновом электролите при добавлении H₂O₂; (б) амперометрический отклик Cu при различных концентрациях H₂O₂; (в) линейная зависимость измеренного тока от концентрации H₂O₂, (г) амперометрический отклик электрода при исследовании селективности детектирования H₂O₂

Аналогичным образом были исследованы системы, полученные путем модификации Cu-CuO наночастицами золота на поверхности ПЭН. ЦВА для Cu-Cu_xO_y-Au электродов имеют форму близкую к таковой для чистой меди, вероятно, в виду относительно низкого содержания золота в системе, однако при этом модификация медных электродов позволила существенно увеличить наклон калибровочной прямой и, следовательно, чувствительность анализа (Рисунок 75).

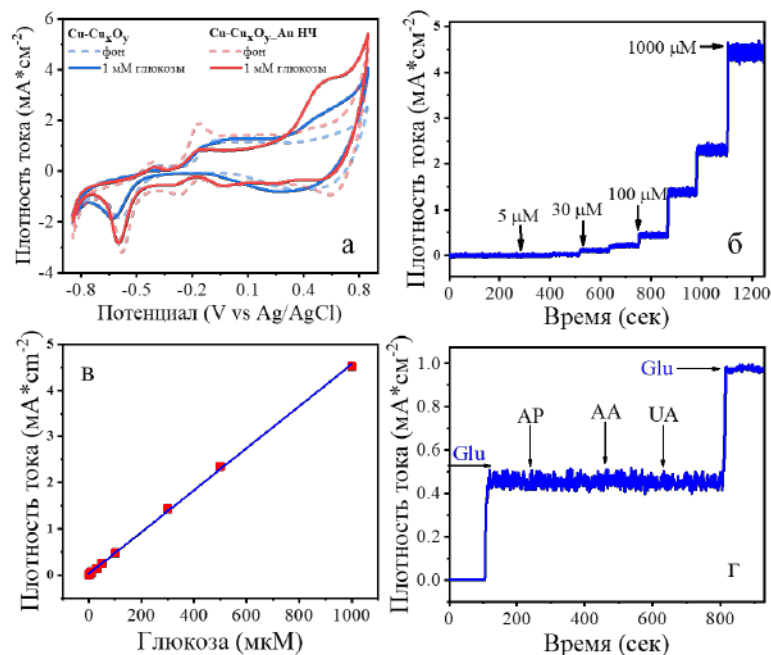


Рисунок 75 – (а) ЦВА $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y\text{-Au-ПЭН}$ электрода в фоновом электролите при добавлении глюкозы, (б) амперометрический отклик $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y\text{-Au-ПЭН}$ электрода при различных концентрациях глюкозы, (в) линейная зависимость измеренного тока от концентрации глюкозы, (г) амперометрический отклик $\text{Cu-Cu}_x\text{O}_y\text{-Au-ПЭН}$ при исследовании селективности детектирования глюкозы

В Таблице 18 представлены аналитические характеристики электродов, электрохимическая активность которых была исследована в данной главе, в том числе систематизированы данные по чувствительности, пределу обнаружения и линейному диапазону концентраций.

Таблица 18 – Аналитические характеристики электродов, исследованных в разделе 3.3

Материал	Чувствительность, $\text{мкА мМ}^{-1} \text{см}^{-2}$	Линейный диапазон, мкМ	Предел обнаружения, мкМ^*
Cu-Cu_xO_y(ситалл)	1110	3–3000	0,9
Ni-NiO	2080	10–3000	2,1
Cu-Cu_xO_y ПЭН	1600; 396	3–100; 100–5000	0,3
Cu-$\text{Cu}_x\text{O}_y\text{-Au}$ ПЭН	4510	0,5–1000	0,1
Cu-Cu_xO_y ПЭТ	888	0,5–1000	0,15
Cu-Cu_xO_y ПИ глюкоза	2290	3–1000	0,9
Cu-Cu_xO_y ПИ H_2O_2	1670	3–5000	1,2

**Предел обнаружения = $3\sigma/t$, где σ – стандартное отклонение от линейности, а t – наклон калибровочной кривой.*

В данном разделе диссертации основное внимание было уделено исследованию лазерно-индуцированных физико-химических процессов, протекающих на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, и их влиянию на формирование наноструктурированных сенсорно-активных материалов. В представленном подходе при ЛИС металлических структур на границе раздела подложка – твердая реакционная среда в качестве прекурсоров использовались оксидные наночастицы металлов. Под действием лазерного излучения в результате увеличения температуры происходит восстановление и спекание НЧ, что приводит к получению электропроводящих структур. Одним из возможных механизмов восстановления оксидных частиц является их реакция с ацетальдегидом, который, в свою очередь, образуется в процессе дегидратации этиленгликоля. Оптимизация параметров лазерного излучения, таких как плотность мощности, скорость сканирования и расстояние между линиями сканирования, позволяет достигать высокой степени контроля над морфологией синтезируемых материалов, что было продемонстрировано на примерах структур на основе меди и никеля.

Лазерно-индуцированный синтез позволяет получать композитные структуры, содержащие металлическую медь и ее оксиды, которые обладают металлической проводимостью и высокой сенсорной активностью по отношению к глюкозе. При этом использование полимерных покрытий, таких как Нафион, позволяет значительно улучшить адгезию электродов к поверхности подложек и обеспечить стабильность и воспроизводимость аналитического сигнала. Кроме того, модификация электродов наночастицами золота сложной морфологии позволяет дополнительно усилить сенсорные свойства материалов, полученных с помощью лазерно-индуцированного синтеза.

В ходе проведенного исследования были

- Разработаны методики лазерно-индуцированного синтеза Cu-Cu_xO_y и Ni-NiO электродов на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, в том числе предложены подходы для увеличения адгезии синтезированных пленок, что делает возможным их применение в качестве рабочих электродов бесферментных сенсоров.
- Разработана методика синтеза золотых наночастиц сложной формы ядро-клетка. Частицы имеют большую площадь поверхности и множество полостей, доступных для малых молекул. Полученные наночастицы были использованы для модификации электродных материалов на основе переходных металлов.
- Исследованы сенсорные свойства синтезируемых материалов по отношению к глюкозе, Cu-Cu_xO_y и Ni-NiO электрод показали высокую чувствительность (1110 и 2080 мкАмМ⁻¹

$^1\text{см}^{-2}$), низкий предел обнаружения (0,91 и 2,1 мкМ), широкий линейный диапазон (0,003-3 мМ и 0,01-3 мМ), а также высокую селективность. При этом, модификация Cu-Cu_xO_y электрода с помощью Au НЧ позволила существенно увеличить чувствительность анализа и расширить линейный диапазон зависимости ток – концентрация аналита. Таким образом, лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – твердая реакционная среда является перспективным методом для создания материалов для бесферментного детектирования значимых аналитов, однако требует отдельных стадий и подходов для увеличения адгезии электродов к поверхности подложки.

Глава основана на данных и графических материалах, представленных в двух следующих публикациях [171,172]:

Tumkin, Ilya I; **Khairullina, Evgeniia M**; Panov, Maxim S; Yoshidomi, Kyohei; Mizoshiri, Mizue; Copper and nickel microsensors produced by selective laser reductive sintering for non-enzymatic glucose detection, Materials, 14, 10, 2493, 2021, DOI: 10.3390/ma14102493

Evgeniia Khairullina, Kseniia Mosina, Rachelle M. Choueiri, Andre Philippe Paradis, Ariel Alcides Petruk, German Sciaini, Elena Krivoshapkina, Anna Lee, Aftab Ahmed, Anna Klinkova; An aligned octahedral core in a nanocage: synthesis, plasmonic, and catalytic properties, Nanoscale, 11, 7, 3138-3144, 2019, DOI 10.1039/C8NR09731C

3.4. Закономерности лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела

В рамках настоящего исследования были рассмотрены различные варианты контролируемого воздействия лазерного излучения на систему подложка – реакционная среда с целью синтеза электродных материалов для бесферментных электрохимических сенсоров. Основное внимание уделялось формированию материалов для рабочих электродов на поверхности подложек различных типов, что является критическим фактором в разработке сенсорных устройств, так как проводимость и морфология электрода напрямую влияют на сенсорные характеристики и эффективность анализа. Важным фактором, определяющим функциональность и долговечность сенсоров, является достижение высокой адгезии сенсорно активного материала к подложке. Акцент в исследовании был сделан на процессах взаимодействия на границе подложка – прекурсор, приводящих к созданию материалов с металлической проводимостью и оптимальной адгезией к подложке, что позволяет достигать высокой сенсорной активности и стабильности аналитического сигнала. Важнейшей частью

работы было определение оптимальных условий ЛИС для получения материалов с заданными свойствами. Для установления критических параметров, отвечающих за функциональные свойства получаемых электродов, было рассмотрено и проанализировано с единых позиций воздействие лазерного излучения для 3 различных случаев границы раздела подложка – реакционная среда.

В случае ЛИС на границе раздела подложка – воздух взаимодействие лазерного излучения с подложкой происходит в атмосфере воздуха в рамках отдельной стадии синтеза. В случае ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда, активация подложки происходит одновременно с лазерно-индуцированным восстановлением металла. В данных экспериментах использование растворов прекурсоров с низкой концентрацией металлических комплексов, и, следовательно, с низкой оптической плотностью на длине волны лазерного излучения, создает условия, при которых излучение достигает границы раздела подложка – жидкая реакционная среда, вызывая лазерно-индуцированные превращения на поверхности подложки и её активацию. При ЛИС на границе подложка – твердая реакционная среда, непосредственное облучение поверхности подложки менее вероятно; лазерное излучение взаимодействует с оптически плотным слоем прекурсора, что позволяет рассматривать только косвенное термическое воздействие на подложку за счет нагрева пленки прекурсоров.

Таким образом, в работе рассмотрено 3 случая: непосредственная модификация поверхности на воздухе, модификации под слоем прекурсора и отсутствие непосредственного взаимодействия лазерного излучения с поверхностью. Особенности взаимодействия подложки с лазерным излучением и изменения свойств последней могут оказать существенное влияние на функциональные свойства синтезируемых систем. Учитывая описанные выше экспериментальные результаты и сниженную адгезию электродных материалов, полученных методом ЛИС на границе подложка – твердая реакционная среда, можно предположить, что непосредственное взаимодействие лазерного излучения с подложкой является одним из определяющих факторов для формирования структур с необходимой адгезией к поверхности.

Лазерное воздействие на материалы способно инициировать множество процессов при их взаимодействии с подложкой. Эти процессы охватывают как изменения химического строения материала, включая фотолитический и термический разрыв химических связей, так и физические процессы, такие как нагрев и плавление. Совокупность эффектов приводит к существенному изменению морфологии и состава поверхностных слоев подложек.

- Изменение морфологии поверхности:

Поверхность с более высокой шероховатостью обеспечивает больше мест для механического сцепления с формируемой структурой, обеспечивая так называемый якорный эффект, повышая общую адгезионную прочность. Кроме того, шероховатость поверхности

влияет на смачиваемость, что особенно важно при синтезе металлических структур в жидкости. При нанесении покрытий увеличение шероховатости поверхности может улучшить распределение жидкого прекурсора по поверхности подложки, что приводит к формированию пленки металла с высокой адгезией.

- Изменение состава поверхности (формирование поверхностных функциональных групп):

Поверхность полимерных материалов может содержать недостаточное количество функциональных групп для обеспечения устойчивого контакта с металлическими пленками. Методы активации поверхности позволяют ввести полярные функциональные группы, тем самым улучшая адгезию металла.

Рассмотрим более детально морфологию и состав поверхности подложек в контексте проведения ЛИС.

Морфология поверхности

Для оценки морфологии подложки после ЛИС, а также границы раздела структура – подложка были получены СЭМ-изображения поперечного сечения металлических структур (Рисунок 76).

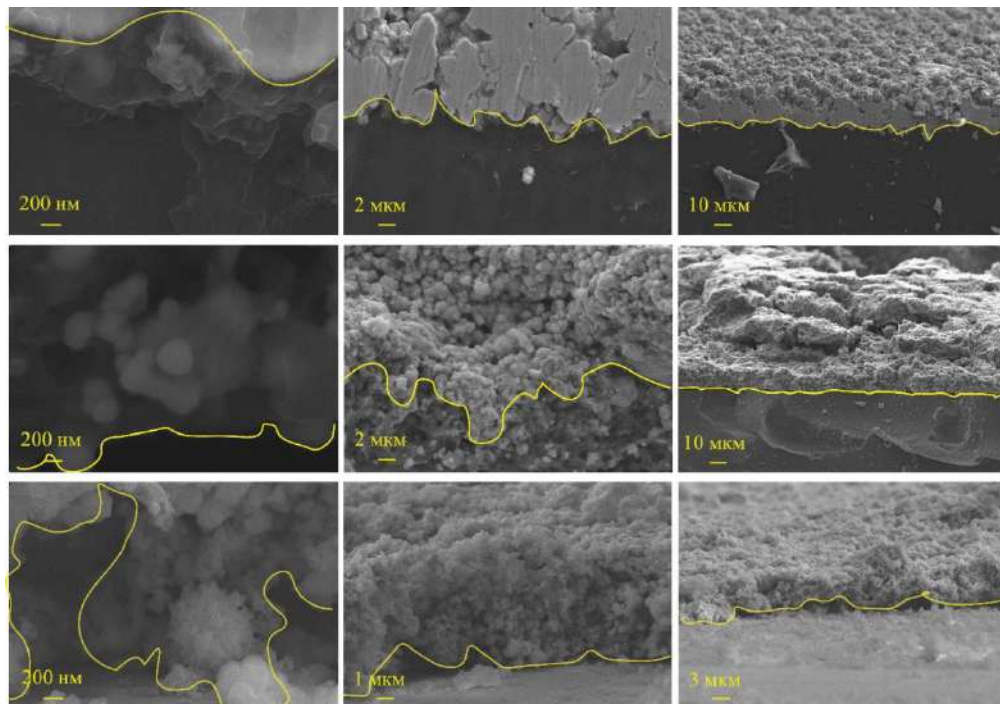


Рисунок 76 – СЭМ-изображения поперечных сечений металлических структур, полученных методом ЛИС на границе раздела подложка (а) воздух, (б) жидкая реакционная среда, (в) твердая реакционная среда

На Рисунке 76 видно, что в случае ЛИС на границе раздела подложка – воздух, медная структура и поверхность подложки формируют сплошную границу раздела, без видимого нарушения целостности контакта металл – подложка. Для ЛИС на границе раздела подложка –

жидкая реакционная среда также можно отметить наличие непрерывного контакта медь – подложка, кроме того, под действием лазерного излучения происходит деструкция подложки и образование кратера, в котором, в том числе, наблюдается рост металлической структуры. Обратная картина наблюдается для ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, на СЭМ-фотографиях поперечного сечения структуры можно видеть наличие множества пустот на границе раздела металлическая структура-подложка, что является причиной недостаточной адгезии, отмеченной ранее при исследовании сенсорных свойств.

СЭМ-изображения поперечных сечений дополняют изображения поверхности подложек после взаимодействия с лазерным излучением (Рисунок 77). Для ЛИС на границе раздела подложка – воздух представлена подложка перед селективным химическим осаждением меди, в случае ЛИС на границе раздела подложка – жидкая/твердая реакционная среда металлическая структура была растворена в кислоте для исследования поверхности. Из приведенных изображений видно, что в случае ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда (Рисунок 77 в) действительно не происходит существенного изменения морфологии поверхности по сравнению с другими рассмотренными вариантами ЛИС (Рисунок 77 а, б).

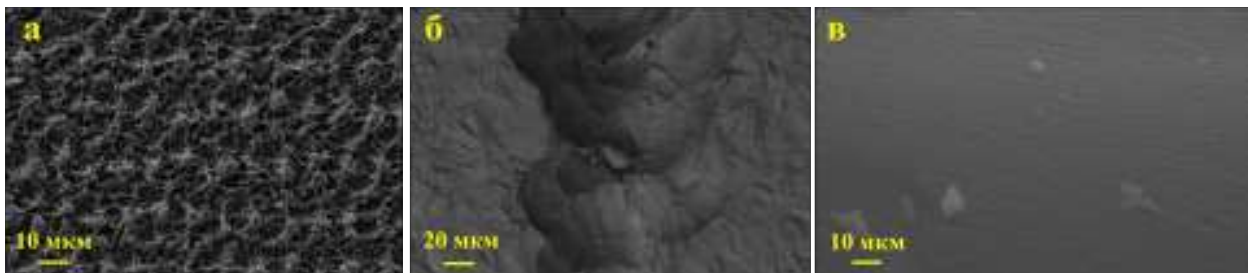


Рисунок 77 – СЭМ-изображения подложек после взаимодействия с лазерным излучением для метода ЛИС на границе раздела подложка (а) воздух, (б) жидкая реакционная среда, (в) твердая реакционная среда

По данным скотч-теста металлические структуры, синтезированные методом ЛИС на границе раздела подложка – воздух и подложка – жидкая реакционная среда, демонстрируют значительную адгезию к подложке (Рисунок 78 а, б). Этот вывод подкрепляется отсутствием визуально заметных изменений в морфологии структур после проведения скотч-теста, что свидетельствует о высокой устойчивости синтезированных металлических структур к механическим воздействиям. Однако, в случае ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, наблюдается существенное отслоение синтезированных структур после скотч-теста (Рисунок 78 в). Это указывает на значительно более низкую адгезию металлических структур к подложке в сравнении с аналогичными структурами, синтезированными в жидкой

реакционной среде. Такой результат может быть обусловлен различиями в физико-химических процессах, протекающих на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, которые приводят к сохранению исходной морфологии подложки.

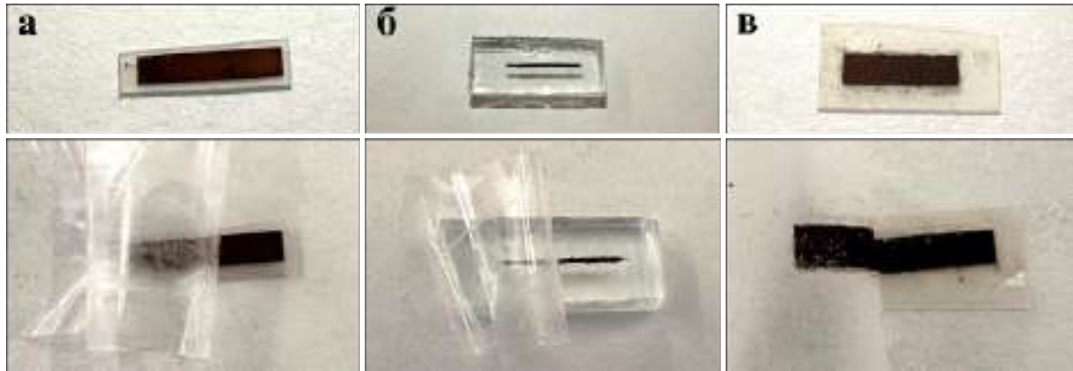


Рисунок 78 – Скотч-тест металлических структур, синтезированных методом ЛИС на границе раздела подложка (а) воздух, (б) жидкая реакционная среда, (в) твердая реакционная среда

Для подтверждения влияния морфологии поверхности на адгезию металлических структур была проведена модификация поверхности оксидного стекла и полиимида согласно оптимизированным протоколам ЛИС на границе раздела подложка – воздух с последующим проведением ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда. Для оценки контакта синтезированных структур с поверхностью подложки был проведен скотч-тест (Рисунок 79), результаты которого показали, что увеличение шероховатости поверхности приводит к увеличению адгезии медных структур вне зависимости от материала подложки.

Таким образом, можно сделать вывод, что модификация морфологии поверхности подложки играет ключевую роль в определении функциональных характеристик синтезированных структур, включая улучшение адгезии. Локальная модификация морфологии поверхности с использованием лазерного излучения представляет собой универсальный инструмент для улучшения и расширения функциональных возможностей синтезируемых структур, в том числе предоставляет возможность создания сенсорно активных материалов на поверхности подложек различного типа.

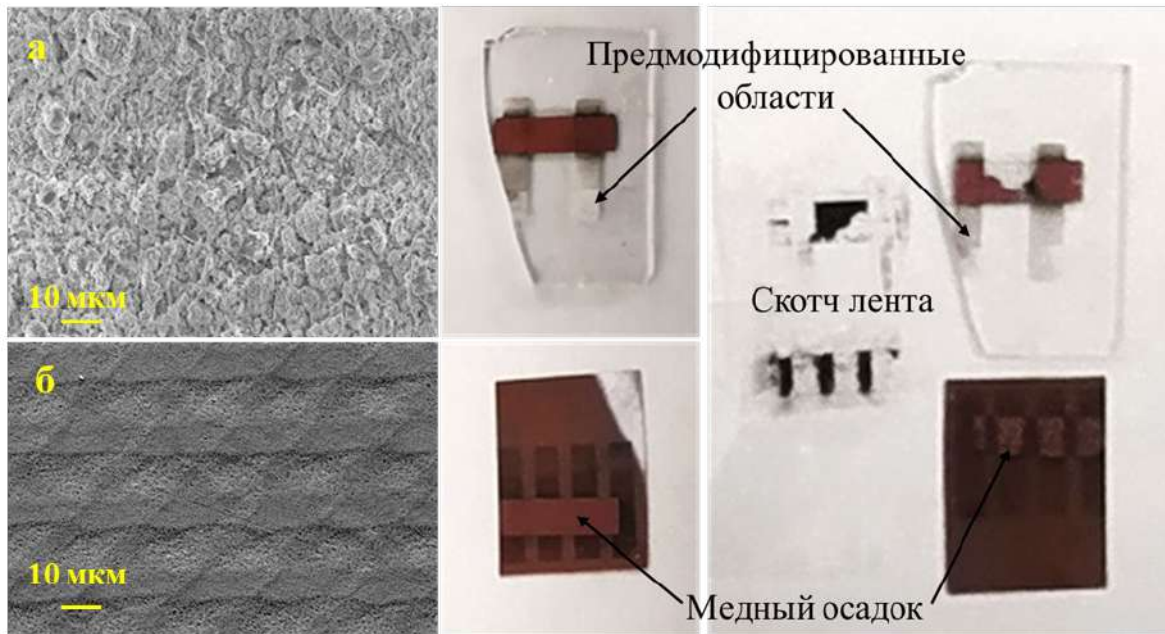


Рисунок 79 – СЭМ–изображения модифицированных подложек (а) оксидного стекла и (б) ПИ, (в) медные структуры до и после проведения скотч-теста

Формирование поверхностных функциональных групп

Как было упомянуто выше, кроме изменения морфологии, под действием лазерного излучения возможно изменение состава поверхностных слоев подложки. В данном случае, возможные процессы сильно зависят от условий (длина волны излучения, плотность мощности, длительность импульсов и их частота) и материала подложки. Функциональные группы и дефектные структуры, сформированные в результате лазерного воздействия на поверхности подложки, могут как непосредственно участвовать в химических реакциях восстановления металла, так и участвовать в слабых взаимодействиях с восстановленными атомами металла.

Рассмотрим процесс восстановления металлических ионов с участием функциональных групп и дефектных структур на поверхности подложки. Для твердых подложек, использованных в работе, таких как оксидное стекло и стеклокерамика, детальное представление о природе активации для лазерной металлизации были выявлены Г.А. Шафеевым [22,23]. Для твердых керамических и аморфных подложек, состоящих из оксидов, взаимодействие лазерного излучения с поверхностью может привести к инициированию различных процессов, результатом которых является образование активных центров, облегчающих перенос электрона в окислительно-восстановительной реакции. Так для стекла и стеклокерамики одним из основных путей активации поверхности является формирование метастабильных при комнатной температуре кислородных вакансий. Оксидные материалы склонны к потере кислорода в результате абляции по причине очень высокой скорости охлаждения поверхности после

взаимодействия с лазерным излучением. Данный эффект объясняется термодиссоциацией оксида металла MeO при лазерном нагреве и, так как лишь часть атомов кислорода успевает рекомбинировать ввиду ограничения потока кислорода из внешней среды диффузией, в результате это приводит к увеличению отношения Me/O [23,258]. Таким образом, в результате лазерной модификации образуются центры, участвующие в восстановлении Ag^+ в случае ЛИС на границе раздела подложка – воздух и непосредственно осаждаемого металла для ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда.

Для полимерных материалов в качестве модельного объекта был взят ПЭТ, при этом ПЭТ и ПЭН структурно схожи, оба являются продуктами полимеризации этиленгликоля и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и терефталевой кислоты для ПЭН и ПЭТ соответственно. В виду этого приведенные соображения могут быть во многом применены к этим подложкам в равной степени, так как они характеризуются одинаковыми функциональными группами (Рисунок 80). Ранее было показано, что для метода ЛИС на границе раздела подложка – воздух, процесс абляции играет решающую роль в модификации поверхности, поскольку применяемые плотности мощности находятся выше порога абляции [83]. Механизм абляции для полимерных материалов может быть различным в зависимости от конкретного химического состава и длины волны. Существуют две основные модели абляции полимеров: фотохимическая абляция, когда энергия лазерных фотонов достаточно высока для разрыва связей молекул полимера, и термохимическое разложение, когда поглощенное лазерное излучение повышает температуру полимера достаточно высоко для термического разрыва связей. Для лазерных источников, использованных в данной работе обоснованным предположением является термохимическая абляция как доминирующий механизм, так как лазерное излучение с длиной волны 532 нм попадает в окно прозрачности полимера ПЭТ. Однако, стоит отметить, что возможно протекание двухфотонных процессов в виду высокой интенсивности излучения и пикосекундной длительности импульсов. Кроме того, оптические свойства полимеров изменяются в процессе взаимодействия с лазерным излучением, а именно происходит увеличение коэффициента поглощения [20], что влияет как на пороги абляции, так и на вероятность протекания фотоиницируемых процессов. Согласно полученным данным, подкрепленными литературными результатами (Рисунок 80), за порогом абляции по результатам РФЭС для ПЭТ наблюдается увеличение содержания кислорода на поверхности [259]. Таким образом, можно предположить формирование на поверхности кислородсодержащих функциональных групп (альдегидных, кетонных, карбоксильных) в результате лазерной модификации на воздухе, которые участвуют в восстановлении Ag^+ , что приводит к активации поверхности по отношению к дальнейшей химической металлизации.

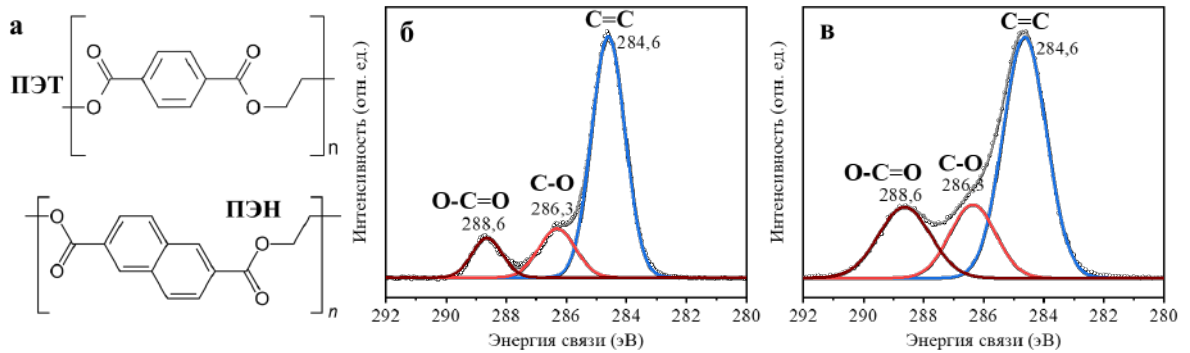


Рисунок 80 – (а) Структурные формулы ПЭТ и ПЭН. Фотоэлектронные спектры C1s высокого разрешения для (б) исходного ПЭТ и (в) после лазерной модификации на воздухе

Кроме участия непосредственно в процессе активации поверхности через восстановление ионов металла, поверхностные группы могут взаимодействовать с осажденными атомами металла. В случае полимерных материалов, где мономерными звеньями являются органические структуры с различными функциональными группами, на ранних стадиях металлизации возможно взаимодействие первых атомов восстановившегося металла с поверхностными группами, что в существенной степени влияет на адгезию металлических структур [260]. Можно выделить несколько типов взаимодействия атома металла с полимерной поверхностью (Рисунок 81).

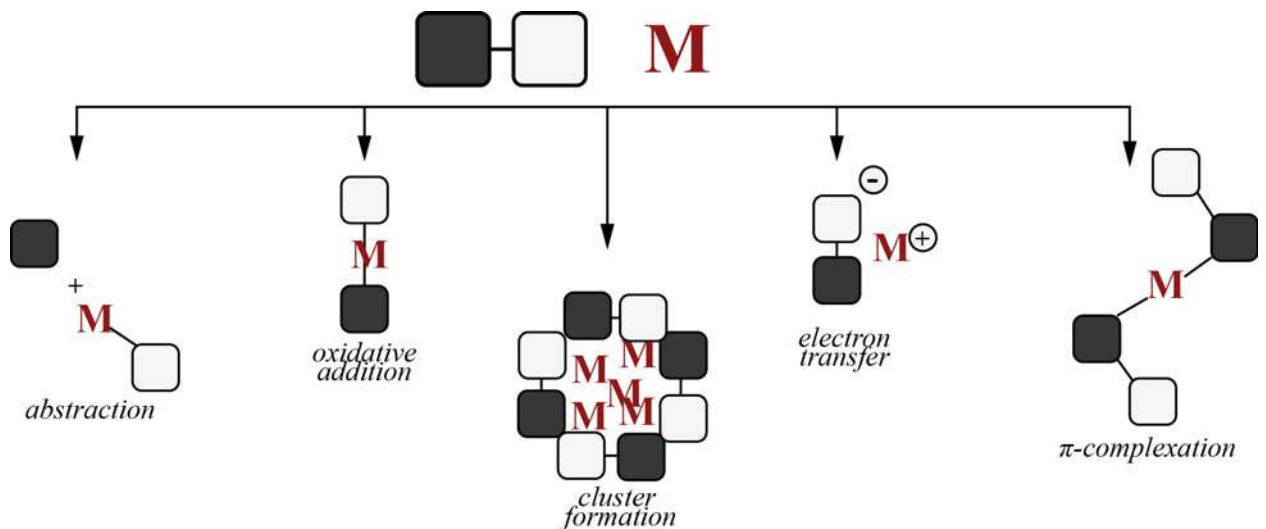


Рисунок 81 – Возможные реакции атома металла с органической молекулой (мономером/ заместителем в полимере) [260]

Окислительное присоединение относится к присоединению атома металла к углеродно-галогенной или к углеродно-водородной связи. Такие металлы, как титан, хром и алюминий, являются оксофильными и способны отщеплять кислород от эфирных, карбонильных и

гидроксильных групп. В некоторых случаях могут образовываться кластеры металлов, стабилизированные лигандами. Также одним из вариантов взаимодействия является перенос электрона от переходного металла к акцептору, ярким примером является взаимодействие атомарного Ni с тетрацианохинодимером. Кроме того, многие переходные металлы образуют π -сэндвичевые комплексы. Процессы смешения орбиталей, например, с участием ранних переходных металлов Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta и W, дают многослойные π -комплексы с аренами. Аналогичные комплексы могут образовываться при взаимодействии этих металлов с ареновыми заместителями в полимерах [260].

Одним из возможных путей исследования такого рода взаимодействий является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), для чего были получены спектры с различных точек границы раздела подложка – структура (Рисунок 82 и Рисунок 83). Подробный анализ и интерпретация спектральных данных, полученных в ходе исследования, представлены в Таблице 19.

Таблица 19 – Соотнесение спектральных полос спектров КР [261]

Спектральное положение, см ⁻¹	Колебание	Спектральное положение, см ⁻¹	Колебание
276	Ag C=O	1288	C(O)–O вал.
626	C=C	1416	CH ₂ деф., CCH деф.
702	C=C	1460	CH ₂ деф., CCH деф.
857,5	Ag C=C, C(O)-O вал.	1614	C-C (ароматическая система)
996	O-CH ₂ вал. (в этиленгликольном фрагменте)	1726	C=O вал.
1094	C(O)-O, CC (в этиленгликольном фрагменте)	2968	C-H
1115	C(O)-O вал., CC вал. (в этиленгликольном фрагменте)	3080	C–H (ароматическая система)

На Рисунках 82 и 83 представлены общий спектр КР, а также отдельные увеличенные спектральные диапазоны для более детального рассмотрения отдельных пиков, относящихся к колебаниям карбоксильной группы, π -системы и этиленгликольного фрагмента. Спектральные данные были предварительно скорректированы по базовой линии и нормированы, относительно колебания ароматического кольца 1614 см⁻¹, так как данный пик является самым интенсивным и в меньшей степени подвержен влиянию в результате лазерного воздействия в виду исключительной стабильности π -системы.

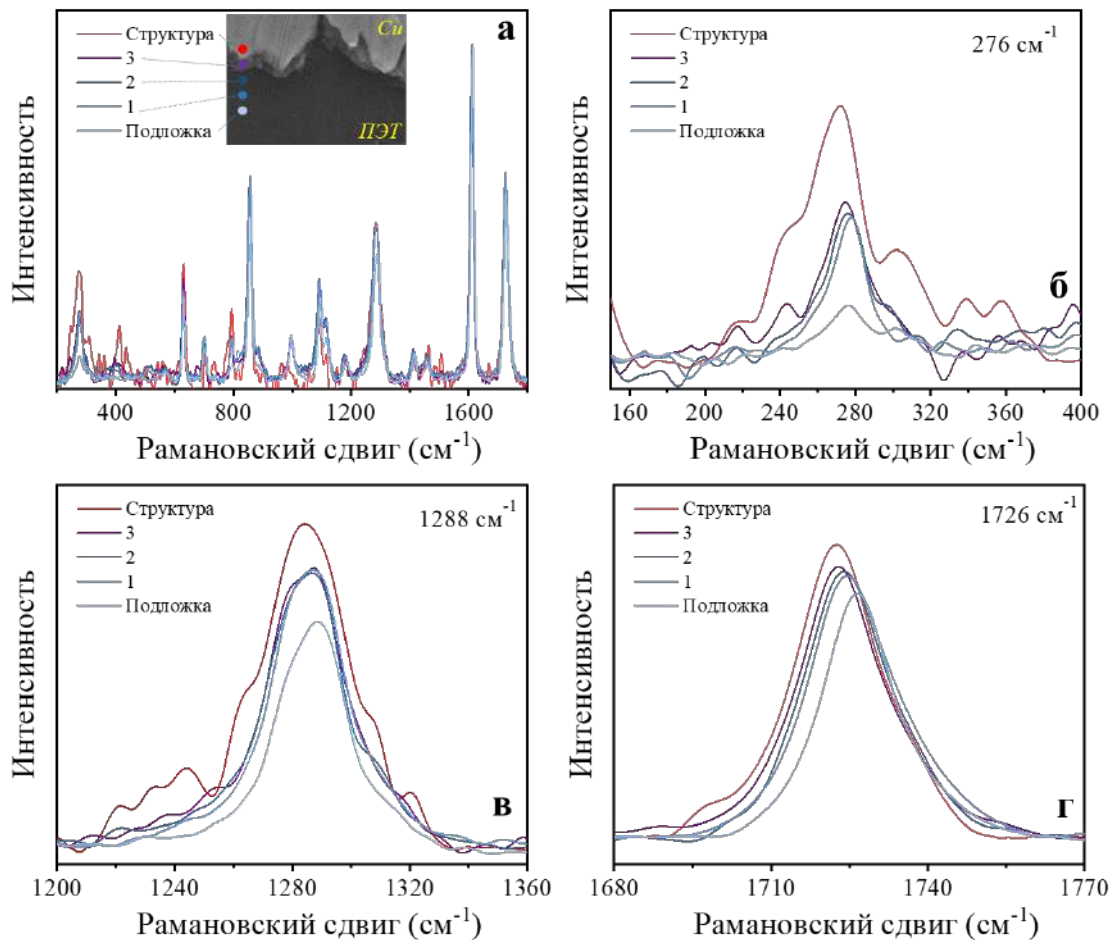


Рисунок 82 – Спектры комбинационного рассеяния ПЭТ, (а) спектр КР в широком спектральном интервале, (б-г) увеличенные спектральные диапазоны, соответствующие колебаниям кислородсодержащих групп

В результате анализа спектральных данных были выявлены следующие закономерности:

- Увеличение пика C(O)–O вал. (1288 см^{-1}) от подложки к структуре, а также его смещение в область малых волновых чисел $\sim 4\text{-}5\text{ см}^{-1}$
- Увеличение пика C=O вал. (1726 см^{-1}) от подложки к структуре, а также его смещение в область малых волновых чисел $\sim 4\text{-}5\text{ см}^{-1}$

Рассмотрение полос, относящихся к колебаниям ароматической системы и структуры этилен гликоля, позволило выявить следующие тенденции (Рисунок 83):

- Увеличение пика C=C (626 см^{-1}) от подложки к структуре
- Уменьшение пика O-CH₂ вал. (в этиленгликольном фрагменте) (996 см^{-1}) от подложки к структуре
- Уменьшение пиков CH₂ деф., CCH деф. (1418 см^{-1} , 1462 см^{-1}) от подложки к структуре

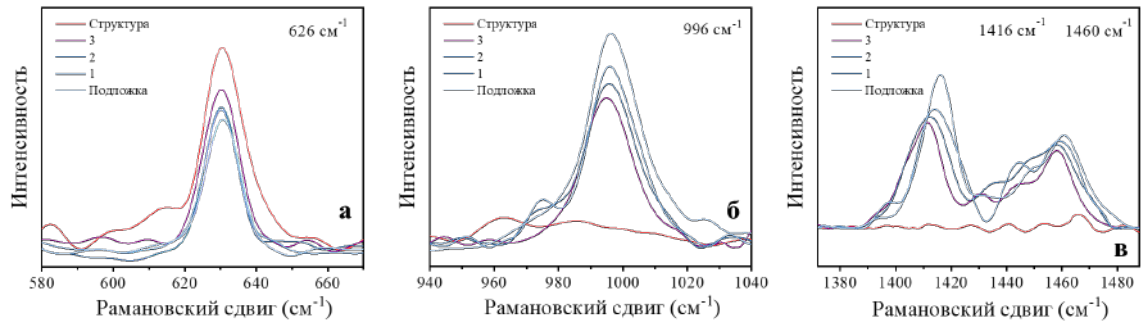


Рисунок 83 – Спектры комбинационного рассеяния ПЭТ, (а-в) увеличенные спектральные диапазоны, соответствующие колебаниям ароматической системы и структуры этилен гликоля

Обобщая вышесказанное можно предположить, что на границе раздела подложка – осажденная структура происходит модификация поверхностных слоев полимера, которая сопровождается отщеплением этиленовых фрагментов (Рисунок 84). Полученные данные находятся в согласии с литературными сообщениями об увеличении относительного содержания кислорода в поверхностном слое.



Рисунок 84 – Спектр комбинационного рассеяния ПЭТ. (Зелеными стрелками указаны колебания, интенсивность которых увеличивается при приближении к границе раздела подложка – структура, красным отмечены колебания, интенсивность которых падает)

В результате исследований методом комбинационного рассеяния света границы раздела подложка – синтезированная структура, новых полос в спектре по сравнению со спектром подложки не было обнаружено, таким образом вероятно, что взаимодействие металла с подложкой носит очень слабый характер. Однако стоит отметить, что наблюдается небольшое смещение пиков карбонильной группы в область малых волновых чисел. Небольшое смещение колебаний карбонильной группы позволяет говорить о возможности наличия слабого взаимодействия поверхностных групп подложки с синтезируемой медной структурой. А. Ouhlal с соавторами [262] оценили взаимодействие между атомом меди и карбонильной группой

ацетона, который был взят в качестве модельного соединения (Рисунок 85). Было показано, что в системе $\text{Cu} \cdots \text{C}=\text{O}$ реализуется механизм переноса заряда (Рисунок 85) с меди на карбонил, энергия диссоциации составляет примерно 1,03 эВ, расстояние $\text{C}=\text{O}$ незначительно увеличивается с 1,22 до 1,26 Å. При этом спектральная полоса $\text{C}=\text{O}$ смещается с 1769 до 1556 cm^{-1} .

Кроме карбонильной группы возможно взаимодействие с другими структурными единицами, которые входят в состав мономеров исследуемых полимерных подложек. Результаты исследования взаимодействия полиимида и атомов меди, на примере модельных молекул PIM (фталимид), PMDA (пиромеллитовый диангидрид) и PAP (4-аминофенол), которые позволяют исследовать различные возможные пути взаимодействия с атомом меди: атом азота, фенил, имидное кольцо и карбонильная группа, показали, что наиболее устойчивыми конфигурациями для Cu/PIM и Cu/PMDA являются те, в которых атом меди находится у карбонильной группы. Энергии связи этих комплексов составляют 1,10 и 1,15 эВ, соответственно, что говорит о достаточно слабом взаимодействии. При этом энергия связи Cu/PAP еще меньше и равна 0,65 эВ. На основании этих данных, можно сделать вывод, что карбонильная группа PMDA является наиболее вероятной для взаимодействия с атомами Cu [263].

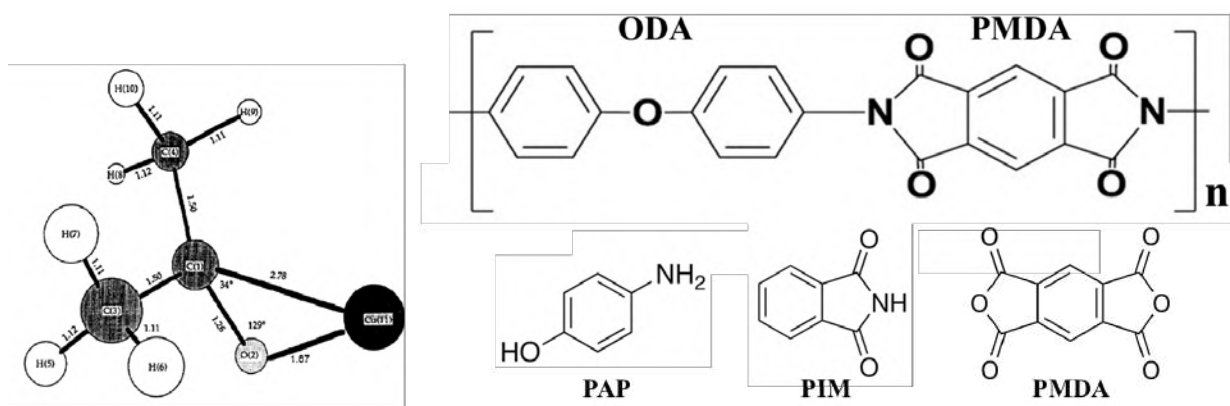


Рисунок 85 – (а) Расчетная модель взаимодействия $\text{Cu} \cdots \text{C}=\text{O}$ [262], (б) структурная формула ПИ и модельных молекул

Таким образом, в результате проведенных исследований и анализа литературных данных можно предположить, что в результате лазерного взаимодействия с поверхностью полимеров происходит увеличение содержания поверхностных кислородных групп. Это с одной стороны способствует восстановлению ионов металла Ag^+ для активации поверхности, с другой может увеличивать адгезию металлических слоев в результате слабых взаимодействий с функциональными группами.

В результате анализа и систематизации данных полученных в ходе исследования лазерно-индуцированных процессов на различных границах раздела подложка – реакция среда было показано, что воздействие лазерного излучения на подложку играет ключевую роль в процессе формирования электродных материалов с высокой адгезией.

Лазерно-индуцированный синтез на границе «подложка – реакция среда» для получения бесферментных сенсоров

В рамках настоящей диссертационной работы были проведены комплексные исследования, направленные на изучение методов лазерно-индуцированного синтеза для создания бесферментных сенсоров. ЛИС представляет собой уникальный подход, который позволяет инициировать процессы на границе раздела подложка – реакция среда, включая модификацию поверхности и химические реакции восстановления металлов. Основной акцент в исследовании делается на термических эффектах, вызванных лазерным излучением, которые играют ключевую роль в управлении описанными процессами синтеза. Использование лазерного излучения с высокой плотностью мощности открывает новые возможности для контролируемого локального нагрева систем до высоких температур, что в свою очередь, позволяет достигать необходимых условий для активации химических реакций и формирования материалов с заданными свойствами.

Детальное изучение температурного воздействия на систему в процессе лазерно-индуцированного синтеза представляет собой весьма сложную задачу, что обусловлено, прежде всего, особенностями процесса синтеза, происходящего на границе раздела подложка – реакция среда, прежде всего в случае твердой и жидкой реакционной среды, так как присутствует прекурсор сложного состава, оказывающий значительное влияние на свойства системы в целом. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что формирование металлических структур происходит под непосредственным воздействием лазерного излучения. Взаимодействие образующихся металлических структур с ЛИ может вносить существенный вклад в нагрев системы, что существенно усложняет рассмотрение, например, в случае теоретического моделирования и попыток проведения численных оценок температуры в области лазерного фокуса. Сложность экспериментального изучения этих процессов также усугубляется их высокой степенью пространственной локализации, а также разнообразием инициируемых лазером процессов. Тем не менее, температурные режимы лазерного воздействия имеют определяющее значение при ЛИС сенсорных материалов на поверхности гибких подложек. Во всех предложенных методиках для инициации восстановления металла или модификации поверхности используются достаточно высокие плотности мощности излучения (Таблица 20). В

случае лазерного синтеза на границе раздела подложка – воздух, тепловое воздействие на подложку в результате лазерного облучения вероятно не так велико в виду высокой скорости сканирования поверхности в случае полимерных материалов, что позволяет избежать их термической деструкции. В случае ЛИС на границе подложка – раствор при плотностях мощности и скоростях сканирования, необходимых для инициации реакции восстановления металлических ионов, наблюдается разрушение полимерных подложек, что приводит к невозможности их использования. ЛИС в такой системе удалось реализовать только с использованием стекла или других подложек с высокой температурой плавления. В случае лазерного синтеза на границе раздела подложка-твёрдая реакционная среда удалось получить проводящие металлические структуры при плотностях мощности 35–57 кВт/см² при средних скоростях сканирования, в таких условиях также удаётся получить структуры на поверхности гибких полимеров.

Таблица 20 – Условия лазерного воздействия при лазерно-индуцированном синтезе на границе раздела подложка на различных поверхностях

	Подложка	ПЭТ	ПЭН	ПИ	Стеклокерамика	Стекло
P, кВт/см²	ЛИС подложка – воздух*	944	200	612	124	1270
	ЛИС подложка - жидкая реакционная среда**	–	–	–	–	250
	ЛИС подложка - твердая реакционная среда***	35	38	40	57	–
v, м/с	ЛИС подложка – воздух	2,0	2,0	4,0	0,1	0,2
	ЛИС подложка - жидкая реакционная среда	–	–	–	–	5*10 ⁻⁶
	ЛИС подложка - твердая реакционная среда	0,01	0,01	0,01	0,01	–

*Использованные лазерные источники: *532 нм, длительность импульса 10 пс; **532 нм, непрерывное излучение, ***780 нм, длительность импульса 120 фс*

В случае отсутствия экспериментальных данных в таблице стоит «–»

Благодаря универсальности ЛИС, который позволяет инициировать реакции на различных границах раздела "подложка – реакционная среда", было продемонстрировано, что каждый тип границы раздела обладает своими уникальными особенностями. Эти особенности значительно отличаются как с точки зрения экспериментальной реализации и фундаментальных механизмов, так и с точки зрения функциональных свойств получаемых материалов. Подробное рассмотрение особенностей методик и материалов, получаемых на их основе, представлено в Таблице 21. В диссертации подробно рассматриваются различные аспекты методов ЛИС, включая выбор оптимальных параметров лазерного излучения, а также влияние этих параметров на

морфологию, структуру и функциональные свойства синтезированных бесферментных сенсоров, что позволяет провести исчерпывающий анализ ЛИС как метода получения бесферментных сенсоров. Все исследованные методы позволили создать электрохимические сенсоры с характеристиками, сопоставимыми с мировыми аналогами, однако для каждого из подходов можно выделить свои сильные стороны и области применения, где они наиболее оптимальны.

Таблица 21 – Сравнительная характеристика методик и материалов, получаемых на их основе

Граница раздела Подложка –	Воздух	Жидкая реакционная среда	Твердая реакционная среда
Количество стадий	3	1	1
Скорость сканирования, м/с	до 6	$5 \cdot 10^{-6}$	0,01
Адгезия образцов	высокая	высокая	низкая
Изменение морфологии поверхности подложки под действием излучения	да	да	нет
Металлизация полимерных материалов	да	нет	да
Устойчивость к изгибу	высокая	–	низкая
Сложность оптимизации методики для других металлов	высокая	низкая	средняя

Лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка – воздух требует больше стадий по сравнению с ЛИС на границе подложка – жидкая/твёрдая реакционная среда, однако данный недостаток компенсируется за счёт очень высокой скорости сканирования лазерным лучом по поверхности подложки на стадии модификации и высокопроизводительным этапом нанесения медных электродов. Этот процесс может быть существенно масштабирован, поскольку он основан на отработанной технологии химического меднения и может быть реализован в больших объёмах.

Низкая скорость осаждения является существенным недостатком подхода ЛИС на границе подложка – жидкая реакционная среда. Кроме того, этот метод ограничен использованием твёрдых подложек из-за термической деструкции гибких полимеров. Однако при использовании твёрдых термостойких подложек отмечается крайне высокая адгезия структур. Комбинация высокой адгезии и микроразмерных масштабов позволяет создавать микроразмерные электроды, которые могут быть интегрированы в различные устройства.

Возможным ограничением на границе подложка – воздух является достаточно высокая сложность оптимизации методики для других металлов, так как металлический слой формируется в результате химического меднения. Процессы химической металлизации разработаны для множества металлов, однако для получения полиметаллических или иного рода композитных систем на первой стадии необходимо проведение существенных исследований. Получение полиметаллических систем гораздо более легко и гибко можно реализовать, используя вариант ЛИС на границе подложка – жидкая/твёрдая реакционная среда, так как введение разноимённых солей или наночастиц в исходный прекурсор позволяет получить широкий спектр полиметаллических систем с заданным составом, который определяется соотношением компонентов прекурсора. Кроме того, важно отметить, что ЛИС на границе раздела подложка – воздух и подложка – твёрдая реакционная среда позволяет получать сенсорные электроды на поверхности гибких подложек, что представляет собой особую практическую значимость. Отдельно стоит подчеркнуть, что в первом случае при синтезе на границе подложка – воздух получаемые электроды также обладают чрезвычайной высокой адгезией.

Таким образом, лазерно-индуцированный синтез представляет собой перспективный подход для получения электродов для электрохимических бесферментных сенсоров с требуемыми аналитическими характеристиками. Высокая степень универсальности предложенного метода обеспечивает получение сенсорных материалов отвечающим требованиям для различных областей применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы были рассмотрены с единых позиций процессы лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела различных фаз с целью получения сенсорно активных материалов. Определены ключевые параметры лазерного воздействия на границу раздела подложка – реакция среда в случае лазерной модификации поверхности на воздухе, а также при ЛИС из твердого и жидкого прекурсоров для получения электродных материалов с высокой сенсорной активностью по отношению к целевым анализам. Результаты, изложенные в исследовании, подчеркивают потенциал использования разработанных материалов в качестве рабочих электродов для электрохимических бесферментных сенсоров.

- Разработаны методики лазерно-индуцированного синтеза медных структур на границе раздела подложка – воздух на поверхности как гибких, так и жестких подложек среди которых стекло, стеклокерамика, ПЭТ, ПЭН, ПИ. Электроды, синтезированные на гибких подложках, обладают высокой адгезией и сохраняют функциональные свойства при многократном изгибе (порядка 10000), что подчеркивает перспективность предложенного подхода для синтеза бесферментных сенсоров.
- Исследованы процессы лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакция среда в результате чего разработаны методики синтеза электродов на основе Ni. Использование термо-индуцированного лазерного синтеза позволяет получать широкий спектр полиметаллических систем путем варьирования состава прекурсора с использованием одного и того же лазерного источника, что было показано на примере структур Ni-Au и Ni-Pt, которые были синтезированы путем последовательного ЛИС на основе никелевых электродов.
- Разработаны методики лазерно-индуцированного синтеза Cu-Cu_xO_y и Ni-NiO электродов на границе раздела подложка – твердая реакция среда. Показано, что воздействие ЛИ на подложку через слой прекурсора не приводит к значимому изменению ее морфологии, что позволяет проводить синтез на гибких подложках, однако, отражается на устойчивости контакта синтезируемых электродов с поверхностью подложки.
- Предложены способы модификации поверхности синтезированных электродов с использованием широкого спектра подходов, в том числе гальваническое вытеснение, электрохимические окисление, лазерно-индуцированный и коллоидный синтез. Было показано, что выбранные подходы позволяют получать полиметаллические электроды для бесферментных сенсоров, при этом обеспечивая сохранение пространственной

селективности процесса и формы электрода, заданной на стадии взаимодействия лазерного излучения с реакционной средой.

- Исследованы сенсорные свойства полученных материалов по отношению к биологически значимым анализам. Показано, что комбинация ЛИС и методов мокрой химии позволяет существенно улучшить аналитические характеристики сенсоров, включая повышение чувствительности и снижение пределов обнаружения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, доктору химических наук, профессору Алине Анвяровне Маньшиной, за её неоценимый вклад в подготовку данной работы. Глубокие знания и неизменная поддержка Алины Анвяровны на каждом этапе исследования оказались бесценными. Её стойкость и целеустремленность стали опорой в преодолении всех трудностей, возникших в процессе работы над диссертацией.

Особую признательность автор хочет выразить доцентам кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения: Илье Игоревичу Тумкину, в настоящее время представляющему Ruhr University Bochum, и Максиму Сергеевичу Панову за многолетнее плодотворное сотрудничество. Их неоценимая помощь в обсуждении методик, анализе результатов экспериментов и проведении экспериментальных работ заслуживает особой благодарности. Автор высоко ценит их поддержку и надеется на продолжение успешного сотрудничества в будущем. Также автор благодарен коллективу кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения под руководством Юрия Станиславовича Тверьяновича за ценные рекомендации при выполнении работы.

Также автор выражает благодарность Karolis Ratautas и Gediminas Račiukaitis (Center for Physical Sciences and Technology Vilnius, Lithuania) за неоценимую помощь при выполнении работы и предоставленную возможность использовать лазерные установки для проведения исследований. Глубокая признательность адресована Mizoshiri Mizue (Nagaoka University of Technology) за возможность реализации исследований в области лазерно-индуцированного синтеза и за высокий уровень профессионализма, способствовавший достижению значимых результатов. Отдельную благодарность автор выражает профессору Анне Клинковой (University of Waterloo) за предоставленную возможность изучить удивительный мир синтеза наночастиц с заданными формой и размерами.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП Научный парк СПбГУ с привлечением приборного парка ресурсных центров Физические методы исследования поверхности, Нанотехнологии, Оптические и лазерные методы исследования состава вещества, Рентгенодифракционные методы исследования.

Автор также благодарит РФФ и РФФИ, работы выполнялись при финансовой поддержке грантов РФФИ № 20-53-50011 и РФФИ № 20-79-10075.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЛИС – лазерно-индуцированный синтез

ЛИ – лазерное излучение

НЧ – наночастицы

ПВП - поливинилпирролидон

ЭГ – этиленгликоль

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

АМ – амперометрия

ПИ – полиимид

ПЭТ – полиэтилентерефталат

ПЭН – полиэтиленнафталат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakamoto M., Fujistuka M., Majima T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2009. Vol. 10, № 1. P. 33–56.
2. Hong S. et al. Digital selective laser methods for nanomaterials: From synthesis to processing // *Nano Today.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 11, № 5. P. 547–564.
3. Zhao L. et al. Laser Synthesis and Microfabrication of Micro/Nanostructured Materials Toward Energy Conversion and Storage // *Nano-Micro Letters.* 2021. Vol. 13, № 49. 1–48 p.
4. Theerthagiri J. et al. Fundamentals and comprehensive insights on pulsed laser synthesis of advanced materials for diverse photo- and electrocatalytic applications // *Light Sci. Appl.* 2022. Vol. 11, № 1.
5. Ming W. et al. Recent advances in molecular dynamics of metal laser-processed nanoparticles: A review // *Optics & Laser Technology.* 2024. Vol. 174. P. 110618.
6. Forsythe R.C. et al. Pulsed Laser in Liquids Made Nanomaterials for Catalysis // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121, № 13. P. 7568–7637.
7. Kochemirovsky V.A. et al. Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces // *Russ. Chem. Rev.* 2011. Vol. 80, № 9. P. 869–882.
8. Pinheiro T. et al. Direct Laser Writing: From Materials Synthesis and Conversion to Electronic Device Processing. // *Adv. Mater.* 2024. № 2402014.
9. Ghosh S. et al. Directed Self-Assembly Driven Mesoscale Lithography Using Laser-Induced and Manipulated Microbubbles: Complex Architectures and Diverse Applications // *Nano Lett.* 2021. Vol. 21, № 1. P. 10–25.
10. Ritacco T. et al. Controlling the optical creation of gold nanoparticles in a pva matrix by direct laser writing // *J. Eur. Opt. Soc.* 2016. Vol. 11, № 16008.
11. Nedyalkov N. et al. Laser-assisted fabrication of gold nanoparticle-composed structures embedded in borosilicate glass // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 2454–2463.
12. Okinaka Y., Osaka T. Electroless deposition processes: Fundamentals and applications // *Advances in electrochemical science and engineering.* 2008. Vol. 3. P. 55–116.
13. Moylan C.R., Baum T.H., Jones C.R. LCVD of copper: Deposition rates and deposit shapes // *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 1986. Vol. 40, № 1. P. 1–5.
14. Park J.B. et al. Hybrid LCVD of micro-metallic lines for TFT-LCD circuit repair // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 253, № 2. P. 1029–1035.
15. Mizoshiri M. et al. Femtosecond laser direct writing of Cu–Ni alloy patterns in ambient

- atmosphere using glyoxylic acid Cu/Ni mixed complexes // *Opt. Laser Technol.* 2021. Vol. 144. P. 107418.
16. Sharif A., Farid N., O'Connor G.M. Ultrashort laser sintering of metal nanoparticles: A review // *Results Eng.* 2022. Vol. 16. P. 100731.
 17. Borodaenko Y. et al. On-Demand Plasmon Nanoparticle-Embedded Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSSs) on Silicon for Optical Nanosensing // *Adv. Opt. Mater.* 2022. Vol. 10, № 21. P. 2201094.
 18. Bischoff K., Esen C., Hellmann R. Preparation of Dispersed Copper(II) Oxide Nanosuspensions as Precursor for Femtosecond Reductive Laser Sintering by High-Energy Ball Milling // *Nanomaterials.* 2023. Vol. 13, № 2693. P. 1–15.
 19. Shukla P. et al. Laser surface structuring of ceramics, metals and polymers for biomedical applications: A review // *Laser Surf. Modif. Biomater. Tech. Appl.* 2016. P. 281–299.
 20. Obilor A.F. et al. Micro-texturing of polymer surfaces using lasers: a review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2022. Vol. 120. P. 103–135.
 21. Mulko L., Soldera M., Lasagni A.F. Structuring and functionalization of non-metallic materials using direct laser interference patterning: A review // *Nanophotonics.* 2022. Vol. 11, № 2. P. 203–240.
 22. Mentor K.P. Шафеев Г. А. Лазерное инициирование гетерогенных процессов в жидкой фазе: дис. д.ф-м.н: 01.04.21 / Шафеев Георгий Айратович. - М., 1999. - 233 с.
 23. Shafeev G.A. Laser activation and metallisation of oxide ceramics // *Adv. Mater. Opt. Electron.* 1993. Vol. 2, № 4. P. 183–189.
 24. Shafeev G.A. Laser-assisted activation of dielectrics for electroless metal plating // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1998. Vol. 67, № 3. P. 303–311.
 25. Kochemirovsky V.A. et al. Laser-induced copper deposition from aqueous and aqueous–organic solutions: state of the art and prospects of research // *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84, № 10. P. 1059–1075.
 26. Tamura K. et al. Ni-based composite microstructures fabricated by femtosecond laser reductive sintering of NiO/Cr mixed nanoparticles // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 56, № 6. P. 2–7.
 27. Nam V.B. et al. Laser digital patterning of conductive electrodes using metal oxide nanomaterials // *Nano Converg.* 2020. Vol. 7, № 23. P. 1–17.
 28. Rahman M.K., Lee J. sol, Kwon K.S. Realization of thick copper conductive patterns using highly viscous copper oxide (CuO) nanoparticle ink and green laser sintering // *J. Manuf. Process.* 2023. Vol. 105. P. 38–45.
 29. Bischoff K. et al. Rheological Investigation of Highly Filled Copper (II) Oxide Nanosuspensions to Optimize Precursor Particle Content in Reductive Laser-Sintering // *Liquids.* 2024. Vol. 4. P.

- 382–392.
30. Hwang E. et al. Direct Writing of Functional Layer by Selective Laser Sintering of Nanoparticles for Emerging Applications: A Review // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15, № 17.
 31. Mizoshiri M., Nishitani K., Hata S. Effect of heat accumulation on femtosecond laser reductive sintering of mixed CuO/NiO nanoparticles // *Micromachines*. 2018. Vol. 9, № 264. P. 1–10.
 32. Ha N.P., Ohishi T., Mizoshiri M. Direct writing of cu patterns on polydimethylsiloxane substrates using femtosecond laser pulse-induced reduction of glyoxylic acid copper complex // *Micromachines*. 2021. Vol. 12, № 493. P. 1–10.
 33. Seguí Femenias Y., Angst U., Elsener B. Monitoring pH in corrosion engineering by means of thermally produced iridium oxide electrodes // *Mater. Corros.* 2018. Vol. 69, № 1. P. 76–88.
 34. Tomková H. et al. Electrochemical sensor based on phospholipid modified glassy carbon electrode - determination of paraquat // *J. Electroanal. Chem.* 2018. Vol. 821. P. 33–39.
 35. Swain G.M. Solid Electrode Materials: Pretreatment and Activation // *Handbook of Electrochemistry*. 2007. P. 111–154.
 36. Ratautas K. et al. Evaluation and optimisation of the SSAIL method for laser-assisted selective electroless copper deposition on dielectrics // *Results Phys.* 2020. Vol. 16. P. 102943.
 37. Akagündüz C.G., Soylemez E. Optimization of Laser Direct Structuring Process Parameters for Material Extrusion of Polycarbonate // *Adv. Eng. Mater.* 2023. Vol. 25, № 23. P. 2300907.
 38. Steinert P. et al. Design of high strength polymer metal interfaces by laser microstructured surfaces // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 373. P. 012015.
 39. Schubert A. et al. Effect of new adhesion promoter and mechanical interlocking on bonding strength in metal-polymer composites // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 118. P. 012041.
 40. Yulinova A. et al. Novel adhesion promoter for metal-plastic composites // *Adv. Eng. Mater.* 2015. Vol. 17, № 6. P. 802–809.
 41. Saborowski E. et al. Determination of the strength of polymer-metal interfaces under mixed mode loading using butt-bonded hollow cylinders // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2019. Vol. 89. P. 30–39.
 42. Buchwalter L.P. Adhesion of polyimides to Metals and Metal Oxides // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1987. Vol. 1, № 1. P. 341–347.
 43. Gentle T.E. et al. Organofunctional silanes as adhesion promoters: Direct characterization of the polymer/silane interphase // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992. Vol. 6, № 2. P. 307–316.
 44. Pape P.G. Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents // *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*. 2011. Vol. 3. P. 503–517.
 45. Göring M. et al. Amino Group Bearing Organic–Inorganic Hybrid Materials for Joining Aluminum Alloys and Thermoplastic Fiber-Reinforced Parts // *Adv. Mater. Interfaces*. 2017. Vol.

- 4, № 16. P. 1–12.
46. Shinde S., Sampath S. A Critical Analysis of the Tensile Adhesion Test for Thermally Sprayed Coatings // *J. Therm. Spray Technol.* 2022. Vol. 31, № 8. P. 2247–2279.
 47. Noh J., Ha J., Kim D. Femtosecond and nanosecond laser sintering of silver nanoparticles on a flexible substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 511. P. 145574.
 48. Cai Z., Yung K.C., Zeng X. Fabrication and adhesion performance of gold conductive patterns on silicon substrate by laser sintering // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 258. P. 478–481.
 49. Ji S.Y. et al. Laser patterning of highly conductive flexible circuits // *Nanotechnology.* 2017. Vol. 28, № 16. P. 165301.
 50. Zolfaghari A., Chen T., Yi A.Y. Additive manufacturing of precision optics at micro and nanoscale // *Int. J. Extrem. Manuf.* IOP Publishing, 2019. Vol. 1. P. 012005.
 51. Saunders J., Elbestawi M., Fang Q. Ultrafast Laser Additive Manufacturing: A Review // *J. Manuf. Mater. Process.* 2023. Vol. 7, № 89. P. 1–43.
 52. Das A. et al. A review on critical challenges in additive manufacturing via laser-induced forward transfer // *Opt. Laser Technol.* 2024. Vol. 168. P. 109893.
 53. Marcos Fernández-Pradas J., Serra P. Laser-induced forward transfer: A method for printing functional inks // *Crystals.* 2020. Vol. 10, № 8. P. 1–17.
 54. Goncharova D. et al. Gold-based catalysts prepared by pulsed laser ablation: A review of recent advances // *Materials Today Chemistry.* 2023. Vol. 33. P. 101709.
 55. Fazio E. et al. Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: Concepts and applications // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10, № 11. P. 1–50.
 56. Zeng H. et al. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 7. P. 1333–1353.
 57. Haider A.J. et al. A comprehensive review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: trends and challenges // *Opt. Quantum Electron.* 2022. Vol. 54, № 488. P. 1–25.
 58. Shepelin N.A. et al. A practical guide to pulsed laser deposition // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry,* 2023. Vol. 52, № 7. P. 2294–2321.
 59. Gräf S. Formation of laser-induced periodic surface structures on different materials: Fundamentals, properties and applications // *Adv. Opt. Technol.* 2020. Vol. 9. P. 11–39.
 60. Nakhoul A., Colombier J.P. Beyond the Microscale: Advances in Surface Nanopatterning by Laser-Driven Self-Organization // *Laser Photonics Rev.* 2024. Vol. 18, № 5. P. 2300991.
 61. Edri E. et al. Laser Printing of Multilayered Alternately Conducting and Insulating Microstructures // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 30. P. 36416–36425.
 62. Yang L. et al. Laser printed microelectronics // *Nat. Commun.* 2023. Vol. 14, № 1103. P. 1–10.

63. Lipovka A. et al. Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering // *Carbon* N. Y. 2022. Vol. 194. P. 154–161.
64. Rodriguez R.D. et al. Beyond graphene oxide: Laser engineering functionalized graphene for flexible electronics // *Mater. Horizons*. 2020. Vol. 7. P. 1030–1041.
65. Niu X. et al. Recent advances in non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on non-precious transition metal materials: Opportunities and challenges // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6, № 88. P. 84893–84905.
66. Naikoo G.A. et al. Recent Advances in Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Metal and Metal Oxide Nanostructures for Diabetes Management- A Review // *Front. Chem*. 2021. Vol. 9. P. 748957.
67. Yuan F. et al. Recent advances in inorganic functional nanomaterials based flexible electrochemical sensors // *Talanta*. 2022. Vol. 244. P. 123419.
68. Nugraha A.S. et al. Trimetallic Mesoporous AuCuNi Electrocatalysts with Controlled Compositions Using Block Copolymer Micelles as Templates // *Small Methods*. 2018. Vol. 2. P. 1800283.
69. Yang J., Han J., Jae M. Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology // *Compos. Part B*. 2017. Vol. 110. P. 361–367.
70. Lee T.H., Hwang S.M., Yoo M.J. Investigation of CuAlO₂ composite dielectric properties and selective metallization by laser direct structure technology // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2020. Vol. 40, № 4. P. 1390–1397.
71. Bachy B., Süß-Wolf R., Franke J. On the quality and the accuracy of the laser direct structuring, experimental investigation and optimization // *J. Laser Appl*. 2018. Vol. 30. P. 022006.
72. Fischer A.J., Meister S., Drummer D. Effect of fillers on the metallization of laser-structured polymer parts // *J. Polym. Eng*. 2017. Vol. 37, № 2. P. 151–161.
73. Xu H. et al. Laser-Induced Selective Metallization on Polymers for Both NIR and UV Lasers: Preparing 2D and 3D Circuits // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2023. Vol. 62, № 1. P. 395–404.
74. Zhang J., Zhou T., Wen L. Selective Metallization Induced by Laser Activation: Fabricating Metallized Patterns on Polymer via Metal Oxide Composite // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 10. P. 8996–9005.
75. Zhang J. et al. Exposing Metal Oxide with Intrinsic Catalytic Activity by Near-Infrared Pulsed Laser: Laser-Induced Selective Metallization on Polymer Materials // *Adv. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 4, № 23. P. 1700937.
76. Zhang J. et al. Laser-Induced Selective Metallization on Polymer Substrates Using Organocopper for Portable Electronics // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 14. P. 13714–13723.
77. Xu H. et al. Fabrication of Copper Patterns on Polydimethylsiloxane through Laser-Induced

- Selective Metallization // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. Vol. 60, № 24. P. 8821–8828.
78. Xu H. et al. Autocatalytic Laser Activator for Both UV and NIR Lasers: Preparation of Circuits on Polymer Substrates by Selective Metallization // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 14, № 27.
 79. Rytlewski P. et al. Laser-induced surface activation and electroless metallization of polyurethane coating containing copper(II) L-tyrosine // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 505. P. 144429.
 80. Lyalin A.A. et al. Laser-assisted Etching and Metallisation of Via-Holes in Polyethylene Terephthalate // *Adv. Mater. Opt. Electron.* 1995. Vol. 5. P. 299–303.
 81. Shafeev G., Marine W., Dallaporta H. Laser assisted metallization of polyphenylquinoxaline // *Thin Solid Films.* 1994. Vol. 241. P. 52–56.
 82. Shafeev G.A. et al. Enhanced adherence of electroless metal deposit on SiO₂ via control of the chemical environment of the Pd seeding layer // *Appl. Surf. Sci.* 1995. Vol. 86. P. 387–391.
 83. Ratautas K. et al. Laser-assisted selective copper deposition on commercial PA6 by catalytic electroless plating – Process and activation mechanism // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 470. P. 405–410.
 84. Ratautas K. Laser Assisted Selective Metallization of Polymers // 2018 13th International Congress Molded Interconnect Devices (MID). IEEE, 2018. P. 1–3.
 85. Ratautas K. et al. Laser-Induced Selective Electroless Plating on PC/ABS Polymer: Minimisation of Thermal Effects for Supreme Processing Speed // *Polymers (Basel).* 2020. Vol. 12, № 2427. P. 1–16.
 86. Panov M.S. et al. Laser-Induced Synthesis of Composite Materials Based on Iridium, Gold and Platinum for Non-Enzymatic Glucose Sensing // *Materials (Basel).* 2020. Vol. 13, № 3359. P. 1–11.
 87. Zarzar L.D. et al. Using Laser-Induced Thermal Voxels to Pattern Diverse Materials at the Solid-Liquid Interface // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8, № 33. P. 21134–21139.
 88. Khairullina E. et al. Rapid and effective method of laser metallization of dielectric materials using deep eutectic solvents with copper acetate // *J. Mater. Sci.* 2023. Vol. 58, № 22. P. 9322–9336.
 89. Kochemirovsky V.A. et al. The influence of non-ionic surfactants on laser-induced copper deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 494–499.
 90. Kordás K. et al. Laser-assisted metal deposition from liquid-phase precursors on polymers // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 172, № 1–2. P. 178–189.
 91. Shafeev G.A., Hoffmann P. Light-enhanced electroless Cu deposition on laser-treated polyimide surface // *Appl. Surf. Sci.* 1999. Vol. 138–139, № 1–4. P. 455–460.
 92. Logunov L.S. et al. Influence of the ligand nature on the in situ laser- induced synthesis of the

- electrocatalytically active copper microstructures // *Arab. J. Chem.* 2018. Vol. 11, № 5. P. 624–634.
93. Barauskaite V.E. et al. In situ laser-induced synthesis of gas sensing microcomposites based on molybdenum and its oxides // *Compos. Part B.* 2019. Vol. 157. P. 322–330.
94. Gordeychuk D.I. et al. Copper-based nanocatalysts produced via laser-induced ex situ generation for homo- and cross-coupling reactions // *Chem. Eng. Sci.* 2020. Vol. 227. P. 115940.
95. Tumkin I.I. et al. Laser-induced deposition of nanostructured copper microwires on surfaces of composite materials // *Surf. Coatings Technol.* 2015. Vol. 264. P. 187–192.
96. Smikhovskaia A. V et al. In situ laser-induced synthesis of copper - silver microcomposite for enzyme-free D -glucose and L -alanine sensing // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 488. P. 531–536.
97. Smikhovskaia A. V. et al. In situ laser-induced codeposition of copper and different metals for fabrication of microcomposite sensor-active materials // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1044. P. 138–146.
98. Panov M.S. et al. Talanta Non-enzymatic sensors based on in situ laser-induced synthesis of copper- gold and gold nano-sized microstructures // *Talanta.* 2017. Vol. 167. P. 201–207.
99. Mizoshiri M. et al. Direct writing of Cu-based micro-temperature detectors using femtosecond laser reduction of CuO nanoparticles // *Appl. Phys. Express.* 2016. Vol. 9. P. 036701.
100. Binh Nam V., Lee D. Highly transparent and low-voltage-driven soft actuators fabricated by laser digital patterning // *Opt. Laser Technol.* 2024. Vol. 168. P. 109853.
101. Kang B. et al. One-step fabrication of copper electrode by laser-induced direct local reduction and agglomeration of copper oxide nanoparticle // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 48. P. 23664–23670.
102. Lee D. et al. Vacuum-free, maskless patterning of Ni electrodes by laser reductive sintering of NiO nanoparticle ink and its application to transparent conductors // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8, № 10. P. 9807–9814.
103. Shin J. et al. Sensitive Wearable Temperature Sensor with Seamless Monolithic Integration // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, № 2. P. 1905527.
104. Mizoshiri M. et al. Direct fabrication of Cu/Cu₂O composite micro-temperature sensor using femtosecond laser reduction patterning // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 55. P. 06GP05.
105. Kefer S. et al. Tunable Bulk Polymer Planar Bragg Gratings Electrified via Femtosecond Laser Reductive Sintering of CuO Nanoparticles // *Adv. Opt. Mater.* 2021. Vol. 9. P. 2002203.
106. Roth G.L. et al. Fs-laser based hybrid micromachining for polymer micro-opto electrical systems // *Opt. Lasers Eng. Elsevier Ltd,* 2021. Vol. 137. P. 106362 Contents.
107. Lee H. et al. Enzyme-Based Glucose Sensor: From Invasive to Wearable Device // *Adv. Healthc. Mater.* 2018. Vol. 7, № 8. P. 1–14.

108. Guati C. et al. Progress on the influence of non-enzymatic electrodes characteristics on the response to glucose detection: A review (2016-2022) // *Rev. Chem. Eng.* 2024. Vol. 40, № 1. P. 123–148.
109. Dong Q., Ryu H., Lei Y. Metal oxide based non-enzymatic electrochemical sensors for glucose detection // *Electrochim. Acta.* 2021. Vol. 370. P. 137744.
110. He J. et al. Recent advances in perovskite oxides for non-enzymatic electrochemical sensors: A review // *Analytica Chimica Acta.* 2023. Vol. 1251. P. 341007.
111. Hassan M.H. et al. Recent advances in enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensing // *Sensors.* 2021. Vol. 21. P. 4672.
112. Thatikayala D. et al. Progress of Advanced Nanomaterials in the Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Glucose and H₂O₂ // *Biosensors.* 2020. Vol. 10. P. 151.
113. Gurusamy L. et al. Review of oxygen-vacancies nanomaterials for non-enzymatic electrochemical sensors application // *Coordination Chemistry Reviews.* 2023. Vol. 484. P. 215102.
114. Govindaraj M. et al. Current advancements and prospects of enzymatic and non-enzymatic electrochemical glucose sensors // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. Vol. 253. P. 126680.
115. H N.L.B. et al. Kinetic study of the mutarotation of D-glucose in concentrated aqueous solution by gas-liquid chromatography // *Food Chem.* 2001. Vol. 74. P. 119–124.
116. Largeaud F. et al. On the electrochemical reactivity of anomers: electrocatalytic oxidation of α - and β -D-glucose on platinum electrodes in acid and basic media // *J. Electroanal. Chem.* 1995. Vol. 397. P. 261–269.
117. Hwang D.W. et al. Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors – A review // *Anal. Chim. Acta.* 2018. Vol. 1033. P. 1–34.
118. Khairullina E.M. et al. High rate fabrication of copper and copper–gold electrodes by laser-induced selective electroless plating for enzyme-free glucose sensing // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 19521–19530.
119. Toghiani K.E., Compton R.G. Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors : A Perspective and an Evaluation // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. Vol. 5. P. 1246–1301.
120. Zhou C. et al. Non-enzymatic electrochemical sensors based on nanomaterials for detection of organophosphorus pesticide residues // *Environ. Sci. Adv.* 2023. Vol. 2. P. 933–956.
121. Park S. et al. Structural and electrochemical features of 3D nanoporous platinum electrodes // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55, № 6. P. 2029–2035.
122. Park S., Chung T.D., Kim H.C. Nonenzymatic Glucose Detection Using Mesoporous Platinum // *Anal. Chem.* 2003. Vol. 75, № 13. P. 3046–3049.
123. Han J. et al. Effect of Nanoporous Structure on Enhanced Electrochemical Reaction // *J. Phys.*

- Chem. C. 2010. Vol. 114, № 21. P. 9546–9553.
124. Luo Y. et al. Technology Roadmap for Flexible Sensors // ACS Nano. 2023. Vol. 17, № 6. P. 5211–5295.
 125. Pathiraja G., Bonner C.D.J., Obare S.O. Recent Advances of Enzyme-Free Electrochemical Sensors for Flexible Electronics in the Detection of Organophosphorus Compounds: A Review // Sensors. 2023. Vol. 23. P. 1226.
 126. Zhao Y. et al. Flexible and Stretchable Electrochemical Sensors for Biological Monitoring // Adv. Mater. 2023. P. 2305917.
 127. Kazanskiy N.L., Khonina S.N., Butt M.A. A review on flexible wearables-Recent developments in non-invasive continuous health monitoring // Sensors Actuators A Phys. 2024. Vol. 366. P. 114993.
 128. Tian H. et al. Electrochemical sensing fibers for wearable health monitoring devices // Biosensors and Bioelectronics. 2023. P. 115890.
 129. Cli A. et al. Strategies for Biomolecular Analysis and Continuous Physiological Monitoring // J. Am. Chem. Soc. 2021. Vol. 143. P. 5281–5294.
 130. Jin H., Abu-raya Y.S., Haick H. Advanced Materials for Health Monitoring with Skin-Based Wearable Devices // Adv. Healthc. Mater. 2017. Vol. 6, № 11. P. 1700024.
 131. Huynh T., Haick H. Autonomous Flexible Sensors for Health Monitoring // Adv Mater. 2018. Vol. 30, № 50. P. 1802337.
 132. Zheng X. et al. Smart biosensors and intelligent devices for salivary biomarker detection // Trends Anal. Chem. 2021. Vol. 140. P. 116281.
 133. Yang C. et al. Wearable and Implantable Intraocular Pressure Biosensors : Recent Progress and Future Prospects // Adv. Sci. 2021. Vol. 8. P. 2002971.
 134. Koralli P., Mouzakis D.E. Advances in Wearable Chemosensors // Chemosensors. 2021. Vol. 9, № 99. P. 1–21.
 135. Manmana Y., Kubo T., Otsuka K. Recent developments of point-of-care (POC) testing platform for biomolecules // Trends Anal. Chem. 2021. Vol. 135. P. 116160.
 136. Bian S. et al. Towards wearable and implantable continuous drug monitoring : A review // J. Pharm. Anal. 2021. Vol. 11, № 1. P. 1–14.
 137. Yao Y. et al. Integration of interstitial fluid extraction and glucose detection in one device for wearable non-invasive blood glucose sensors // Biosens. Bioelectron. 2021. Vol. 179. P. 113078.
 138. Zhou X. et al. Flexible Nonenzymatic Glucose Sensing with One-Step Laser-Fabricated Cu₂O/Cu Porous Structure // Adv. Engineering Mater. 2021. P. 2100192.
 139. Glasscott M.W. et al. Electrochemical sensors for the detection of fentanyl and its analogs : Foundations and recent advances // Trends Anal. Chem. 2020. Vol. 132. P. 116037.

140. Liu Y., Pharr M., Salvatore G.A. Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11. P. 9614–9635.
141. Behrent A. et al. Process-property correlations in laser-induced graphene electrodes for electrochemical sensing // *Microchim. Acta*. 2021. Vol. 188. P. 159.
142. Vernerová A. et al. Non-invasive determination of uric acid in human saliva in the diagnosis of serious disorders // *Clin. Chem. Lab. Med.* 2021. Vol. 59, № 5. P. 797–812.
143. Jarnda K. V. et al. Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensor for the detection of glucose in tears and saliva: A Review // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2023. Vol. 363. P. 114778.
144. Liu T. et al. Recent Advancements in Physiological, Biochemical, and Multimodal Sensors Based on Flexible Substrates: Strategies, Technologies, and Integrations // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2023. Vol. 15, № 18. P. 21721–21745.
145. Shin H. et al. Recent progress on wearable point-of-care devices for ocular systems // *Lab Chip*. 2021. Vol. 21. P. 1269–1286.
146. Zhou F. et al. Flexible electrochemical sensor with Fe/Co bimetallic oxides for sensitive analysis of glucose in human tears // *Anal. Chim. Acta*. 2023. Vol. 1243. P. 340781.
147. Kim J. et al. Simultaneous Monitoring of Sweat and Interstitial Fluid Using a Single Wearable Biosensor Platform // *Adv. Sci*. 2018. Vol. 5. P. 1800880.
148. Campbell A.S., Kim J., Wang J. Wearable electrochemical alcohol biosensors // *Curr. Opin. Electrochem*. 2018. Vol. 10. P. 126–135.
149. Kim J. et al. Wearable biosensors for healthcare monitoring // *Nat. Biotechnol*. 2019. Vol. 37. P. 389–406.
150. Kim T. et al. A 3D Printed Wearable Bioelectronic Patch for Multi-Sensing and In Situ Sweat Electrolyte Monitoring // *Adv. Mater. Technol*. 2021. Vol. 6. P. 2001021.
151. Xu L. et al. Advances in wearable flexible electrochemical sensors for sweat monitoring: A mini-review // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2023. Vol. 18. P. 13–19.
152. Gao F. et al. Wearable and flexible electrochemical sensors for sweat analysis: a review // *Microsystems Nanoeng*. 2023. Vol. 9, № 1. P. 1–21.
153. Lv M. et al. A stretchable wearable sensor with dual working electrodes for reliable detection of uric acid in sweat // *Analytica Chimica Acta*. 2024. Vol. 1287. P. 342154.
154. Yoon H. et al. A chemically modified laser-induced porous graphene based flexible and ultrasensitive electrochemical biosensor for sweat glucose detection // *Sensors Actuators B. Chem*. 2020. Vol. 311. P. 127866.
155. Karuppaiah G. et al. Electrochemical sensors for cortisol detection: Principles, designs, fabrication, and characterisation // *Biosensors and Bioelectronics*. 2023. Vol. 239. P. 115600.

156. Sharma A. et al. Ultrasensitive electrochemical sensor for detection of salivary cortisol in stress conditions // *Microchim. Acta*. 2024. Vol. 191. P. 103.
157. Hong Y.J. et al. Multifunctional Wearable System that Integrates Sweat-Based Sensing and Vital-Sign Monitoring to Estimate Pre-/Post-Exercise Glucose Levels // *Adv. Funct. Mater.* 2018. Vol. 28, № 47. P. 1805754.
158. Zanfrotnini B., Pigani L., Zanardi C. Recent advances in the direct electrochemical detection of drugs of abuse // *J. Solid State Electrochem.* 2020. Vol. 24. P. 2603–2616.
159. Tai L. et al. Methylxanthine Drug Monitoring with Wearable Sweat Sensors // *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, № 23. P. 1707442.
160. Mishra R.K. et al. Wearable Flexible and Stretchable Glove Biosensor for On-Site Detection of Organophosphorus Chemical Threats // *ACS Sensors*. 2017. Vol. 2. P. 553–561.
161. Windmiller J.R. et al. Electrochemical sensing based on printable temporary transfer tattoos // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 6794–6796.
162. Bariya M. et al. Roll-to-Roll Gravure Printed Electrochemical Sensors for Wearable and Medical Devices // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, № 7. P. 6978–6987.
163. Qin Y. et al. Inkjet Printing of a Highly Loaded Palladium Ink for Integrated, Low-Cost pH Sensors // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26, № 27. P. 4923–493.
164. Park H. et al. Laser-Based Selective Material Processing for Next-Generation Additive Manufacturing // *Advanced Materials*. 2023. P. 2307586. 2023.
165. Zhang T. et al. Highly Sensitive Wearable Sensor Based on (001)-Orientated TiO₂ for Real-Time Electrochemical Detection of Dopamine, Tyrosine, and Paracetamol // *Small*. 2024. P. 2312238.
166. Cano-Raya C. et al. Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics – A review // *Appl. Mater. Today*. 2019. Vol. 15. P. 416–430.
167. Lin Y.M., Yen S.C. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 178, № 1–4. P. 116–126.
168. Muench F. et al. Template-Free Electroless Plating of Gold Nanowires: Direct Surface Functionalization with Shape-Selective Nanostructures for Electrochemical Applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 36. P. 31142–31152.
169. Stepniowski W.J. et al. Morphology and photoluminescence of nanostructured oxides grown by copper passivation in aqueous potassium hydroxide solution // *Mater. Lett.* 2017. Vol. 198. P. 89–92.
170. Khairullina E.M. et al. Laser-Assisted Surface Modification of Ni Microstructures with Au and Pt toward Cell Biocompatibility and High Enzyme-Free Glucose Sensing // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, № 28. P. 18099–18109.
171. Tumkin I.I. et al. Copper and nickel microsensors produced by selective laser reductive sintering

- for non-enzymatic glucose detection // *Materials (Basel)*. 2021. Vol. 14, № 10. P. 1–11.
172. Khairullina E. et al. An aligned octahedral core in a nanocage: synthesis, plasmonic, and catalytic properties // *Nanoscale*. 2019. Vol. 11. P. 3138–3144.
173. Stupin D.D. et al. Adaptive Filtering to Enhance Noise Immunity of Impedance and Admittance Spectroscopy: Comparison with Fourier Transformation // *Phys. Rev. Appl.* 2017. Vol. 7, № 5. P. 1–11.
174. Bai S. et al. Laser-assisted reduction of highly conductive circuits based on copper nitrate for flexible printed sensors // *Nano-Micro Lett.* 2017. Vol. 9, № 42. P. 1–13.
175. Вейко В.П., Киеу К.К., Яковлев Е.Б. Лазерная аморфизация стеклокерамик: основные закономерности и новые возможности изготовления микрооптических элементов // *Квантовая электроника*. 2007. Vol. 37, № 1. P. 9298.
176. Mizoshiri M. et al. Effect of Substrates on Femtosecond Laser Pulse-Induced Reductive Sintering of Cobalt Oxide Nanoparticles // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 3356. P. 1–12.
177. Dean J.A. *Lange's Handbook Of Chemistry*, 15th ed. // McGraw-Hill: New York. 1999. 1466 p.
178. Eslami M. et al. Study on tribological behavior of electrodeposited Cu-Si₃N₄ composite coatings // *Mater. Des.* 2014. Vol. 58. P. 557–569.
179. Wang H. et al. Synergistic enhancement of electrocatalytic CO₂ reduction to C₂ oxygenates at nitrogen-doped nanodiamonds/Cu interface // *Nat. Nanotechnol.* 2020. Vol. 15, № 2. P. 131–137.
180. Zhu H. et al. Advances in non-enzymatic glucose sensors based on metal oxides // *J. Mater. Chem. B*. 2016. Vol. 4. P. 7333.
181. Ngamaroonchote A. et al. Highly branched gold – copper nanostructures for non-enzymatic specific detection of glucose and hydrogen peroxide // *Microchim. Acta*. 2020. Vol. 187. P. 559.
182. Wang N. et al. Detection of H₂O₂ at the Nanomolar Level by Electrode Modified with Ultrathin AuCu Nanowires // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87. P. 457–463.
183. Huang S. et al. Electrochemical sensor for nitrite using a glassy carbon electrode modified with gold-copper nanochain networks // *Microchim Acta*. 2016. Vol. 183. P. 791–797.
184. Radnik J., Mohr C., Claus P. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. Vol. 5. P. 172–177.
185. Shen L., Zhou X., Wang A. Hydrothermal conversion of high-concentrated glycerol to lactic acid catalyzed by bimetallic CuAu_x (x =0.01-0.04) nanoparticles and their reaction kinetics // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 30725–30739.
186. Torres-Ochoa J.A. et al. Peak-fitting of Cu 2p photoemission spectra in Cu₀, Cu¹⁺, and Cu²⁺ oxides: A method for discriminating Cu₀ from Cu¹⁺ // *Appl. Surf. Sci.* 2023. Vol. 622. P. 156960.
187. Khalakhan I. et al. On the interpretation of X-ray photoelectron spectra of Pt-Cu bimetallic alloys

- // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 2021. Vol. 246. P. 147027.
188. Tang A. et al. One-pot synthesis and self-assembly of colloidal copper(I) sulfide nanocrystals // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 285602.
 189. Gizinski D. et al. Nanostructured Anodic Copper Oxides as Catalysts in Electrochemical and Photoelectrochemical Reactions // Catalysts. 2020. Vol. 10. P. 1338.
 190. Stepniowski W.J., Misiolek W.Z. Review of Fabrication Methods , Physical Properties , and Applications of Nanostructured Copper Oxides Formed via Electrochemical Oxidation // Nanomaterials. 2018. Vol. 8. P. 379.
 191. Stepniowski W.J. et al. Investigation of oxide nanowires growth on copper via passivation in NaOH aqueous solution // Surfaces and Interfaces. 2019. Vol. 14. P. 15–18.
 192. Filipic G., Cvelbar U. Copper oxide nanowires: a review of growth // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 194001.
 193. Ha T., Tuyen V. Phase transition of Cu₂O to CuO nanocrystals by selective laser heating // Mater. Sci. Semicond. Process. 2016. Vol. 46. P. 6–9.
 194. Chen L. et al. Design of Cu₂O-Au composite microstructures for surface-enhanced Raman scattering study // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2016. Vol. 507. P. 96–102.
 195. Mao Y. et al. Electrochemical synthesis of hierarchical Cu₂O stars with enhanced photoelectrochemical properties // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 62. P. 1–7.
 196. Xu J.F. et al. Raman Spectra of CuO Nanocrystals // J. Raman Spectrosc. 1999. Vol. 30. P. 413–415.
 197. Xu J.F. et al. Preparation and Characterization of CuO Nanocrystals // J. Solid State Chem. 1999. Vol. 147. P. 516–519.
 198. Kang M., Gewirth A.A. Voltammetric and force spectroscopic examination of oxide formation on Cu(111) in basic solution // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, № 47. P. 12211–12220.
 199. Bogdanowicz R. et al. Ellipsometric study of oxide formation on Cu electrode in 0.1 M NaOH // J. Solid State Electrochem. 2009. Vol. 13, № 11. P. 1639–1644.
 200. Gong Q. et al. Enhanced non-enzymatic glucose sensing of Cu – BTC- derived porous copper@carbon agglomerate // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53, № 10. P. 7305–7315.
 201. Zhao J. et al. Electro-oxidation of glucose at self-assembled monolayers incorporated by copper particles // Talanta. 2006. Vol. 70. P. 449–454.
 202. Giorgio M. et al. Hydrogen peroxide: A metabolic by-product or a common mediator of ageing signals? // Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 2007. Vol. 8, № 9. P. 722–728.
 203. Dhara K., Mahapatra D.R. Recent advances in electrochemical nonenzymatic hydrogen peroxide sensors based on nanomaterials: a review // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54. P. 12319–12357.
 204. Sophia J., Muralidharan G. Amperometric sensing of hydrogen peroxide using glassy carbon

- electrode modified with copper nanoparticles // *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 70. P. 315–320.
205. Somasundrum M., Kirtikara K., Tanticharoen M. Amperometric determination of hydrogen peroxide by direct and catalytic reduction at a copper electrode // *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol. 319, № 1–2. P. 59–70.
206. Ensafi A.A., Abarghoui M.M., Rezaei B. Electrochemical determination of hydrogen peroxide using copper/porous silicon based non-enzymatic sensor // *Sensors Actuators, B Chem.* 2014. Vol. 196. P. 398–405.
207. Qian T. et al. Ultrasensitive dopamine sensor based on novel molecularly imprinted polypyrrole coated carbon nanotubes // *Biosens. Bioelectron.* 2014. Vol. 58. P. 237–241.
208. Kohila rani K. et al. Simple preparation of gold nanoparticle-decorated copper cross-linked pectin for the sensitive determination of hydrogen peroxide // *Ionics (Kiel)*. 2019. Vol. 25. P. 309–317.
209. Alencar L.M. et al. Chemical One-step synthesis of crumpled graphene fully decorated by copper-based nanoparticles: Application in H₂O₂ sensing // *Sensors Actuators B. Chem.* 2022. Vol. 360. P. 131649.
210. Xu L. et al. Copper and molybdenum dioxide co - doped octahedral porous carbon framework for high sensitivity electrochemical detection of hydrogen peroxide // *Ionics (Kiel)*. 2022. Vol. 28. P. 919–925.
211. Li W. et al. High catalytic performance non-enzymatic H₂O₂ sensor based on Cu₂O@Cu₉S₅ yolk-shell nanospheres // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 587. P. 152766.
212. Li D. et al. Hydrogen peroxide sensing using Cu₂O nanocubes decorated by AgAu alloy nanoparticles // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 690. P. 1–7.
213. Paramparambath S. et al. Nonenzymatic Electrochemical Sensor Based on CuO-MgO Composite for Dopamine Detection // *IEEE Sens. J.* 2021. Vol. 21, № 22. P. 25597–25605.
214. Zou J. et al. An ultra-sensitive electrochemical sensor based on 2D g-C₃N₄/CuO nanocomposites for dopamine detection // *Carbon N. Y.* 2018. Vol. 130. P. 652–663.
215. Amara U. et al. Copper oxide integrated perylene diimide selfassembled graphitic pencil for robust nonenzymatic dopamine detection // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 25084–25095.
216. Huang Y. et al. Synthesis of CuO/g-C₃N₄ composites, and their application to voltammetric sensing of glucose and dopamine // *Microchim. Acta.* 2019. Vol. 186. P. 10.
217. Sundar S., Venkatachalam G. Biosynthesis of Copper Oxide (CuO) Nanowires and Their Use for the Electrochemical Sensing of Dopamine // *Nanomaterials.* 2018. Vol. 8. P. 823.
218. Khairullina E.M. et al. Laser-assisted surface activation for fabrication of flexible non-enzymatic Cu-based sensors // *Microchim. Acta.* Springer Vienna, 2022. Vol. 189, № 7.
219. Saraf S., Singh A., Desai B.G. Estimation of Porosity and Pore size distribution from Scanning Electron Microscope image data of Shale samples: A case study on Jhuran formation of Kachchh

- Basin, India. // *Explor. Geophys.* 2019. Vol. 2019, № 1. P. 10–13.
220. Jiang H. et al. Nanoscale Laser Metallurgy and Patterning in Air Using MOFs // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 13. P. 5481–5489.
221. Tang Y.J. et al. Laser-Induced Annealing of Metal–Organic Frameworks on Conductive Substrates for Electrochemical Water Splitting // *Adv. Funct. Mater.* 2021. Vol. 31, № 31. P. 2102648.
222. Guo S. et al. Recent Advances in Laser-Induced Synthesis of MOF Derivatives // *Adv. Mater.* 2023.
223. Маньшина, А. А. Лазерно-индуцированный синтез металлических и гибридных металл/углеродных наноматериалов : дис. д. х. н.: 02.00.11 / Маньшина Алина Анвяровна. - М., 2016. - 335 с. 2016.
224. Kerner Z., Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes // *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 46. P. 207–211.
225. Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 1994. Vol. 364, № 1–2.
226. Hashimoto M. et al. Matrix metalloproteases inhibition and biocompatibility of gold and platinum nanoparticles // *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 2016. Vol. 104, № 1. P. 209–217.
227. Yang Y. et al. Catalytic Modification of Porous Two-Dimensional Ni-MOFs on Portable Electrochemical Paper-Based Sensors for Glucose and Hydrogen Peroxide Detection // *Biosensors.* 2023. Vol. 13, № 508. P. 1–1.
228. Zhang C. et al. Hierarchical porous Ni/NiO core-shells with superior conductivity for electrochemical pseudo-capacitors and glucose sensors // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 10519–10525.
229. El Khatib K.M., Abdel Hameed R.M. Development of Cu₂O/Carbon Vulcan XC-72 as non-enzymatic sensor for glucose determination // *Biosens. Bioelectron.* 2011. Vol. 26. P. 3542–3548.
230. Zhou J. et al. Electrodeposition of bimetallic NiAu alloy dendrites on carbon papers as highly sensitive disposable non-enzymatic glucose sensors // *Mater. Lett.* 2020. Vol. 273. P. 127912.
231. Jin C., Taniguchi I. Electrocatalytic Oxidation of Glucose on Gold Nanocomposite Electrodes. 2020. Vol. 2020, № 9. P. 1298–1301.
232. Dolinska J. et al. Glucose Electrooxidation in Bimetallic Suspensions of Nanoparticles in Alkaline Media // *ChemElectroChem.* 2015. Vol. 2, № 8. P. 1199–1205.
233. Xu Y., Zhang B. Recent advances in porous Pt-based nanostructures: Synthesis and electrochemical applications // *Chemical Society Reviews.* 2014. Vol. 43, № 8. P. 2439–2450.
234. Lu L.M. et al. A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: Enhancing sensitivity through a nanowire array strategy // *Biosens. Bioelectron.* 2009. Vol. 25,

- № 1. P. 218–223.
235. Nie H. et al. Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes // *Biosens. Bioelectron.* 2011. Vol. 30, № 1. P. 28–34.
236. Wang L. et al. A green and simple strategy to prepare graphene foam-like three-dimensional porous carbon/Ni nanoparticles for glucose sensing // *Sensors Actuators, B Chem.* 2017. Vol. 239. P. 172–179.
237. Qin L. et al. Synthesis of Ni/Au multilayer nanowire arrays for ultrasensitive non-enzymatic sensing of glucose // *Sensors Actuators, B Chem.* 2017. Vol. 240. P. 779–784.
238. Wang L. et al. One-step electrodeposition of AuNi nanodendrite arrays as photoelectrochemical biosensors for glucose and hydrogen peroxide detection // *Biosens. Bioelectron.* 2019. Vol. 142, № 1. P. 111577.
239. Sheng Q. et al. Pt_xNi/C nanostructured composites fabricated by chemical reduction and their application in non-enzymatic glucose sensors // *Sensors Actuators, B Chem.* 2014. Vol. 203. P. 588–595.
240. Zhao Y. et al. Nonenzymatic detection of glucose using three-dimensional PtNi nanoclusters electrodeposited on the multiwalled carbon nanotubes // *Sensors Actuators, B Chem.* 2016. Vol. 231. P. 800–810.
241. Gao H. et al. One-step electrochemical synthesis of PtNi nanoparticle-graphene nanocomposites for nonenzymatic amperometric glucose detection // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. Vol. 3, № 8. P. 3049–3057.
242. Huang Y. et al. Copper circuits fabricated on flexible polymer substrates by a high repetition rate femtosecond laser-induced selective local reduction of copper oxide nanoparticles // *Opt. Express.* 2021. Vol. 29, № 3. P. 4453.
243. Xiao J., Qi L. Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals // *Nanoscale.* 2011. Vol. 3, № 4. P. 1383–1396.
244. McEachran M. et al. Ultrathin gold nanoframes through surfactant-free templating of faceted pentagonal silver nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 21. P. 8066–8069.
245. Skrabalak S.E. et al. Gold Nanocages: Synthesis, Properties, and Applications. 2008. Vol. 41, № 12. P. 1587–1595.
246. Liu M. et al. Enhanced electrocatalytic CO₂ reduction via field-induced reagent concentration // *Nature.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 537, № 7620. P. 382–386.
247. Klinkova A. et al. Large-Scale Synthesis of Metal Nanocrystals in Aqueous Suspensions // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, № 9. P. 3196–3202.
248. Skrabalak S.E. et al. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages // *Nat. Protoc.* 2007.

- Vol. 2, № 9. P. 2182–2190.
249. Tao A.R., Habas S., Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals // *Small*. 2008. Vol. 4, № 3. P. 310–325.
 250. Lu F. et al. Discrete nanocubes as plasmonic reporters of molecular chirality // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 7. P. 3145–3151.
 251. Fan F.R. et al. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: From gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 22. P. 6949–6951.
 252. Al. M.Y. et. Au@Ag Core-Shell Nanocubes with Finely Tuned and Well-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, and Optical Properties // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 11. P. 6725–6734.
 253. Kale M.J., Avanesian T., Christopher P. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures // *ACS Catal.* 2014. Vol. 4, № 1. P. 116–128.
 254. Özbek M.A. et al. A novel biosensor based on graphene/platinum nanoparticles/Nafion composites for determination of glucose // *J. Solid State Electrochem.* 2021. Vol. 25, № 5. P. 1601–1610.
 255. Liu C.T. et al. A salivary glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in Nafion-carbon nanotubes nanocomposites modified on screen printed electrode // *Microchem. J.* 2023. Vol. 191. P. 108872.
 256. Chen D. et al. PVDF-Nafion nanomembranes coated microneedles for in vivo transcutaneous implantable glucose sensing // *Biosens. Bioelectron.* 2015. Vol. 74. P. 1047–1052.
 257. Heitner-Wirguin C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: Structure, properties and applications // *J. Memb. Sci.* 1996. Vol. 120, № 1. P. 1–33.
 258. Zhao F. et al. Research on laser-assisted selective metallization of a 3D printed ceramic surface // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10. P. 44015–44024.
 259. Assaf Y., Kietzig A.M. Optical and chemical effects governing femtosecond laser-induced structure formation on polymer surfaces // *Mater. Today Commun.* 2018. Vol. 14, № January. P. 169–179.
 260. Sacher E., Kowalczyk S.P. Metallization of Polymers // *American Chemical Society at the International Symposium on the Metallization of Polymers*. 1990. 1–531 p.
 261. Rebollar E. et al. Physicochemical modifications accompanying UV laser induced surface structures on poly(ethylene terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 33. P. 17551–17559.
 262. Ouhlal A. et al. Chemical bonding of copper and chromium at the carbonyl group of acetone // *Chem. Phys. Lett.* 1993. Vol. 202, № 1–2. P. 51–56.
 263. Ouhlal A., Selmani A., Yelon A. Copper/polyimide interaction: A local spin density study // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1995. Vol. 9, № 7. P. 971–982.