

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*

Левшакова Александра Сергеевна

**Глубокие эвтектические растворители как среда для лазерного синтеза  
функциональных материалов**

Научная специальность 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Маньшина Алина Анвяровна

Санкт-Петербург

2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	15
1.1. Электрохимические ферментные и бесферментные сенсоры .....	15
1.2. Механизмы электрокаталитического окисления органических молекул на поверхности переходных металлов .....	18
1.3. Методы получения электродных материалов для бесферментных сенсоров .....	21
1.4. Лазерно-индуцированное осаждение .....	24
1.5. Глубокие эвтектические растворители .....	27
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть .....	30
2.1. Материалы, использованные в работе .....	30
2.2. Приготовление глубоких эвтектических растворителей.....	32
2.3. Приготовление подложек .....	32
2.4. Схема экспериментальной установки для лазерного осаждения .....	33
2.5. Методы характеристики синтезированных веществ .....	33
2.6. Электрохимические измерения.....	34
ГЛАВА 3. Лазерно-индуцированное осаждение металлических и композитных металл/углеродных наноматериалов из ГЭР.....	37
3.1. Демонстрация принципиальной возможности лазерно-индуцированного осаждения металлов из глубоких эвтектических растворителей .....	38
3.2. Роль глубоких эвтектических растворителей в лазерно-индуцированном осаждении.....	42
3.3. Изучение реологических свойств ГЭР на основе холина хлорида и карбоновых кислот и их смесей с водой.....	44
3.4. Влияние состава среды на синтез медных структур из глубоких эвтектических растворителей, содержащих винную/лимонную кислоту и хлорид меди, под воздействием лазерного излучения .....	47

3.4.1. Определение оптимальной концентрации соли металла в глубоких эвтектических растворителях для лазерно-индуцированного осаждения .....	49
3.4.2. Влияние очистки поверхности образцов .....	51
3.5. Влияние аниона соли металла на процесс лазерно-индуцированного осаждения меди из глубоких эвтектических растворителей, содержащих винную/лимонную кислоту.....	52
3.6. Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей при добавлении доноров водородной связи с восстанавливающей способностью .....	57
3.6.1. Влияние концентрации донора-восстановителя на лазерно-индуцированное осаждение из глубоких эвтектических растворителей.....	59
3.7. Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей на гибкие и непланарные поверхности .....	64
3.7.1. Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей на поверхности полиимида .....	64
3.7.2. Синтез меди из глубоких эвтектических растворителей под действием лазерного излучения на поверхности полиэтилентерефталата .....	69
3.8. Синтез меди из глубоких эвтектических растворителей под действием лазерного излучения на непланарные стеклянные поверхности.....	70
3.9. Лазерно-индуцированное осаждение никеля из глубоких эвтектических растворителей .....	70
3.10. Лазерно-индуцированное осаждение кобальта из глубоких эвтектических растворителей .....	74
3.11. Лазерно-индуцированное осаждение хрома из глубоких эвтектических растворителей .....	78
3.12. Лазерно-индуцированное осаждение биметаллических структур из глубоких эвтектических растворителей.....	80
3.13. Лазерно-индуцированное осаждение композитных структур в системе никель/графен из глубоких эвтектических растворителей .....	87

3.14. Влияние глубоких эвтектических растворителей как среды для на процессы лазерно-индуцированного осаждения по сравнению с водными растворами .....	90
3.15. Механизмы и закономерности лазерно-индуцированного осаждения из глубоких эвтектических растворителей.....	91
ГЛАВА 4. Функциональные свойства синтезированных материалов .....	97
4.1. Исследование электрокаталитических свойств медных структур в реакции окисления глюкозы и перекиси водорода.....	97
4.2. Исследование электрокаталитических свойств никелевых структур в реакции окисления дофамина и парацетамола.....	99
4.3. Исследование электрокаталитических свойств никелевых и биметаллических структур в реакции окисления дофамина .....	103
4.4. Исследование электрокаталитических свойств композитных структур, состоящих из никеля и графена в реакции окисления глюкозы.....	105
Заключение .....	108
Благодарности .....	111
Список сокращений и условных обозначений.....	112
Список литературы .....	113

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие фундаментальных основ получения наноразмерных и наноструктурированных объектов в настоящее время является одной из ключевых задач неорганической химии. Несмотря на разнообразие существующих методов синтеза неорганических наноструктур и наноматериалов, стремительное развитие нанотехнологий требует поиска новых решений как для повышения эффективности методик синтеза, так и разработки следующих поколений устройств на основе наноматериалов.

Одним из важнейших направлений в этой области является синтез электрокаталитически активных наноструктурированных покрытий с заданной геометрией на поверхности разнообразных подложек для измерения различных физических и химических параметров. Такие исследования отличает стремление к локальной металлизации диэлектрических поверхностей. Эффективным инструментом, обеспечивающим высочайшую направленность излучения и возможность адресного воздействия на реакционные среды, являются лазеры. Подобная локализация процесса синтеза является затруднительной при применении классических методов синтеза. В свою очередь, применение лазерного излучения обеспечивает точный контроль над процессом синтеза посредством регулировки мощности, области и времени воздействия, что позволяет изменять структуру материала на наноуровне, тем самым открывая перспективы для создания материалов с уникальными характеристиками.

Среди работ, посвященных лазерному синтезу, чрезвычайно актуальными являются исследования процессов формирования материалов с высокой электрохимической активностью, которые широко применяются в производстве высокочувствительных электрохимических сенсоров для обнаружения ключевых биологических аналитов. Для этих целей наилучшим образом подходит метод лазерно-индуцированного осаждения, который представляет собой один из передовых и инновационных подходов к синтезу неорганических материалов, возможности которого еще далеко не исчерпаны. Однако, одной из существенных проблем, ограничивающей практическое использование этого метода, остается использование в качестве среды для осаждения водных или органических растворов прекурсоров металлов, приводящих к ряду ограничений, связанных с кипением растворов и следующей из этого

расфокусировкой лазерного пучка, окислению синтезируемых структур, низкой скорости лазерного синтеза. Указанные недостатки приводят к недостаточной контролируемости процесса синтеза и изменениям в морфологии структур, что может иметь критическое влияние на аналитические и эксплуатационные характеристики получаемых сенсорноактивных материалов.

В данной работе предложено использование глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в качестве среды для проведения лазерно-индуцированного осаждения. Постоянно растущее число публикаций свидетельствует о чрезвычайной актуальности этих систем и о возможности использования ГЭР в качестве ценной альтернативы водным и органическим растворителям. ГЭР обладают рядом преимуществ, которые делают их применение в высокой степени привлекательным для лазерно-индуцированного осаждения. ГЭР традиционно относят к «зеленой химии», поскольку при их приготовлении используются только экологически чистые и безопасные вещества. Кроме того, ГЭР обладают более высокой электрохимической и термической стабильностью, чем водные растворы солей металлов, что позволяет их использовать в широком температурном диапазоне. Высокая растворимость солей металлов в ГЭР позволяет проводить лазерное осаждение на значительно более высоких скоростях, чем из низкоконцентрированных водных растворов. Также ГЭР обладают достаточно высокой вязкостью и образуют тонкие пленки на поверхности подложек, что обеспечивает значительное снижение расхода реагентов и упрощает процедуру лазерно-индуцированного осаждения. Учитывая вышеизложенное, ГЭР можно рассматривать как перспективные растворители для осаждения металлов под действием лазерного облучения.

Данная работа посвящена исследованию лазерно-индуцированного осаждения сенсорно-активных металлических наноструктурированных материалов из среды глубоких эвтектических растворителей. В работе были изучены и оптимизированы как физические, так и химические параметры, влияющие на процесс лазерно-индуцированного осаждения. Применимость полученных в работе наноструктур была подтверждена электрохимическими исследованиями, в которых синтезированные материалы были использованы в качестве рабочих электродов для бесферментного определения различных биологически важных аналитов. Предложенный подход позволяет изготавливать наноструктурированные металлические и композитные

материалы не только на жестких подложках, но также на гибких полимерных и непланарных поверхностях, что открывает множество возможностей для использования данного метода в сфере электроники и биосенсорики, в том числе для создания гибких электрохимических сенсоров.

### **Актуальность темы**

Одной из ключевых задач неорганической химии и химического материаловедения являются исследования, направленные на синтез наноструктурированных неорганических материалов с уникальными свойствами. Высокая востребованность электрохимических платформ вызывает необходимость создания новых методик получения высокоэффективных сенсорноактивных материалов на поверхностях разнообразных жестких и гибких подложек.

Лазеры представляют собой эффективный инструмент с уникальной способностью к точной адресации излучения и направленному взаимодействию с реакционными средами. В отличие от традиционных методов синтеза, лазеры обеспечивают возможность локализации реакции, обеспечивая высокую точность и контроль над протекающими процессами, что подчеркивает актуальность исследования лазерного синтеза. Преимуществами метода лазерно-индуцированного осаждения также являются высокая адгезия структур, экономическая эффективность синтеза, контроль стабильности свойств материала – все это открывает возможности высокоэффективного получения материалов, необходимых для создания электрохимических платформ для медицинских и биологических приложений.

Тем не менее, существующая методика ЛИО не лишена некоторых недостатков, в числе которых низкая скорость процесса, окисление осаждаемого металла и неоднородная морфология структур. Поэтому, для полноценного раскрытия потенциала лазерного осаждения, необходимо модифицировать процесс синтеза. Использование глубоких эвтектических растворителей в лазерно-индуцированном синтезе, приводит к значительным улучшениям в процессе ЛИО, что позволяет более эффективно создавать уникальные функциональные материалы для широкого спектра применений. Однако необходимо принять в расчёт, что эффекты, возникающие в результате взаимодействия лазерного излучения с веществом, в значительной мере зависят от физико-химических свойств среды, на которую направлено воздействие. Данное обстоятельство вызывает

потребность в проведении комплексных научных исследований для оптимизации указанных процессов.

Таким образом, актуальность данной диссертационной работы связана с детальным исследованием процессов лазерно-индуцированного осаждения из глубоких эвтектических растворителей, которое позволит выявить основные закономерности формирования наноструктурированных материалов. В данной работе представлен перспективный и актуальный метод синтеза наноструктурных материалов с электрохимической активностью, открывающий новые возможности для создания современных электрохимических сенсоров и устройств.

**Целью диссертационной работы** является лазерно-индуцированный синтез электрокаталитически активных металлических и композитных структур из глубоких эвтектических растворителей.

**Задачи работы:**

- Лазерно-индуцированное осаждение металлических структур (Cu, Ni, Cr, Co), биметаллических структур (Ni-Cu, Ni-Co) и металл-углеродных композитных структур (Ni-графен) под воздействием лазерного излучения на ГЭР
- Оптимизация физических и химических параметров, влияющих на процессы ЛИО из ГЭР
- Оптимизация условий лазерного осаждения
- Характеризация синтезированных структур
- Исследование электрокаталитического отклика синтезированных структур при детектировании биологически значимых аналитов (глюкоза, перекись водорода, дофамин, парацетамол).

**Научная новизна**

В ходе диссертационного исследования было впервые предложено использование ГЭР в качестве среды для лазерно-индуцированного осаждения и разработаны методики «зеленого» и высокоэффективного синтеза нано- и микроструктурированных металлических структур под действием лазерного излучения из глубоких эвтектических растворителей. В работе впервые рассматриваются окислительно-восстановительные процессы, протекающие на границе раздела фаз ГЭР/подложка под действием лазерного



излучения, приводящие к образованию металлической или композитной фазы. Изучено влияние параметров синтеза на структуру и свойства получаемых материалов.

В работе впервые показано получение металлических наноструктур – (Cu, Ni, Cr, Co), биметаллических структур (Ni-Cu, Ni-Co) и металл-углеродных композитных структур (Ni-графен) методом лазерно-индуцированного осаждения из ГЭР на плоских, гибких и изогнутых поверхностях. Проведен анализ свойств получаемых структур в зависимости от различных физических и химических факторов. Впервые продемонстрирована активность полученных структур при электрохимическом детектировании биологически важных аналитов (глюкозы, дофамина, парацетамола).

### **Практическая значимость работы**

В результате выполнения диссертационного исследования был предложен быстрый (до 10 мм/с), экологичный и высокоэффективный метод лазерно-индуцированной металлизации плоских, изогнутых и гибких подложек из растворов коммерчески доступных прекурсоров. Проведена оптимизация условий лазерно-индуцированного осаждения, при этом были изучены и оптимизированы как физические, так и химические параметры, влияющие на протекающие процессы. Показана возможность практического применения синтезированных структур в реакции электрохимического детектирования глюкозы, дофамина, парацетамола, перекиси водорода, что может быть использовано для создания бесферментных сенсорных платформ.

### **Методология и методы исследования**

Эксперименты по лазерно-индуцированному осаждению проводили на специализированной установке, включающей в себя твердотельный непрерывный Nd:YAG лазер с диапазоном рабочих плотностей мощности 0,1 – 30 кВт/см<sup>2</sup> с длиной волны лазерного излучения 532 нм, в которой луч твердотельного лазера фокусируется в пятно диаметром 50 мкм в диаметре на границе подложка-ГЭР.

Для изучения свойств синтезированных металлических и композитных структур был задействован широкий спектр физико-химических методов анализа. Применялись методы рентгенофазового анализа (РФА), оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного рентгеноспектрального

микроанализа (РСМА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Электрохимические свойства полученных композитных структур изучались методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии, дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ).

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на 8 международных и российских конференциях:

1. **FLAMN 2022** «Laser-induced deposition of copper and nickel from deep eutectic solvents» A.S. Levshakova, E.M. Khairullina, A. Yu. Shishov, I.I. Tumkin
2. **APCOM 2022** «Deep eutectic solvents for laser induced synthesis of functional materials» A.S. Levshakova, E.M. Khairullina, A. Yu. Shishov, I.I. Tumkin
3. **ASCO-NANOMAT 2022** «Laser-assisted fabrication of electrode materials for non-enzymatic sensors using deep eutectic solvents» Levshakova A.S., Khairullina E.M., Shishov A.Yu., Tumkin I.I.
4. **Наука 2022** «HIGH RATE LASER INDUCED FABRICATION OF NICKEL-BASED ELECTRODES FROM DEEP EUTECTIC SOLVENTS FOR ENZYME-FREE DOPAMINE SENSING» Levshakova A.S., Khairullina E.M., Shishov A.Yu., Tumkin I.I.
5. **Ломоносов 2023** «Глубокие эвтектические растворители для лазерно-индуцированного осаждения функциональных материалов на основе меди» Левшакова А. С., Хайруллина Е. М., Тумкин И. И., Маньшина А. А.
6. **ХХТ 2023** «Лазерно-индуцированное осаждение функциональных материалов из растворов глубоких эвтектических растворителей» А.С. Левшакова, Е.М. Хайруллина, А.Ю. Шишов, И.И. Тумкин, А.А. Маньшина
7. **ALT 2023** «Fast and efficient technique for fabricating highly reactive electrode material using laser deposition from DES» A.S. Levshakova, E.M. Khairullina, A. Yu. Shishov, I.I. Tumkin, A.A. Manshina
8. **МОСМ 2023** «ЛАЗЕРНАЯ ФАБРИКАЦИЯ СЕНСОРНОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ» А.С. Левшакова, Е. М. Хайруллина, А. Ю. Шишов, А. А. Маньшина

## **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 4 работы в научных журналах, индексирующихся в базах данных Scopus и Web of Science:

1. Andrey Shishov, Dmitry Gordeychuk, Lev Logunov, Aleksandra Levshakova, Elena Andrusenko, Ivan Chernyshov, Elena Danilova, Maxim Panov, Evgeniia Khairullina, Ilya Tumkin «Laser-induced deposition of copper from deep eutectic solvents: optimization of chemical and physical parameters» *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 21896–21904.
2. Aleksandra S. Levshakova, Evgeniia M. Khairullina, Lev S. Logunov, Maxim S. Panov, Andrey S. Mereshchenko, Vladimir B. Sosnovsky, Dmitrii I. Gordeychuk, Andrey Yu. Shishov, Ilya I. Tumkin «Highly rapid direct laser fabrication of Ni micropatterns for enzyme-free sensing applications using deep eutectic solvent» *Materials Letters*, 2022, 308, Part A, 131085.
3. Aleksandra S. Levshakova, Evgeniia M. Khairullina, Maxim S. Panov, Ruzanna Ninayan, Andrey S. Mereshchenko, Andrey Shishov, Ilya I. Tumkin «Modification of nickel micropatterns for sensor-active applications from deep eutectic solvents» *Optical and Quantum Electronics*, 2023, 55, 267.
4. Evgeniia Khairullina, Andrey Shishov, Dmitry Gordeychuk, Lev Logunov, Aleksandra Levshakova, Vladimir B. Sosnovsky, Aleksandra Koroleva, Vladimir Mikhailovsky, Evgeny Gurevich, Ivan Chernyshov, Maxim Panov, Ilya Tumkin «Rapid and effective method of laser metallization of dielectric materials using deep eutectic solvents with copper acetate», *Journal of Materials Science*, 2023, 58, 9322–9336.

## **Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Воздействие лазерного излучения на границу раздела фаз подложка/ соль металла, растворенная в глубоком эвтектическом растворителе, состоящем из холина хлорида и органической кислоты, позволяет производить синтез металлических структур непосредственно на поверхности подложки. В качестве соли металла могут выступать хлориды и ацетаты меди и никеля, хлорид кобальта и ацетат хрома.
- 2) Восстановление металла под воздействием лазерного излучения возможно из глубоких эвтектических растворителей, содержащих в своем составе в качестве донора водородной связи винную или лимонную кислоту, либо смесь винной или лимонной кислот с фруктозой или глюкозой.

- 3) Оптимальным мольным соотношением компонентов глубоких эвтектических растворителей для лазерно-индуцированного осаждения металлов является 1: 1: 1 (холина хлорид: кислота: соль металла) для меди и 1: 1: 0,5 для никеля, хрома и кобальта.
- 4) Структуры, синтезированные методом лазерно-индуцированного осаждения из глубоких эвтектических растворителей, демонстрируют электрохимический отклик при определении значимых аналитов: Cu в реакции электроокисления глюкозы и электровосстановления перекиси водорода, Ni в реакциях электроокисления парацетамола и дофамина, Ni-Co и Ni-Cu в реакции электроокисления дофамина.

### **Основные научные результаты**

1. Shishov A. et al. Laser-induced deposition of copper from deep eutectic solvents: Optimization of chemical and physical parameters // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45, № 46. [1]

В исследовании была продемонстрирована возможность лазерного осаждения меди с использованием глубоких эвтектических растворителей, а также впервые исследовано влияние различных химических параметров, таких как природа глубокого эвтектического растворителя и концентрация меди, а также физических параметров, включая плотность мощности лазерного излучения и скорость сканирования, на процесс осаждения меди. Экспериментально показано и теоретически подтверждено, что использование лимонной и винной кислот в качестве компонентов ГЭР обеспечивает условия для формирования медных микроструктур с заданными характеристиками.

Соискатель внес значительный вклад в данное исследование, проведя сбор и анализ литературных данных, лично проведя эксперименты по лазерному синтезу медных структур из ГЭР. Кроме того, соискатель активно участвовал в обработке данных, обсуждении результатов, подготовке материалов к публикации и демонстрации результатов на научных конференциях.

2. Levshakova A.S. et al. Highly rapid direct laser fabrication of Ni micropatterns for enzyme-free sensing applications using deep eutectic solvent // *Mater. Lett.* 2022. Vol. 308. [2]

В работе было впервые продемонстрировано высокоскоростное лазерное осаждение проводящих никелевых микроструктур на поверхность оксидного стекла из ГЭР. Было показано, что применение ГЭР в лазерном синтезе позволяет значительно упростить экспериментальную процедуру и увеличить скорость осаждения более чем в 150 раз по сравнению с наблюдаемой при лазерном осаждении из водных растворов. Было

показано, что полученные структуры демонстрируют многообещающие электрокаталитические характеристики для бесферментного определения дофамина и парацетамола, включая высокую чувствительность, низкий предел обнаружения и широкий линейный диапазон.

Соискатель внес значительный вклад в исследование, выполнив анализ литературных данных по теме, сформулировав задачи исследования в соответствии с поставленной целью. Лично соискателем были проведены эксперименты по лазерному синтезу никелевых структур из ГЭР, а также проведены электрохимические измерения. Кроме того, соискатель активно участвовал в обработке данных, обсуждении результатов, подготовке материалов к публикации и демонстрации результатов на научных конференциях.

3. Levshakova A.S. et al. Modification of nickel micropatterns for sensor-active applications from deep eutectic solvents // Opt. Quantum Electron. 2023. Vol. 55, № 3. [3]

В данном исследовании была предложена быстрая одностадийная методика лазерно-индуцированного синтеза биметаллических микроструктур на поверхности оксидного стекла с использованием глубоких эвтектических растворителей, состоящих из холина хлорида, лимонной кислоты и ацетатов никеля, меди и кобальта в качестве растворов металлизации. Полученные биметаллические микроструктуры были протестированы в качестве рабочих электродов для бесферментного определения дофамина. Впервые из ГЭР были получены биметаллические структуры Ni-Cu и Ni-Co для высокоэффективного обнаружения дофамина с большим потенциалом для дальнейшего применения в бесферментном определении.

Соискатель принимал самое активное участие в данном исследовании, выполнил сбор и анализ данных, принимал участие в постановке задач в рамках цели исследования, планировании и выполнении экспериментов. Эксперименты по лазерному синтезу металлических и биметаллических структур из среды ГЭР, электрохимические измерения проводились соискателем лично. Автор принимал деятельное участие в обработке данных и обсуждении полученных результатов, подготовке материалов к публикации и представлении результатов на научных конференциях.

4. 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. [4]

В данном исследовании был представлен быстрый лазерно-индуцированный синтез медных структур на поверхности оксидного стекла из глубоких эвтектических растворителей, состоящих из холина хлорида, лимонной или винной кислоты и ацетата меди. Показано, что при облучении непрерывным лазером с длиной волны 532 нм можно увеличить скорость осаждения меди и создать металлические структуры с сопротивлением, близким к значению чистого металла, и высокой адгезией к поверхности подложки. Такой способ металлизации благоприятен для практического использования медных структур, в том числе для производства новых печатаемых микроэлектронных устройств. В работе также была показана возможность осаждения меди на произвольные трехмерные поверхности. Кроме того, полученные медные структуры были протестированы в качестве рабочих электродов для бесферментного определения глюкозы.

Личный вклад соискателя состоял в анализе литературных данных по тематике исследования, планировании и выполнении экспериментов. Эксперименты по лазерному синтезу металлических структур из среды ГЭР, проводились соискателем лично. Соискатель принимал участие в обработке данных и подготовке материалов к публикации.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда (гранты № 20-79-10075 и 23-49-10044) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-50011).

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

### 1.1. Электрохимические ферментные и бесферментные сенсоры

Электрохимические сенсоры являются важными инструментами в современных исследованиях, поскольку они представляют собой перспективный и надежный метод количественной оценки биологических и химических процессов. Они могут быть использованы для диагностики болезней и контроля их течения, повышения эффективности различных производственных процессов и мониторинга состояния окружающей среды [5]. Электрохимические сенсоры имеют множество преимуществ перед стандартными методами анализа, такими как калориметрический и титриметрический анализ, спектрометрия, флуоресценция, хемилюминесценция и высокоэффективная жидкостная хроматография [6–10]. В отличие от этих методов, электрохимические сенсоры характеризуются высокой точностью, специфичностью, быстрым временем отклика, простотой в изготовлении, более низкими пределами обнаружения, высокой физической и химической стабильностью, легкостью масштабирования и биосовместимостью [11].

Исторически, пятьдесят лет развития электрохимических сенсоров можно разделить на три поколения (Рисунок 1). Первый сенсор на глюкозу был продемонстрирован Кларком и Лайонсом в 1960-х годах с использованием фермента глюкозооксидазы ( $GO_x$ ) [11]. Первое поколение сенсоров косвенно отслеживало концентрацию аналита по изменению концентрации побочного реагента, например,  $O_2$ , или побочного продукта, например,  $H_2O_2$ , образующегося в результате ферментативной реакции. Однако зависимость результатов измерений от уровня содержащегося в растворе кислорода и необходимость проведения измерений при высоком электрохимическом потенциале для обнаружения аналитов значительно снижали надежность работы таких сенсоров [12]. По этой причине, второе поколение сенсоров было разработано с использованием искусственного окислительно-восстановительного медиатора для целенаправленного переноса электронов с активного участка фермента на поверхность электрода, где для медиатора обычно требуется относительно низкий электрохимический потенциал. Усовершенствование, введенное в третьем поколении сенсоров, заключалось в возможности прямого отслеживания переноса электронов между

ферментом и электродом [13]. Такие ферментные электрохимические сенсоры продемонстрировали свой потенциал при решении широкого спектра задач [14–16].

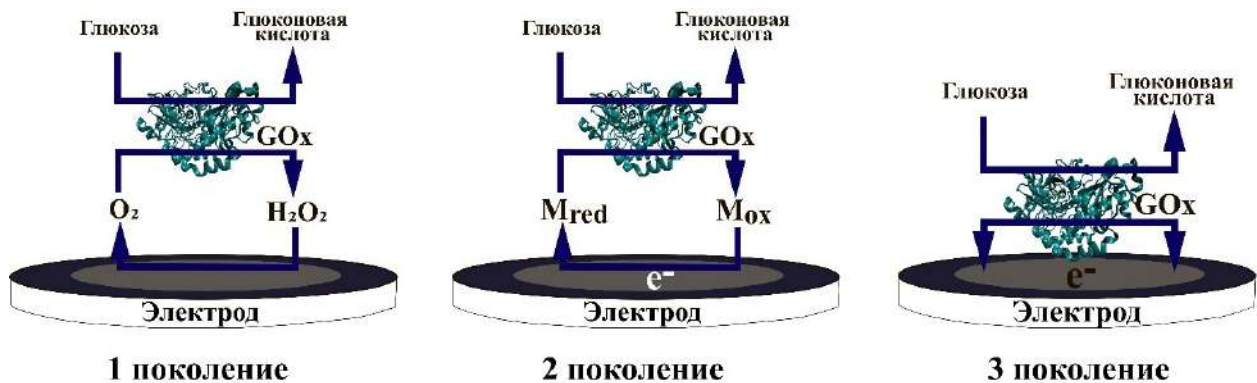


Рисунок 1. Принципы работы бесферментных сенсоров различных поколений

Несмотря на то, что ферментные электрохимические сенсоры обладают замечательной селективностью и чувствительностью, они все еще страдают недостатками от последствий, присущих использованию сложных биологических молекул. К ним относятся низкая стабильность, высокая стоимость производства и материалов, высокая сложность изготовления и требования к условиям хранения, что затрудняет их применение в долгосрочной перспективе [17]. В свою очередь, в бесферментных электрохимических сенсорах, которые также называют сенсорами четвертого поколения, для протекания электрокаталитической реакции используется материал электродов вместо ферментов [18]. По этой причине, вышеупомянутые проблемы, связанные с использованием ферментов, могут быть преодолены. Сравнение преимуществ и недостатков ферментных и бесферментных сенсоров представлено в Таблице 1.

Действие бесферментных электрохимических сенсоров основано на реакции аналита, катализируемой самим электродным материалом, что способствует быстрой кинетике переноса электронов при более низком потенциале, чем у ферментных сенсоров. Например, окисление глюкозы на стеклоуглеродном электроде в щелочной среде требует потенциала около 1,0 – 1,4 В для появления заметного анодного пика [19], в то время как рабочий потенциал для большинства бесферментных сенсоров составляет 0,2 – 0,6 В (в зависимости от типа катализатора) [20]. В качестве материалов для бесферментных сенсоров были исследованы самые разнообразные электрокатализаторы, включая металлы, металлокомпозиты, оксиды металлов, углеродные материалы и их производные.



Таблица 1. Сравнение ферментных и бесферментных сенсоров

	<b>Ферментные сенсоры</b>	<b>Бесферментные сенсоры</b>
<b>Преимущества</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая селективность</li> <li>• Высокая чувствительность</li> <li>• Хорошая биосовместимость</li> <li>• Обычно работают в физиологических условиях</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая чувствительность</li> <li>• Широкий выбор бюджетных материалов</li> <li>• Простота изготовления и возможность масштабирования</li> <li>• Возможность хранения в условиях окружающей среды</li> <li>• Хорошая долгосрочная стабильность</li> <li>• Возможно использование биосовместимых материалов</li> </ul>
<b>Недостатки</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая стоимость материалов</li> <li>• Высокая сложность процесса изготовления</li> <li>• Низкая производительность</li> <li>• Нестабильность при стерилизации</li> <li>• Требуются особые условия хранения</li> <li>• Кратковременная стабильность</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Низкая селективность</li> </ul>

Благородные и переходные металлы являются популярными электродными материалами благодаря их превосходной электрокаталитической активности и простоте модификации. В случае переходных металлов электрокаталитический процесс происходит через адсорбцию аналита на поверхности электрода и последующий разрыв связи, где продукт впоследствии подвергается десорбции [21]. Факторами,

оказывающими максимальное влияние на характеристики такого электрода, являются число активных участков, зависящее от размера поверхности и пористости образца, а также геометрия электрода [22]. Особый интерес вызывают нанопористые и микропористые материалы, так как они обладают наиболее высоким отношением поверхности к объему. Также, в качестве альтернативы структурам, состоящим из отдельного металла, внимание исследователей привлекают биметаллические материалы и сплавы [23,24].

В целом, металлические наноматериалы являются перспективными кандидатами для внедрения в устройства следующего поколения на основе бесферментных электрохимических сенсоров [25]. Они не только обладают высокой производительностью, сопоставимой с традиционными ферментными сенсорами, но и более привлекательными характеристиками с точки зрения стоимости материалов, простоты изготовления, использования и хранения устройств [26].

## **1.2. Механизмы электрокаталитического окисления органических молекул на поверхности переходных металлов**

Окислительно-восстановительные свойства переходных металлов делают их привлекательным материалом для создания электрохимических устройств на их основе. Никелевые и медные электроды были широко изучены в качестве катализаторов окисления органических соединений. В статье [27] было опубликовано подробное исследование поведения никелевого электрода при окислении многочисленных органических молекул. Согласно работам [28–30] электрокатализ окисления органических молекул обусловлен окислительно-восстановительной парой  $\text{Cu}^{2+/3+}$  (или  $\text{Ni}^{2+/3+}$ ).

### *Электроокисление глюкозы*

Глюкоза, как основной источник энергии для организма, играет ключевую роль в метаболизме человека [31]. Мониторинг уровня глюкозы имеет критическое значение для управления диабетом, а также для диагностики других эндокринных и метаболических расстройств [32,33]. Точное и быстрое определение концентрации глюкозы в крови позволяет оптимизировать лечение, предотвращать осложнения заболеваний и улучшать качество жизни пациентов. Сенсоры на глюкозу обеспечивают немедленное и надежное измерение уровня глюкозы, что делает их важным инструментом для мониторинга

здоровья и поддержания метаболического равновесия у пациентов с диабетом и другими заболеваниями, связанными с уровнем глюкозы в крови [34].

Механизм окисления глюкозы на поверхности электрода из переходного металла включает в себя перенос электрона с глюкозы при восстановлении металла [35]. Такой процесс термодинамически более выгоден, чем окисление глюкозы на инертном металле. Кроме того, не происходит отравления материала электрода адсорбированными частицами. В результате, эти два фактора приводят к высоким Фарадеевским токам [36].

Например, в случае никеля было установлено, что каталитическим компонентом является оксигидроксид Ni(III), который является окисленным партнером окислительно-восстановительной пары Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH. Окисление всех малых органических молекул на никелевом электроде происходит сразу после образования Ni(III) и промежуточного радикала [27], который, в свою очередь, реагирует с активными гидроксильными радикалами на поверхности NiOOH, как показано на Схеме 1 на примере электроокисления глюкозы на никелевом электроде в щелочной среде.

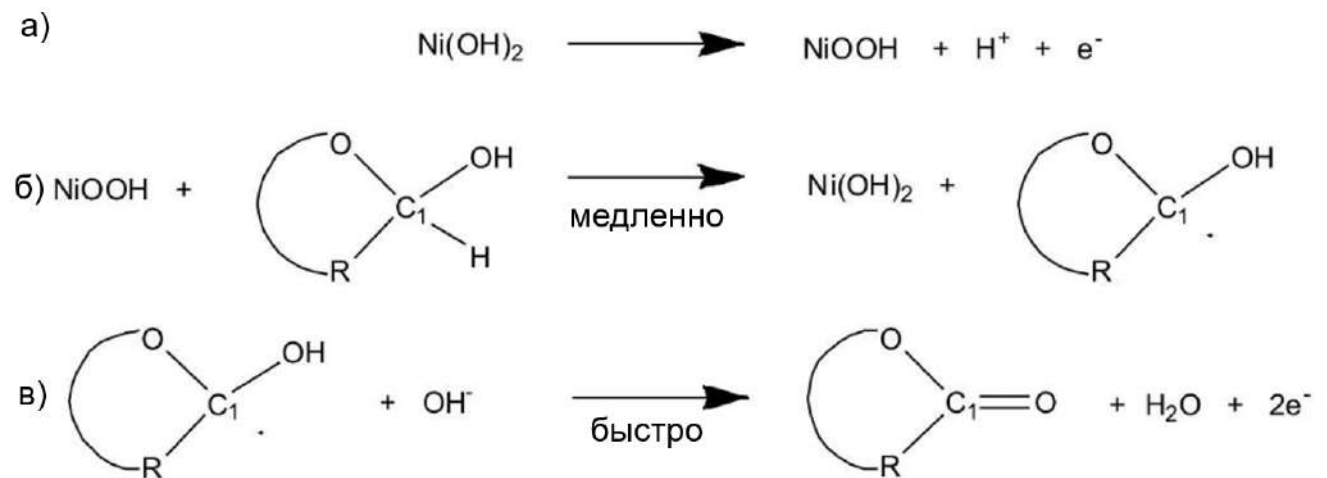


Схема 1. Механизм окисления глюкозы на Ni-электроде в щелочной среде. а) Ni(OH)<sub>2</sub> окисляется до каталитически активного NiOOH; б) Адсорбция водорода из глюкозы на поверхности электрода с образованием промежуточного радикала и Ni(OH)<sub>2</sub>; в) Гидроксильные анионы в растворе быстро окисляют органический радикал с образованием глюконолактона [33]

#### Электровосстановление перекиси водорода

Перекись водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) играет важную роль в фармацевтической, клинической, пищевой, экологической и текстильной промышленности, а также в различных

биологических процессах, что обосновывает растущую потребность в новых аналитических устройствах для количественного определения  $\text{H}_2\text{O}_2$  [37].

$\text{H}_2\text{O}_2$  является короткоживущим соединением и превращается в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  в процессе электрохимической реакции [38]. Обычно токсичность перекиси водорода связывают с высокореактивными гидроксильными радикалами, образующимися при воздействии УФ-излучения [39] или реакциями Фентона, протекающими в присутствии переходных металлов [40]. Учитывая большое влияние на здоровье человека, предел содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  в готовых пищевых продуктах был установлен на уровне 14,7 мкМ. Пероксид водорода является электроактивной молекулой, поэтому разработка простых, быстрых, чувствительных и экономически эффективных электрохимических сенсоров для эффективного и точного обнаружения  $\text{H}_2\text{O}_2$  все еще представляет большой интерес [41].

#### *Электроокисление дофамина*

Дофамин, который также известен как 3,4-дигидроксифенилэтиламин, является важным нейротрансмиттером и широко распространен в центральной нервной системе млекопитающих [42]. Низкий уровень дофамина связан с такими неврологическими расстройствами, как шизофрения, болезнь Паркинсона и вирус иммунодефицита человека [43]. По этой причине в последнее время для определения дофамина в биологических образцах было предложено множество аналитических методов [44]. Дофамин электрохимически активен, поэтому для определения этого соединения могут применяться электрохимические методы. Электрохимическое окисление дофамина происходит по реакции, показанной на Схеме 2 [45]:

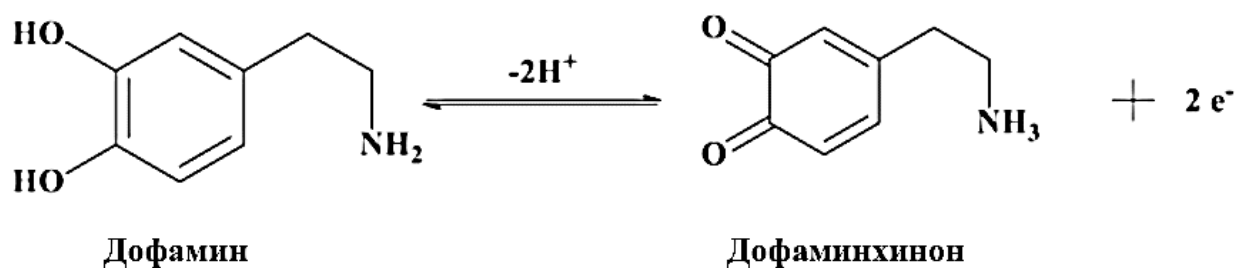


Схема 2. Механизм окисления дофамина

### Электроокисление парацетамола

Парацетамол или ацетаминофен (ПА), как жаропонижающее средство, широко используется во всем мире для снятия боли и лихорадки [46]. Несмотря на отсутствие склонности к привыканию при приеме ПА, передозировка приводит к накоплению токсичных метаболитов, которые могут вызывать заболеваемость и смертность у людей [47]. Дофамин и парацетамол относятся к азотистым ароматическим соединениям, которые обладают схожей химической структурой и свойствами [48]. Поэтому важной задачей для исследователей является создание сенсора, способного электрохимически разделять пики этих аналитов [49]. Электроокисление парацетамола происходит согласно следующему механизму (Схема 3) [50]:

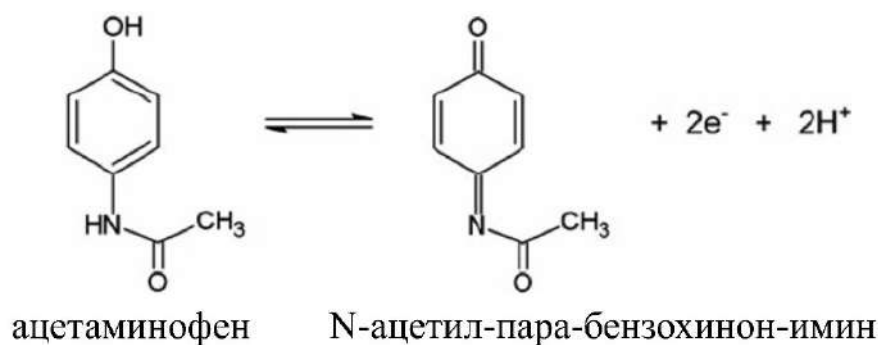


Схема 3. Механизм окисления парацетамола

### 1.3. Методы получения электродных материалов для бесферментных сенсоров

В настоящее время электроосаждение остается наиболее распространённым подходом для получения электродных материалов для бесферментных электрохимических сенсоров [51]. Однако этот метод обладает существенными недостатками. Во-первых, синтез электродных материалов с помощью электроосаждения может привести к плохой воспроизводимости. Особенно эта нежелательная неоднородность заметна при использовании шероховатых и пористых материалов, поскольку ее причиной являются дефекты и неоднородности на поверхности исходных электродов [52]. Во-вторых, распространённой проблемой является плохая адгезия между катализатором и поверхностью электрода, что препятствует долгосрочному использованию синтезированных материалов [53]. В третьих, данная стратегия является плохомасштабируемой и не подходит для массового производства [54]. Наконец,

использование метода электроосаждения не подходит для изготовления электродов заданной формы. Преодоление этих проблем крайне важно для эффективного производства бесферментных сенсоров [12].

По этой причине перед исследователями стоит задача поиска простых и эффективных способов синтеза материалов с контролируемой геометрией для бесферментных сенсоров, пригодных для массового производства [55]. Внедрение лазерных методов синтеза открывает широкие возможности для решения указанных проблем [56]. По сравнению с традиционными методами трафаретной печати или фотолитографии, методы лазерного синтеза считаются более привлекательными по следующим причинам: (1) отсутствие необходимости использования масок; (2) возможность синтеза 3D структур [57]. Недавно в статье [58] был отмечен потенциал лазерных методов синтеза при производстве гибких датчиков.

Лазерные методы синтеза отличает высокая гибкость в дизайне электродов, связанная с возможностью высочайшей пространственной локализации процесса [59]. В процессе селективного лазерного синтеза объемный нагрев и последующее формирование рисунка заменяется локальным нагревом и последующей локальной химической реакцией. Кроме того, широкий выбор подложек способствует легкой интеграции высокопроизводительных бесферментных электрохимических сенсоров в миниатюрные системы [60].

Из-за краткосрочного локального воздействия высокой температуры и давления, возникающих на поверхности материалов в фокусе лазерного луча, поверхностные структуры получаемых материалов получают пористыми, что является уникальным преимуществом для их использования в качестве чувствительного слоя сенсора. Поэтому большинство структур, синтезированных с помощью лазера, подходят для использования в качестве сенсорных устройств [61].

Для получения сенсорноактивных материалов может быть использован широкий спектр методов лазерного синтеза, сравнение параметров наиболее перспективных из них представлено в Таблице 2.

Таблица 2. Сравнение лазерных методов синтеза сенсорноактивных материалов

Метод	Тип лазера	Разрешение [мкм]	Скорость сканирования, [мкм/с]	Осаждаемые металлы	Подложки	Число этапов синтеза	Ссылки
САПИЛ	Импульсный	25	До $6 \cdot 10^6$	Cu	Керамика, полимеры, стекло	3	[63,64]
ЛИПП	импульсный	1 – 7	$3.0 \times 10^{-2}$	Cu, Au, Ag, Al, Cu, V, Cr, Ti, Ge, Sn, W, Pd, Ni, Zn, Pt, Au-Sn, Ge-Sn	Металлы, полимеры, керамика	2	[65,66]
СЛС	Постоянный, импульсный	10	1000	Au, Ag, Pt, Cu, Ni, Co	Керамика, полимеры, стекло	1	[67]
ЛИО	Постоянный, импульсный	25	0,5	Au, Ag, Ni, Cu, Ru, Ir, Pt	Керамика, стекло	1	[68,69]
ЛИО + ГЭР	Постоянный, импульсный	25	2500	Cu, Ni, Co, Ni-GO	Стекло	1	[1,3]

Лазерные методы синтеза материалов представляют собой мощный инструмент для получения качественных и оптимизированных материалов для электрохимических приложений. Их высокая точность, скорость и контролируемость делают их перспективным выбором для создания материалов, используемых в различных электрохимических системах [62].

Методы лазерного синтеза можно разделить на две группы. К первой группе относятся технологии, в которых лазерное излучение используется для предварительной активации поверхности [70]. К таким методам относится селективная активация поверхности, индуцированная лазером (САПИЛ), суть которой заключается в создании медных микроструктур практически на любой поверхности полимеров и жестких диэлектриков с помощью лазерной активации пикосекундными импульсами и следующим за этим процессом химического восстановления [63,71]. Еще одним таким методом является лазерно-индуцированный прямой перенос (ЛИПП). ЛИПП является прямым и бесконтактным способом нанесения материалов на широкий спектр подложек,

включая стеклянные поверхности, полимерные пленки, бумажные подложки. Для реализации ЛИПП задействованы две подложки: донор и приемная подложка. После того, как лазерный импульс облучает границу раздела донорной и приемной подложек, материал переносится на принимающую подложку, формируя заданный рисунок [66].

Несмотря на высокую скорость металлизации при перечисленных подходах, вторая группа – одностадийные лазерные методы синтеза, привлекают еще большее внимание, так как они позволяют значительно снизить расход дорогостоящих реагентов и сократить общее время синтеза [70]. При таком подходе прекурсор, содержащий источник металла, помещается в раствор или наносится на поверхность подложки и облучается лазером. В результате в области воздействия лазера формируются металлические микроstructures, а лазерный луч выполняет функцию «пера» [72]. Среди основных преимуществ таких методов – возможность локального создания микроstructures практически на любой поверхности. Ярким примером таких методов является селективное лазерное спекание (СЛС), при котором металлический порошок послойно подвергается лазерному облучению. СЛС позволяет селективно создавать медные и никелевые структуры на поверхности полимеров и других материалов [73–75]. Однако развитие метода СЛС сталкивается с рядом проблем, включая высокую стоимость и сложность приготовления прекурсора, а также необходимость использования неэкологичных растворителей для удаления непрореагировавшего материала.

По этой причине в данной работе был использован метод лазерно-индуцированного осаждения металлов (ЛИО), поскольку он позволяет осаждать широкий круг электрокаталитически активных металлов с использованием непрерывного лазерного излучения из экологичных растворителей, что кроме прочих достоинств, обеспечивает экономическую целесообразность процесса.

#### **1.4. Лазерно-индуцированное осаждение**

Лазерно-индуцированное осаждение из раствора представляет собой перспективный метод синтеза наноструктур и пленок, который привлекает внимание исследователей в различных областях науки и техники [76]. Этот метод отличается высокой точностью и контролем при формировании структур на микро- и наноуровне, что делает его привлекательным для использования в различных приложениях, таких как



электроника, фотоника, микро- и наноэлектромеханические системы, биомедицинская диагностика и др. [77].

Принцип метода заключается в использовании лазера для стимуляции процессов локального восстановления ионов металлов с формированием металлических структур на границе раствор-подложка (Рисунок 2). При этом подложка может перемещаться относительно лазерного луча, то есть возможна локализация процесса синтеза и получение структур заданной геометрии [78].

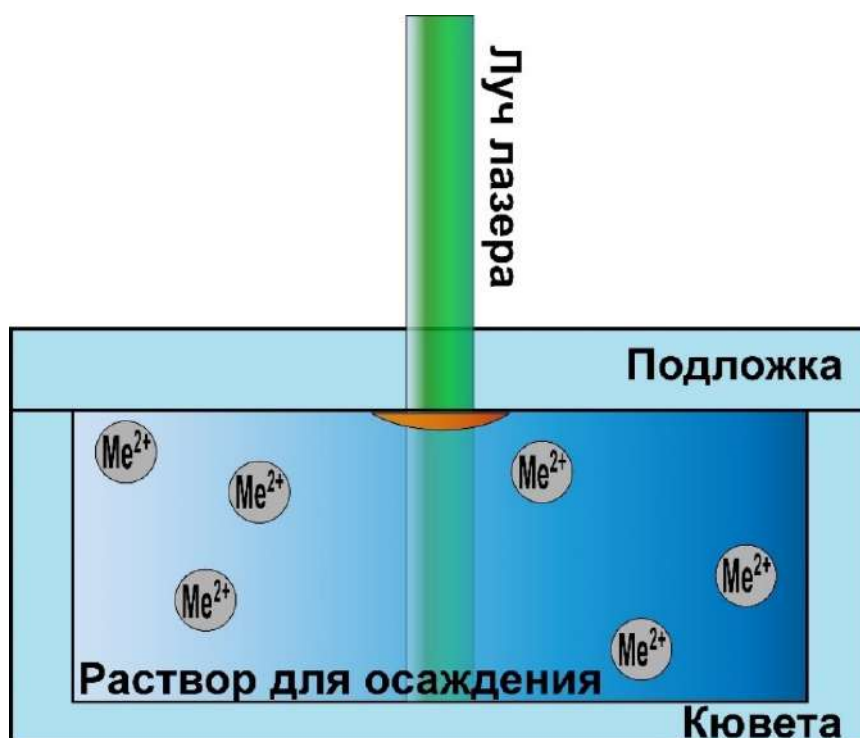


Рисунок 2. Иллюстрация процесса ЛИО

Для проведения синтеза методом ЛИО, подложка погружается в кювету, содержащую прекурсор осаждаемого металла, представляющего собой водный или органический раствор [79]. Сфокусированное лазерное излучение вызывает локальный нагрев поверхности подложки и расслоение жидкого прекурсора с образованием газового пространства (паровой пленки), межфазный угол и стабильность которого определяется смачивающими свойствами подложки и поверхностным натяжением раствора [80]. Под действием лазерного излучения происходит восстановление металла, находящегося в форме комплексной соли, содержащейся в растворе. Из-за резкого увеличения температуры фокальной зоны подложки, ее локального разрушения и плавления после прекращения лазерного воздействия может происходить впавление наночастиц

металлов в материал подложки. Это явление, объясняет хорошие адгезионные свойства металлических структур, полученных методом ЛИО [81]. Кроме того, интерес представляют процессы, происходящие на границе жидкость/пар под воздействием лазерного излучения. При сканировании лазерным лучом происходит непрерывное испарение раствора и образование пленки, состоящей из наночастиц восстанавливающегося металла на поверхности подложки. Дальнейшие процессы эволюции наночастиц могут заключаться в их росте, а в случае высоких плотностей мощности - плавлении и испарении под действием лазерного луча [69].

С помощью данного метода синтеза возможно осаждение широкого спектра металлов, самые распространённые из которых – медь (Cu), никель (Ni), палладий (Pd) и серебро (Ag), а также оксидов металлов. В качестве подложек могут быть использованы оксидное или кварцевое стекло, ситалл (СТ-50-1), поликор ( $Al_2O_3$ ), кремний, алмаз, AlN-керамика, полиимид, майлар и другие [82].

Таким образом, среди достоинств метода ЛИО следует отметить возможность формирования разнообразных структур и материалов, а также возможность синтеза на различных типах подложек, включая стекло, полимеры, кремний и другие материалы [83]. Однако, можно выделить и некоторые недостатки метода ЛИО. Во-первых, при кипении растворов происходит неконтролируемая расфокусировка лазерного луча, что приводит к изменению морфологии осаждаемых металлических структур. Другим недостатком является медленная скорость осаждения металла как из водных, так и из органических растворов. Средняя скорость ЛИО составляет около 0,01 мм в секунду, что приводит к чрезмерной длительности процесса осаждения [84].

Эти особенности существенно ограничивают практическое применение метода ЛИО. По этой причине в данной работе была предложена модификация метода ЛИО, связанная с заменой традиционных растворителей на глубокие эвтектические растворители (ГЭР). Благодаря этому была существенно увеличена скорость лазерного синтеза, достигнута высокая степень контроля результата осаждения благодаря высокой вязкости и низкому давлению насыщенных паров ГЭР, а также решен ряд технологических проблем, связанный с пробоподготовкой и использованием кювет.

### 1.5. Глубокие эвтектические растворители

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) в настоящее время рассматриваются как перспективная альтернатива молекулярным органическим растворителям и ионным жидкостям в различных областях науки [85]. Эти растворители образуются при смешении донора водородных связей (ДВС) и акцептора водородных связей (АВС) в определенных молярных соотношениях с образованием эвтектической смеси с уникальными физико-химическими свойствами [86] (Рисунок 3). Универсальность и настраиваемость ГЭР делают их привлекательными для применения в экстракции [87], катализе [88], электрохимии [89] и доставке лекарств [90].

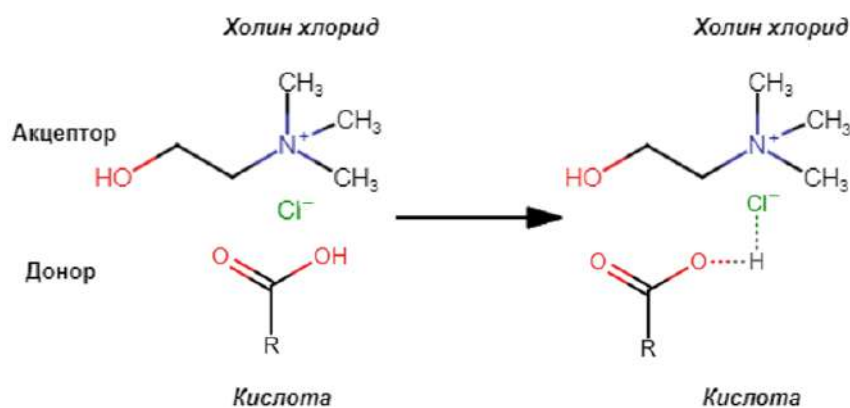


*Рисунок 3. Демонстрация эвтектики на примере смесей холина хлорида и винной кислоты при различном соотношении компонентов*

Во многих работах ГЭР рассматривается как подкласс ионных жидкостей [91]. Ионные жидкости (ИЖ) – это соли, состоящие, как правило, из слабо координированных ионов с делокализованным зарядом, обладающие температурой плавления ниже 100 °С и характеризующиеся необычными физико-химическими свойствами, включая высокую химическую и электрохимическую стабильность, широкий диапазон вязкости и растворимости в воде, низкое или пренебрежимо малое давление пара при комнатной температуре [92,93]. Ионные жидкости успешно применяются во многих областях химии, таких как хроматография, капиллярный электрофорез, масс-спектрометрия, пробоподготовка и микроэкстракция, в качестве альтернативы традиционным

органическим растворителям [94–96]. ГЭР, являясь подклассом ИЖ, обладают сопоставимыми характеристиками, однако они дешевле и проще в производстве за счет более низкой стоимости сырья, менее токсичны и часто биоразлагаемы, что делает их ценными альтернативными растворителями для различных приложений [97,98].

Большинство глубоких эвтектических растворителей представляют собой бинарные смеси, включающие по крайней мере, один донор водородной связи и акцептор водородной связи, которые прочно связаны друг с другом посредством водородных связей [99]. Глубокие эвтектические растворители можно описать общей формулой:  $Cat^+X^-zY$ , где  $Cat^+$  представляет собой любой аммонийный, фосфониевый или сульфониевый катион, а  $X^-$  – основание Льюиса, обычно галогенид-анион [100]. Процесс образования ГЭР на примере холина хлорида и органической кислоты представлен на Схеме 4. При добавлении к холина хлориду донора водородной связи происходит перегруппировка водородных связей и ослабление электростатического взаимодействия между азотом в холине и хлорид-анионом [101]. Это способствует снижению энергии решетки системы и, следовательно, понижает температуру плавления образующегося ГЭР, так как водородные связи обычно сильнее обычных диполь – дипольных и дисперсионных сил, но слабее ковалентных и ионных взаимодействий [102].



*Образование ГЭР на примере холин хлорида и кислоты*

*Схема 4. Образование глубоких эвтектических растворителей на примере холина хлорида и органической кислоты*

Постоянно растущее число публикаций подчеркивает потенциал использования ГЭР в качестве ценной альтернативы органическим и водным растворителям [89]. ГЭР обладают рядом преимуществ, которые делают их применение особенно интересным для

ЛИО. ГЭР являются эффективными растворителями для солей металлов [103]. ГЭР обладают более высокой электрохимической и термической стабильностью по сравнению с водными и органическими растворами, что позволяет использовать их в широком диапазоне температур [104]. ГЭР обладают достаточно высокой вязкостью, что позволяет использовать их в качестве тонких покрывающих пленок на поверхности подложек для последующего лазерного облучения [105]. Это преимущество позволяет значительно сократить расход реагентов. Кроме того, ГЭР традиционно относят к «зеленой химии», поскольку при их приготовлении используются только экологически чистые и безопасные вещества [106]. Поэтому ГЭР можно рассматривать как перспективные растворители для осаждения металлов под действием лазерного излучения.

Таким образом, на основе анализа большого объема опубликованных данных в области электрокатализа, сенсорных приложений, разработки сенсорноактивных материалов, лазерного синтеза, можно сказать, что создание электрохимических устройств с высокоразвитой площадью поверхности является чрезвычайно актуальной задачей.

Для ее решения был выбран метод лазерно-индуцированного осаждения из раствора, поскольку ЛИО обладает рядом преимуществ: он довольно прост в использовании, не требует дорогостоящего оборудования, универсален и экономически доступен. Однако эта методика имеет ряд существенных недостатков, для решения которых, в данном диссертационном исследовании было предложено модифицировать методику синтеза, используя глубокие эвтектические растворители в качестве среды для лазерного синтеза.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

В данном разделе диссертационной работы представлены описания основных экспериментальных методик лазерно-индуцированного осаждения из глубоких эвтектических растворителей. Кроме того, описаны инструментальные методы, которые были использованы для всесторонней характеристики состава и морфологии синтезированных материалов, а также исследования их электрохимических свойств.

### 2.1. Материалы, использованные в работе

В качестве планарных подложек для синтеза металлических наноструктур в работе были использованы предметные стекла (Levenhuk G100), в качестве непланарных структур выступали стеклянные ампулы с радиусом 11,35 мм, ампулы разрезали стеклорезом на две половины и наносили ГЭР на внутреннюю поверхность боковой стенки. Для ЛИО на гибких поверхностях были использованы полиимид (ПИ) толщиной 0,1 мм (Izolit-SPb LLC) и полиэтилентерефталат (ПЭТ) толщиной 0,1 мм (Melinex 400, ICI).

Общий перечень прекурсоров, использованных в данной работе, представлен в Таблице 3.

Таблица 3. Список реактивов

Название, обозначение	Брутто-формула	Производитель	Степень чистоты
Холина хлорид ChCl	$C_5H_{14}NO$	Sigma-Aldrich	Ч.д.а.
Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$	Вектон	Х.ч.
Винная кислота	$C_4H_6O_6$	Вектон	Х.ч.
Щавелевая кислота	$C_2H_2O_4$	Вектон	Х.ч.
Янтарная кислота	$C_4H_6O_4$	Вектон	Х.ч.
Фруктоза	$C_6H_{12}O_6$	Вектон	Х.ч.
D-Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$	Вектон	Х.ч.
Сорбит	$C_6H_{14}O_6$	Вектон	Х.ч.
Маннит	$C_6H_{14}O_6$	Вектон	Х.ч.

Таблица 3. (продолжение)

<b>Название, обозначение</b>	<b>Брутто-формула</b>	<b>Производитель</b>	<b>Степень чистоты</b>
Хлорид меди	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Ч.д.а.
Хлорид никеля	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Ч.д.а.
Хлорид кобальта	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Ч.д.а.
Хлорид хрома	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Х.ч.
Ацетат меди	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Х.ч.
Ацетат никеля	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Ч.д.а.
Ацетат кобальта	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Ч.
Ацетат хрома	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ЛенРеактив	Ч.д.а.
Графен чернила в воде 10%	C	Sigma-Aldrich	99+% чистоты
Парацетамол, ПА	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Sigma-Aldrich	Ч.д.а.
Дофамин, ДА	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Sigma-Aldrich	Ч.д.а.
Перекись водорода	$\text{H}_2\text{O}_2$	ЛенРеактив	Х.ч.
Серная кислота	$\text{H}_2\text{SO}_4$	ЛенРеактив	Х.ч.
Гидроксид натрия	NaOH	ЛенРеактив	Х.ч.
Гидроортофосфат калия	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	Вектон	Х.ч.
Дегидроортофосфат калия	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Вектон	Х.ч.
Ксилоза	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	ЛенРеактив	Х.ч.
Мальтоза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	ЛенРеактив	Х.ч.
Арбиноза	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	ЛенРеактив	Х.ч.
Дульцит	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	ЛенРеактив	Х.ч.
Лактоза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	ЛенРеактив	Х.ч.
Сахароза	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	ЛенРеактив	Х.ч.
Крахмал	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	ЛенРеактив	Х.ч.
Рамноза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$	ЛенРеактив	Х.ч.

## 2.2. Приготовление глубоких эвтектических растворителей

Для приготовления ГЭР навески реактивов смешивались в колбах объемом 10 мл. Для лучшего растворения некоторых солей в смесь также добавлялось 0,5 мл деионизованной воды. Растворы тщательно перемешивались и помещались в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 80 – 130 °С (в зависимости от состава ГЭР). После этого растворы перемешивались при нагревании в водяной бане на магнитной мешалке при 80 °С в течение 15 минут.

## 2.3. Приготовление подложек

Перед нанесением ГЭР на поверхность оксидного стекла выполнялась следующая подготовка подложек к процессу ЛИО, включающая в себя этап чистки кислородной плазмой. Обработка кислородной плазмой полезна не только для очистки поверхности от органических загрязнений, но и для модификации поверхности кислородными группами, что приводит к повышению гидрофильности подложки и улучшению сцепления для нанесения ГЭР [107].

1. Промывка в дистиллированной воде в течение 20 минут при 23 °С в ультразвуковой ванне (Elmascript S15H).
2. Сушка в течение 5 минут при 100 °С в сушильном шкафу (Binder ED 23).
3. Обработка в плазме из смеси газов (Ar, 6,0, 26 sccm + O<sub>2</sub>, 5,0, 26 sccm) в течение 3 минут в режиме "реактивного ионного травления" (RIE) при полной мощности 450 Вт в установке плазменной очистки (YES-G500, Yield Engineering Systems, Inc.).

Полимерные подложки подготавливались к нанесению ГЭР следующим образом:

1. Промывка в изопропиловом спирте в течение 10 минут при 23 °С в ультразвуковой ванне (Elmascript S15H). Промывка дистиллированной водой.
2. Сушка в течение 10 минут при 80 °С в сушильном шкафу (Binder ED 23).
3. Обработка в кислородной плазме (O<sub>2</sub>, 5,0, 26 куб. м) в течение 1 минуты в режиме IE при полной мощности в установке плазменной очистки (YES-G500, Yield Engineering Systems, Inc.).



## 2.4. Схема экспериментальной установки для лазерного осаждения

Для проведения эксперимента по осаждению металлических структур из ГЭР использовалась установка, схема которой изображена на Рисунке 4.

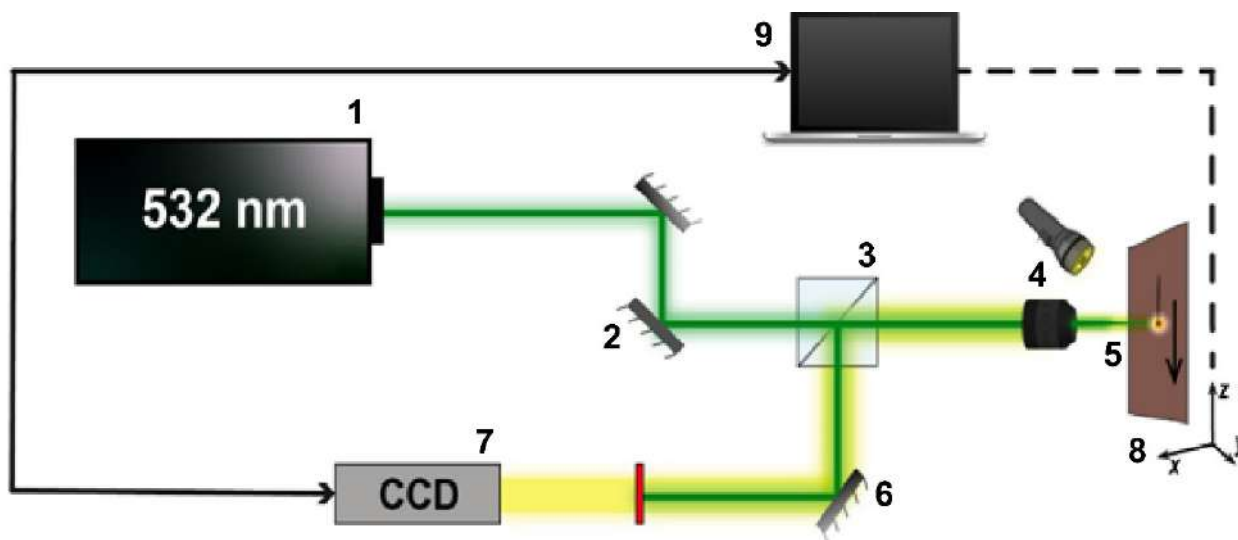


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки для лазерно-индуцированного осаждения металлов из раствора

В соответствии со схемой, луч лазера (1) направляется в систему коллимирующих зеркал (2), затем в светоделительный куб (3), и далее разделяется на две части. Половина лазерного пучка фокусируется с помощью 10-кратного объектива (4) на подложку (5), в пятно около 50 мкм в диаметре. Вторая часть излучения через систему зеркал (6) попадает на веб-камеру (7), используемую для наблюдения за процессом осаждения металла и фокусировкой лазерного луча на подложке (5) в режиме реального времени на экране монитора. Отражаемый от подложки (5) свет проходит через объектив (4) и на светоделительном кубе (3). Подложка с нанесенным слоем ГЭР помещаются на моторизованную подвижку (8), управляемую контроллером. Для подачи управляющих команд с ПК (9) используется программное обеспечение Standa Ltd. В качестве источника лазерного излучения использовался твердотельный лазер (непрерывный (CW) Nd:YAG лазер с диодной накачкой (Чанчунь, Китай) с длиной волны 532 нм).

## 2.5. Методы характеристики синтезированных веществ

Для характеристики отдельных компонентов и металлических структур в целом, были применены следующие методики:

- Оптическая микроскопия (предварительная оценка морфологии структур)
- Сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ (энергодисперсионный рентгеноструктурный микроанализ, РСМА) – детальный анализ морфологии структур и оценка содержания элементов в составе образцов)
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – характеристика электронного состояния атомов
- Рентгенофазовый анализ – для качественного и количественного анализа содержания фаз
- Реологические исследования – для определения вязкостей и плотностей ГЭР и их смесей с водой.

*Приборная база:*

- Zeiss Merlin – сканирующий электронный микроскоп с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики GEMINI-II и безмаслянной вакуумной системой. Измерения проводились с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов с компенсацией заряда без предварительного запыления образцов. Обработка данных СЭМ проводилась при помощи программного пакета ImageJ 1.52a.
- Спектрометр ESCALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific) – комплексный фотоэлектронный и растровый оже-электронный спектрометр
- Настольный порошковый дифрактометр Bruker «D2 Phaser»
- Реометр MCR 702 TwinDrive (Anton Paar, Austria)
- Плотномер DMA 5000 (Anton Paar, Austria)

## **2.6. Электрохимические измерения**

Все электрохимические исследования полученных электродных материалов, как потенциальные материалы для сенсоров на важные биологические аналиты, проводились в трёхэлектродной ячейке, в которой в качестве рабочего электрода выступал синтезированный материал, электрода сравнения – хлорсеребрянный и вспомогательного – платиновая проволока (Рисунок 5). Все потенциалы, указанные в данной работе, измерены относительно хлорсеребряного вспомогательного электрода (3,5 М КСl).

Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с линейной разверткой потенциала, методом хроноамперометрии и методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ). Установка, использованная в работе, состояла из управляемого компьютером потенциостата Corrtest CS300 (Рисунок 5б) и трех-электродной электрохимической ячейки (Рисунок 5а).

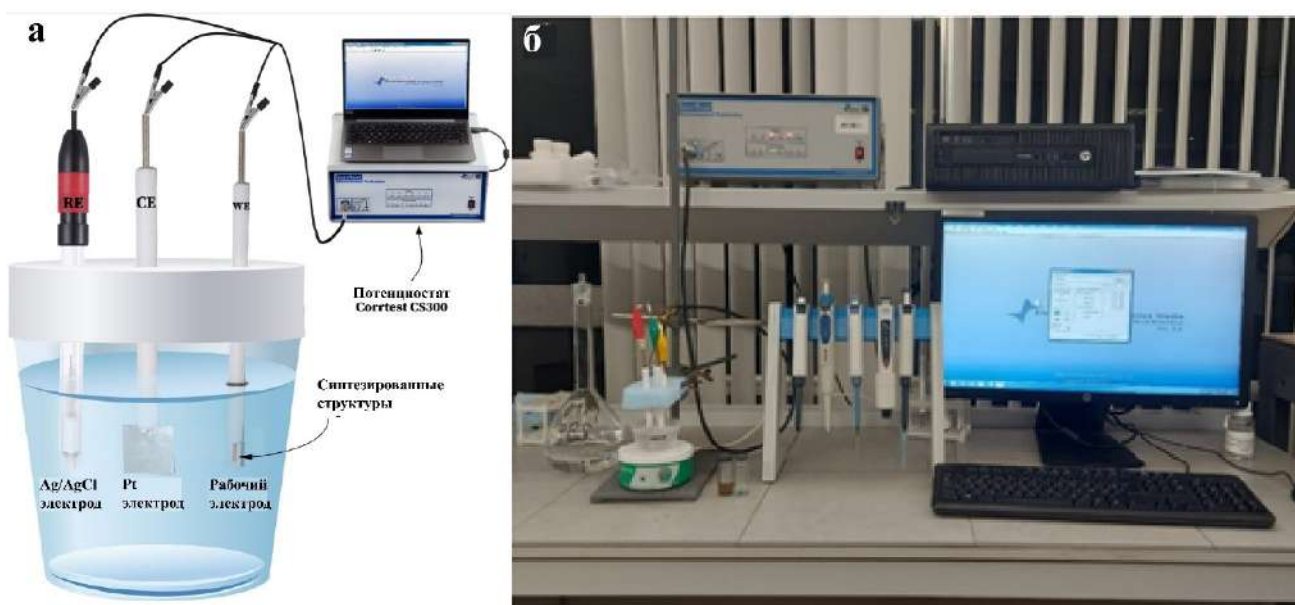


Рисунок 5. (а) Трехэлектродная химическая ячейка, (б) установка для исследования электрохимических свойств образцов, оборудованная потенциостатом Corrtest CS300

В данной работе циклическая вольтамперометрия использовалась для определения оптимального рабочего потенциала окисления целевого аналита для дальнейших исследований методом хроноамперометрии. В качестве фонового электролита при определении электрохимических характеристик использовали растворы 0,1 М NaOH, 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 0,1 М калиево-фосфатный буферный раствор (PBS) с pH = 7,0. Для всех образцов были получены ЦВА в фоновом электролите, а затем с добавкой известной концентрации определяемого вещества. ЦВА были зарегистрированы в диапазоне концентраций 10 – 5000 мкМ для глюкозы, 100 – 5000 мкМ для перекиси водорода, 1 – 500 мкМ для парацетамола и дофамина. Для детектирования глюкозы в качестве электролита применялся раствор 0,1 М NaOH. Детектирование перекиси водорода, дофамина и парацетамола выполнялось в фоновом калиево-фосфатного буферном растворе с pH = 7.

Регистрация хроноамперограмм проводилась при пошаговом добавлении известных количеств аналита при постоянном перемешивании. По результатам исследования были получены зависимости величины тока от концентрации целевого аналита и построены калибровочные кривые. По уравнению этих кривых были рассчитаны такие электрохимические параметры электродов как линейный диапазон отклика, предел обнаружения и чувствительность.

Также было проведено исследование возможности совместного определения дофамина и парацетамола с помощью метода дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Измерения были проведены при значениях потенциала 0 – 0,6 В, в диапазоне концентраций 10 – 300 мкМ для дофамина и 10 – 500 мкМ для парацетамола.

### **ГЛАВА 3. Лазерно-индуцированное осаждение металлических и композитных металл/углеродных наноматериалов из ГЭР**

Как было сказано ранее, перед научным сообществом стоит задача получения электрохимически-активных наноструктурированных элементов на поверхности подложек, поскольку они востребованы для создания разнообразных датчиков, детекторов и биологически совместимых материалов для медицинских и биологических приложений. Важной целью в таких исследованиях является локализация процесса синтеза металлических наноструктур, так как она дает ряд важных преимуществ, включая экономию материала, высокую скорость процесса, возможность получения структур сложной формы.

В данной работе для достижения этой цели использован метод лазерного-индуцированного осаждения из растворов, как подход, не требующий дорогостоящего оборудования, реагентов и позволяющий получать проводящие металлические структуры на разнообразных поверхностях. Однако широкому распространению данного метода лазерного синтеза мешает низкая скорость процесса, связанная с низкой концентрацией ионов металла в используемых растворах. Повышение концентрации затруднено, поскольку такие растворы обладают высокой оптической плотностью на длине волны лазерного излучения и соответственно поглощают его. В таком случае восстановление металла будет происходить на границе кювета-раствор.

По этой причине в работе предложено в качестве источника металла в процессе ЛИО вместо классических водных растворов использовать глубокие эвтектические растворители. Выбор ГЭР в качестве среды для осаждения позволяет отказаться от использования кювет ввиду высокой вязкости этих растворов и наносить ГЭР непосредственно на подложку. Благодаря высокой растворимости солей металлов в ГЭР была значительно увеличена скорость синтеза, что обеспечивает возможность быстрого и эффективного создания металлических структур как на твердых, так и на гибких полимерных поверхностях, открывая перспективы применения данного подхода в областях электроники и биосенсорики.

### 3.1. Демонстрация принципиальной возможности лазерно-индуцированного осаждения металлов из глубоких эвтектических растворителей

На начальном этапе работы было продемонстрировано лазерно-индуцированное осаждение меди с использованием глубоких эвтектических растворителей на стеклянную подложку. Основные результаты изложены в публикации [1].

В качестве растворителя для прекурсора меди ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) были синтезированы пять различных ГЭР на основе холина хлорида и пяти органических кислот: малоновой, лимонной, щавелевой, аскорбиновой и винной в молярном соотношении 1: 2 (ChCl: кислота). Затем компоненты ГЭР смешивали в стеклянной колбе вместе с хлоридом меди ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) для получения 0,5 М раствора  $\text{Cu}^{2+}$ . Колбы помещали на магнитную мешалку при температуре 90 °С и при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Непосредственно перед началом лазерно-индуцированного осаждения раствор ГЭР подогревали в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 15 минут для снижения вязкости раствора, затем с помощью шпателя переносили на заранее подготовленное стекло. После этого для равномерного растекания раствора и испарения воды, содержащейся в ГЭР, стекло выдерживали на электрической плитке при температуре 80°С в течение 20 минут. Поскольку лазерное воздействие происходило со стороны стекла, то толщина слоя ГЭР не оказывала значительного влияния на результаты ЛИО.

ЛИО проводилось на непрерывном твердотельном Nd:YAG-лазере с диодной накачкой и длиной волны 532 нм. Выбор лазера обусловлен прозрачностью большого перечня материалов, используемых в качестве подложек (предметные стекла микроскопа, полиэтилентерефталата и т. д.).

Было обнаружено, что положение лазерного луча и ориентация подложки чрезвычайно важны для успешного и воспроизводимого синтеза проводящих металлических структур. Было показано, что наиболее эффективное формирование медных структур происходит, если лазерное излучение направляется на границу раздела подложка/ГЭР через подложку (Рисунок 6 б). Это позволяет избежать разбрызгивания раствора и локализовать реакцию осаждения на границе раздела подложка/ГЭР.

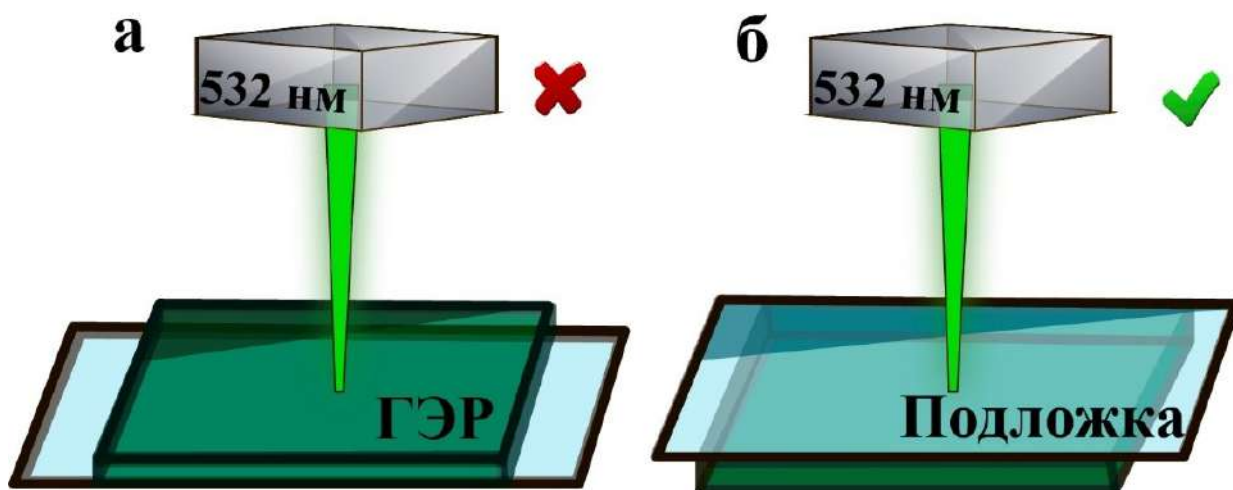


Рисунок 6. Геометрия облучения образца со стороны раствора (а) и со стороны подложки (б)

Таким образом, для проведения процесса лазерного осаждения стеклянная подложка устанавливалась перпендикулярно направлению лазерного луча, что позволяло удерживать границу раздела диэлектрик-раствор в плоскости фокусировки лазера.

После этого стекло помещалось в установку для проведения лазерного синтеза, затем на границу раздела фаз ГЭР/стекло фокусировали лазерное излучение через подложку. В области лазерного воздействия температура на границе ГЭР-подложка значительно повышалась, что свидетельствует о термическом характере протекающих реакций восстановления меди из ГЭР. Температура в фокусе лазерного луча была измерена с помощью тепловизора FLUKE Ti32. Согласно полученным результатам, она превышает 400 °С (Рисунок 7).

По завершении процесса лазерного осаждения подложку помещали в стакан с водой температуры 90 – 95 °С на пять минут для удаления остатков непрореагировавшего ГЭР, после чего образцы промывались большим количеством дистиллированной воды и высушивались на воздухе. Общая схема процесса синтеза представлена на Рисунке 8.

Эксперимент по осаждению металлических микроструктур проводился при варьирующихся скоростях сканирования (0,025 – 2,5 мм/с), плотностях мощности лазера (от 0,5 до 17,5 кВт/см<sup>2</sup>). Исследования при вариации плотности мощности лазерного излучения показали, что пороговая плотность мощности лазерного излучения, при которой начинается процесс осаждения, составляет 3,5 кВт/см<sup>2</sup> для всех ГЭР. До этого значения осаждение не происходило.

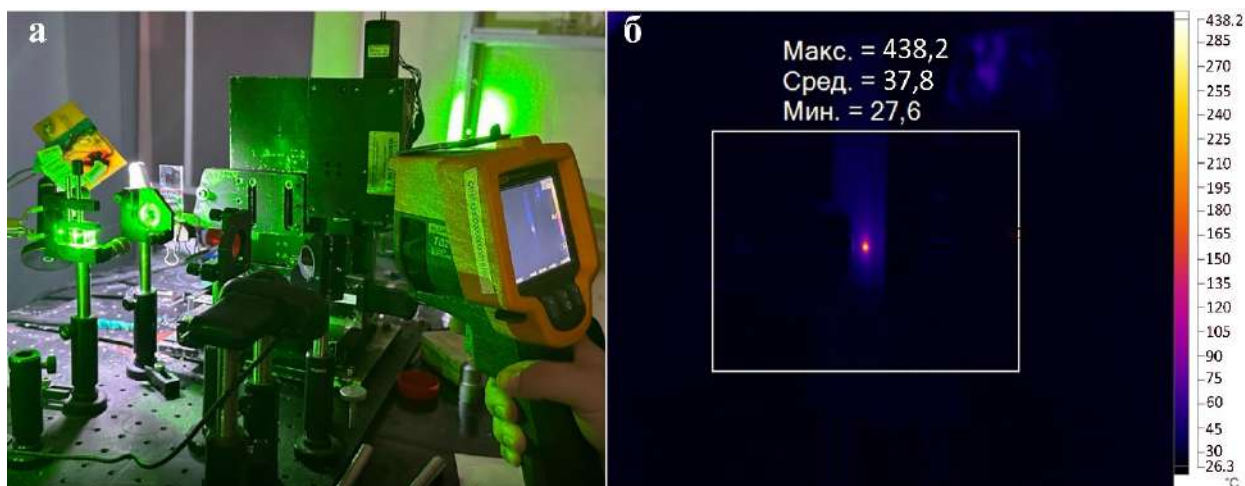


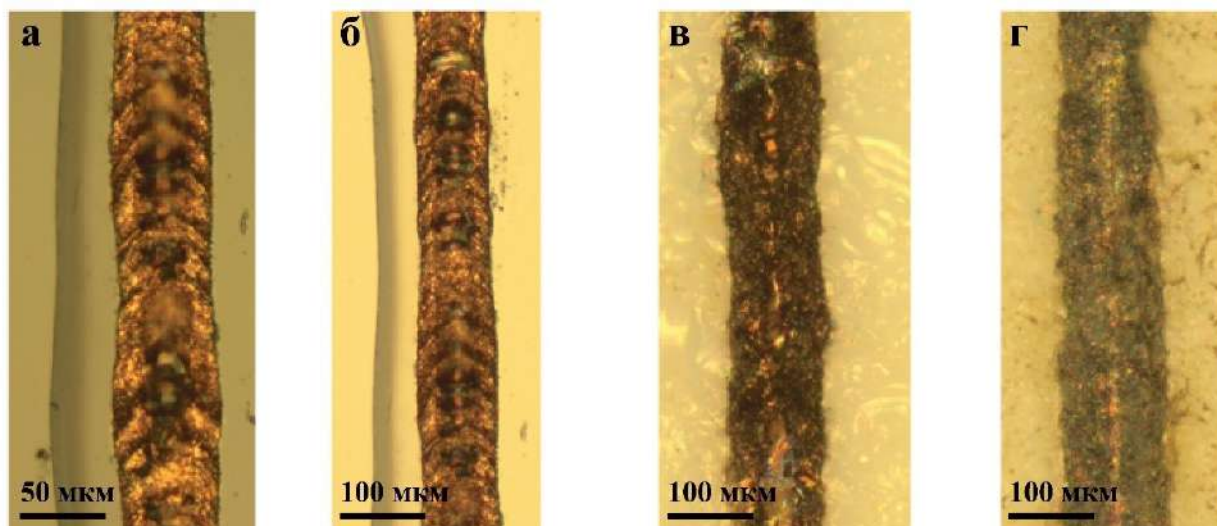
Рисунок 7. Измерение температуры в зоне лазерной реакции с помощью тепловизора FLUKE Ti32 (а), полученная термограмма (б)



Рисунок 8. Схема процесса синтеза металлических микроструктур из ГЭР на примере меди

Установлено, что осаждение непрерывных медных структур возможно в диапазоне скоростей сканирования 0,16 – 1,6 мм/с. Максимальная скорость осаждения при использовании ГЭР, состоящих из холина хлорида, карбоновых кислот и хлорида меди составила 1,6 мм/с, что в 160 раз превышает максимальную скорость осаждения из водных растворов (0,01 мм/с). При дальнейшем увеличении скорости сканирования в образующихся структурах наблюдались разрывы. На Рисунке 9 приведены оптические фотографии медных структур, полученных при лазерно-индуцированном осаждении меди из ГЭР, содержащего лимонную кислоту, при различных плотностях мощности лазера.





*Рисунок 9. Оптические фотографии медных линий, полученные при скорости лазерного сканирования 1,6 мм/с и 6, 8, 10, 12 кВт/см<sup>2</sup>[108]*

Полученные структуры были характеризованы с помощью СЭМ и РФА. По данным сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 10а), наблюдается образование сплошных структур. Ширина полученных структур варьируется от 25 до 100 мкм в зависимости от плотности мощности лазерного облучения.

Для исследования фазового состава образцов был использован метод рентгенофазового анализа. На Рисунке 10 б представлена диффратограмма с отдельными пиками, соответствующими металлической меди, а также оксиду меди (I), который образовался, по-видимому, в результате последующего окисления медного образца кислородом из воздуха. Этот результат полностью согласуется с данными, полученными в ранних работах нашего научного коллектива для водных растворов [83].

Таким образом, можно сделать вывод о принципиальной реализуемости идеи использования ГЭР в качестве среды для лазерно-индуцированного осаждения. Далее необходимо установить важные параметры, оказывающие влияние на процесс формирования металлов из ГЭР под действием лазерного излучения.

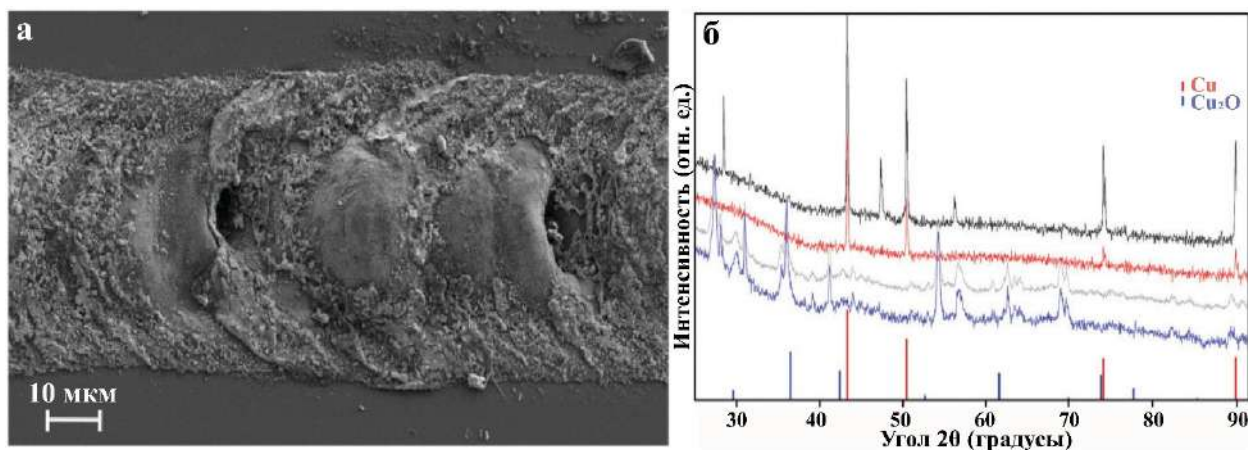


Рисунок 10. (а) СЭМ-изображение медных структур, осажденных из ГЭР на основе холина хлорида и лимонной кислоты, (б) РФА медных структур, синтезированных из ГЭР на основе холина хлорида и лимонной кислоты, полученных при разных плотностях мощности лазерного излучения [108]

### 3.2. Роль глубоких эвтектических растворителей в лазерно-индуцированном осаждении

С точки зрения лазерно-индуцированного осаждения, глубокие эвтектические растворители должны соответствовать ряду требований:

- 1) *Контакт с поверхностью.* ГЭР должен формировать устойчивую пленку на поверхности, которая не должна «стекать» в процессе синтеза, чтобы избежать изменения объема системы;
- 2) *Восстановитель.* Поскольку акцептор водородной связи, холина хлорид, не обладает восстановительной способностью, необходимо, чтобы донор водородной связи являлся восстановителем;
- 3) *Растворимость солей металлов.* Для того, чтобы в зоне реакции было достаточное количество ионов металла, необходимо, чтобы ГЭР был способен растворять высокие концентрации солей металлов без расслаивания раствора.

Как было описано ранее, ГЭР состоит из донора и акцептора водородных связей, сочетание которых приводит к значительному снижению температуры плавления всей системы. В качестве акцептора обычно используется холина хлорид, как наиболее доступное и экологичное четвертичное основание аммония. В качестве донора могут быть использованы мочевины или ее производные, спирты, например, глицерин или этиленгликоль, и органические кислоты [109]. На данном этапе работы был проведен

широкий скрининг составов ГЭР с целью определения систем, отвечающих перечисленным условиям.

Для исследования свойств различных ГЭР на предмет соответствия указанным требованиям, в колбах объемом 10 мл были приготовлены ГЭР на основе холина хлорида в качестве акцептора водородной связи, глицерина, мочевины, этиленгликоля и пяти кислот (лимонной, винной, малоновой, щавелевой и янтарной), а также сахаров (фруктоза, глюкоза) и спиртов (сорбитол, маннит) в качестве доноров водородной связи.

Для необходимого контакта с поверхностью ГЭР, с одной стороны, должен быть гидрофильным, с другой стороны, обладать достаточно высокой вязкостью, чтобы раствор не покидал зону реакции в процессе лазерного синтеза. Было установлено, что гидрофильностью обладают ГЭР, в качестве акцептора в которых выступают кислоты, спирты и сахара, тогда как ГЭР, содержащие мочевины и ее производные или глицерин, отличаются гидрофобностью и не удерживаются на подложке.

Следующим важным параметром являлась способность систем растворять соль меди без расслаивания. В качестве источника металла выступал кристаллогидрат хлорида меди, выбранный с целью минимизации видов ионов, находящихся в растворе. По результатам эксперимента, наилучшим образом указанным требованиям соответствовали ГЭР на основе органических кислот. В свою очередь, ГЭР, содержащие спирты, не растворяли хлорид меди в необходимых концентрациях, а ГЭР на основе сахаров обладали слишком высокой восстановительной способностью, вследствие чего восстановление меди происходило прямо в процессе приготовления ГЭР, непосредственно в колбе. Результаты эксперимента по выбору систем ГЭР приведены в Таблице 4.

Таким образом, был определен перечень составов ГЭР, способных растворять высокие концентрации солей металлов, обладающих высокой восстановительной способностью, а также гидрофильностью, и, следовательно, способностью удерживаться на стеклянной поверхности – это ГЭР, состоящие из органических кислот и холина хлорида.

Таблица 4. Выбор составов ГЭР для определения подходящих систем для ЛИО

№	Холина хлорид, моль	Донор водородной связи, моль	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , моль	Результат
1	0,1	Винная кислота 0,1	0,1	+
2	0,1	Яблочная кислота 0,1	0,1	+
3	0,1	Малоновая кислота 0,1	0,1	+
4	0,1	Лимонная кислота 0,1	0,1	+
5	0,1	Щавелевая кислота 0,1	0,1	+
6	0,1	Фруктоза 0,1	0,1	- (восстанавливается медь)
7	0,1	Глюкоза 0,1	0,1	- (восстанавливается медь)
8	0,1	Маннит 0,1	0,1	- (расслаивание раствора)
9	0,1	Сорбитол 0,1	0,1	- (расслаивание раствора)
10	0,1	Глицерин 0,1	0,1	- (гидрофобный ГЭР)
11	0,1	Мочевина 0,1	0,1	- (гидрофобный ГЭР)
12	0,1	Этиленгликоль 0,1	0,1	-(гидрофобный ГЭР)

Однако, как было указано ранее, к ГЭР предъявляется еще одно требование: он должен обладать достаточно высокой вязкостью для обеспечения контакта с подложкой. Так как холина хлорид является гигроскопичным веществом, а при повышении содержания воды в ГЭР вязкость раствора значительно снижается, поэтому было решено изучить зависимость вязкости систем ГЭР на основе органических кислот от содержания в них воды.

### 3.3. Изучение реологических свойств ГЭР на основе холина хлорида и карбоновых кислот и их смесей с водой

Целью реологических исследований ГЭР является понимание их сольватационных свойств и процессов, происходящих при смешивании с водой, особенно при работе с

высокогигроскопичными ГЭР на основе холина хлорида [111]. Кроме того, эти исследования необходимы для того, чтобы понять, какими свойствами будут обладать ГЭР в экстремальных условиях лазерного синтеза [112]. По указанным причинам для ГЭР, содержащих холина хлорид и различные органические кислоты, были определены такие реологические характеристики, как плотность (Рисунок 11а) и вязкость (Рисунок 11б) в зависимости от содержания воды.

Как видно из представленных данных (Рисунок 11б), в безводных системах значения вязкости значительно выше, чем в ГЭР, содержащих воду. Это позволяет использовать воду для точной корректировки свойств ГЭР. Высокая вязкость ГЭР может быть объяснена наличием сильных межмолекулярных взаимодействий: в основном сетью Н-связей в эвтектической смеси и, в меньшей степени, ван-дер-ваальсовыми и электростатическими взаимодействиями, что приводит к уменьшению подвижности молекул в смеси, ведущей к увеличению вязкости [113]. При этом подвижность молекул возрастает с ростом температуры и содержания воды в образцах ГЭР, что приводит к снижению вязкости [114]. Формирование водородной связи между холина хлоридом и изучаемыми кислотами в ГЭР происходит через карбоксильные и гидроксильные группы, содержащиеся в этих кислотах. Например, лимонная кислота, обладающая тремя карбоксильными и одной гидроксильной группами, образует больше водородных связей и проявляет более интенсивное взаимодействие между молекулами в смеси с холина хлоридом, что ведет к возникновению более высокой вязкости по сравнению с ГЭР, содержащими другие кислоты [115].

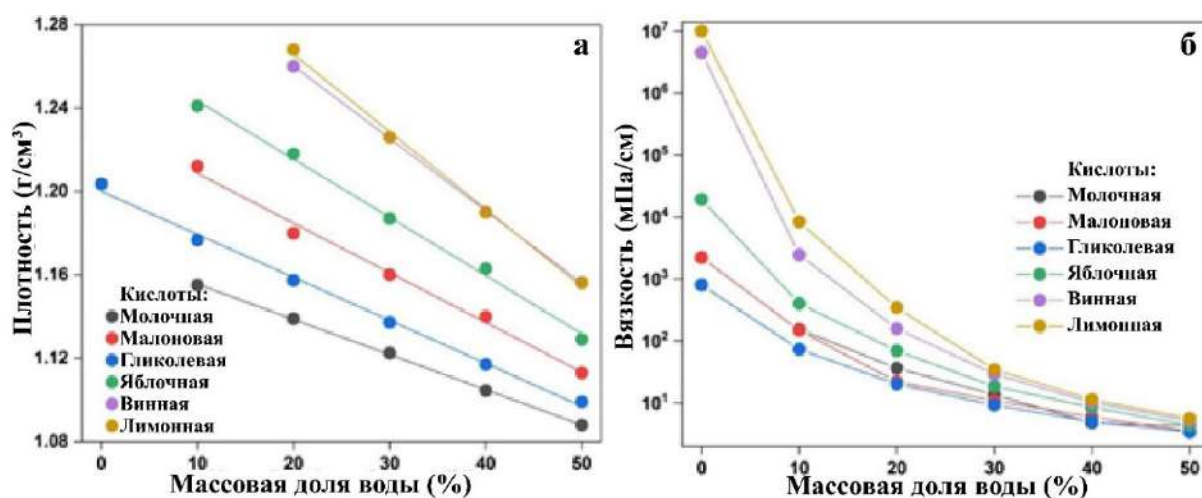


Рисунок 11. Зависимость вязкости (а) и плотности (б) ГЭР от содержания воды в системе

Полученные зависимости вязкости исследуемых ГЭР от содержания воды не содержат резких перегибов или резких изменений свойств. По ним нельзя выявить процентное содержание воды, при котором можно констатировать переход от эвтектического растворителя к водному раствору прекурсоров ГЭР. По всей видимости вязкость изменяется постепенно за счет включения воды в структуру ГЭР без его разложения.

Еще одним важным физическим свойством жидкостей является плотность. Как видно из графика плотности исследуемых ГЭР (Рисунок 10а) с увеличением содержания воды значения плотности для всех систем линейно уменьшаются в диапазоне от 1,08 до 1,28 г/см<sup>3</sup>. Полученные данные хорошо согласуются с теоретическими значениями, которые можно получить, рассчитав плотность системы ГЭР с водой по формуле (1):

$$\rho(\text{системы}) = \rho(\text{ГЭР}) * \omega(\text{ГЭР}) + \rho(\text{H}_2\text{O}) * \omega(\text{H}_2\text{O}), \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность, а  $\omega$  – массовая доля.

Из представленных результатов следует, что реологические свойства ГЭР, такие как плотность и вязкость, можно с достаточно высокой точностью регулировать путем изменения массовой доли воды в системе. В то же время в случае плотности наблюдается одинаковая линейная зависимость для всех кислот, что не позволяет в данном случае выделить подклассы.

Таким образом, было показано, что глубокие эвтектические растворители значительно варьируются по величине вязкости в зависимости от состава (от 100 до 10<sup>7</sup> мПа/см), при этом ГЭР с высокой текучестью не могут быть использованы для ЛИО, так как лазерный луч при сканировании локально снижает вязкость в точке воздействия и близлежащих зонах, что приводит к растеканию раствора и остановке лазерно-индуцированной реакции. В настоящей работе предложено в случае использования растворов с низкой вязкостью (ГЭР, содержащие лимонную или винную кислоты), а также перед лазерным синтезом проводить предварительный непродолжительный нагрев (3 – 15 мин) подложки с нанесенной пленкой ГЭР при температуре не выше 100 °С в зависимости от состава растворителя. Это приводит к частичному удалению поглощенной из воздуха воды и увеличению вязкости используемых систем.

По итогам проведенных экспериментов было обнаружено, что наиболее подходящими для ЛИО меди составами являются ГЭР, содержащие холина хлорид и винную или лимонную кислоту благодаря их низкой вязкости, обусловленной

разветленной сетью водородных связей, полярности и связанной с этим способности растворять высокие концентрации полярных солей меди, гидрофильности и восстановительной способности, являющейся следствием большого количества ОН-групп [110].

### **3.4. Влияние состава среды на синтез медных структур из глубоких эвтектических растворителей, содержащих винную/лимонную кислоту и хлорид меди, под воздействием лазерного излучения**

На следующем этапе работы было проведено лазерное осаждение меди из ГЭР, содержащих как винную и лимонную кислоту, так и для сравнения яблочную и малоновую кислоты. Согласно методике, описанной в пункте 2.2 были приготовлены растворы ГЭР (Рисунок 12).



*Рисунок 12. Фотография ГЭР, содержащих хлорид меди, холина хлорид и различные карбоновые кислоты: малоновую, яблочную, лимонную, винную (слева направо)*

После нанесения ГЭР стеклянные подложки помещались на электрическую плитку на 10 минут при температуре 80 °С для удаления воды и повышения вязкости ГЭР. Далее производилось ЛИО меди на поверхности подложек с ГЭР, установленных в вертикальном положении, с использованием экспериментальной установки, описанной в пункте 2.3.

Структуры, полученные из ГЭР с яблочной и малоновой кислотой, имели многочисленные разрывы и дефекты. Это можно объяснить низкой вязкостью соответствующих растворов ГЭР, следующим из этого стеканием раствора и отсутствием

достаточного количества ионов меди для процесса восстановления в фокусе лазерного луча (Таблица 5), что соответствует результатам исследований свойств ГЭР, представленными в предыдущем пункте.

В связи с этим, дальнейшее обсуждение будет посвящено ЛИО металлов с использованием только лимонной и винной кислот.

Таблица 5. Оптические фотографии медных структур, полученных лазерно-индуцированным осаждением с использованием ГЭР на основе яблочной, малоновой, лимонной и винной кислот с различным содержанием соли меди

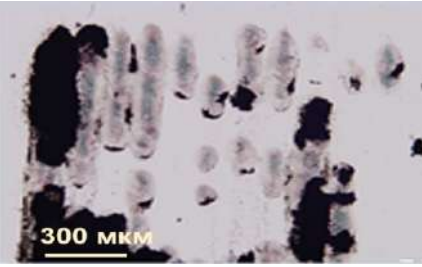
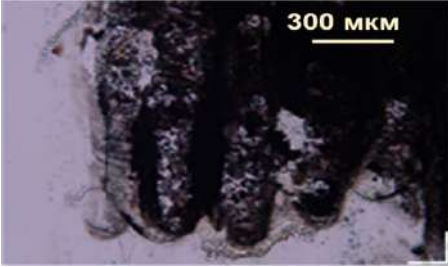



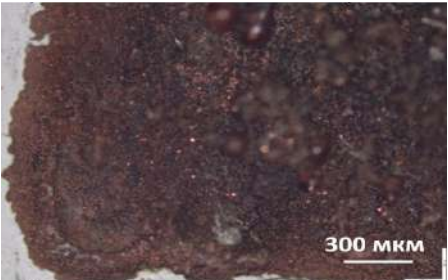
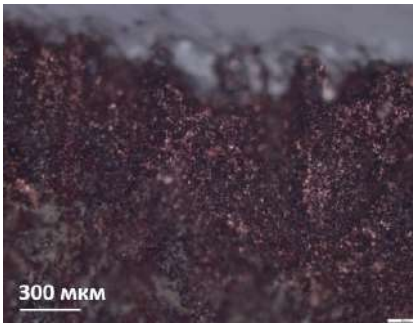

<b>ChCl/ Кислота/ Соль меди (мольные соотношения)</b>	<b>1/1/0,5</b>	<b>1/1/1</b>
<b>Яблочная кислота</b>		
<b>Малоновая кислота</b>		
<b>Винная кислота</b>		



Таблица 5. (продолжение)

<p><b>ChCl/ Кислота/ Соль меди (мольные соотношения)</b></p>	<p><b>1/1/0,5</b></p>	<p><b>1/1/1</b></p>
<p><b>Лимонная кислота</b></p>		

### 3.4.1. Определение оптимальной концентрации соли металла в глубоких эвтектических растворителях для лазерно-индуцированного осаждения

Для того чтобы найти наиболее оптимальное соотношение компонентов ГЭР, которое можно использовать для ЛИО металла, было проведено исследование смесей ГЭР с различными концентрациями источника металла: соли, в роли которой в данном исследовании был использован хлорид меди (II) при фиксированных концентрациях остальных компонентов (Таблица 6, 7).

Было показано, что при низких концентрациях хлорида меди (II) (ниже мольного соотношения холина хлорид: кислота: соль меди 1: 1: 0,5) в ГЭР синтезируемые структуры имеют прерывистую структуру. На Рисунке 13 видно, что увеличение концентрации хлорида меди (II) приводит к осаждению медных структур, обладающих лучшей морфологией и не имеющих разрывов. С другой стороны, повышение концентрации  $\text{CuCl}_2$  выше мольного соотношения 1: 1: 1, приводит к расслаиванию ГЭР.

Показано, что ГЭР, содержащие компоненты в мольном соотношении 1: 1: 0,1, характеризуются слишком низкой концентрацией меди в области лазерного воздействия, поэтому металлические структуры, полученные из этих ГЭР, содержат значительное число разрывов. Наиболее оптимальными мольными соотношениями компонентов обладают ГЭР № 4, 5 (Таблица 6) и № 10, 11 (Таблица 7) с мольным соотношением компонентов 1: 1: 0,5 или 1: 1: 1 (холина хлорид: кислота: хлорид меди(II)).

На Рисунке 14 а-г и 14 д-з представлены оптические и СЭМ-изображения структур, полученных из растворов 4 и 10 (Таблица 6, 7). В обоих случаях можно отметить, что синтезированные медные структуры имеют однородную морфологию без видимых дефектов. Согласно результатам СЭМ, структуры представляют собой сплошной микро- и наноструктурированный слой, состоящий из кристаллической меди (более 90% в обоих случаях). Согласно результатам РФА, структуры, полученные из растворов 4 и 10, в основном состоят из меди, с небольшими примесями хлорида меди (I), присутствие которого может быть связано с остатком компонентов ГЭР (Рисунок 14 г, з).

Таблица 6. Составы ГЭР, содержащих винную кислоту

Номер ГЭР	1	2	3	4	5	6
$\text{CuCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , г	0,17	0,34	0,69	0,87	1,3	1,74
Винная кислота, г	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Холина хлорид, г	1	1	1	1	1	1

Таблица 7. Составы ГЭР, содержащих лимонную кислоту

Номер ГЭР	7	8	9	10	11	12
$\text{CuCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , г	0,17	0,34	0,69	0,87	1,3	1,74
Лимонная кислота, г	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
Холина хлорид, г	1	1	1	1	1	1

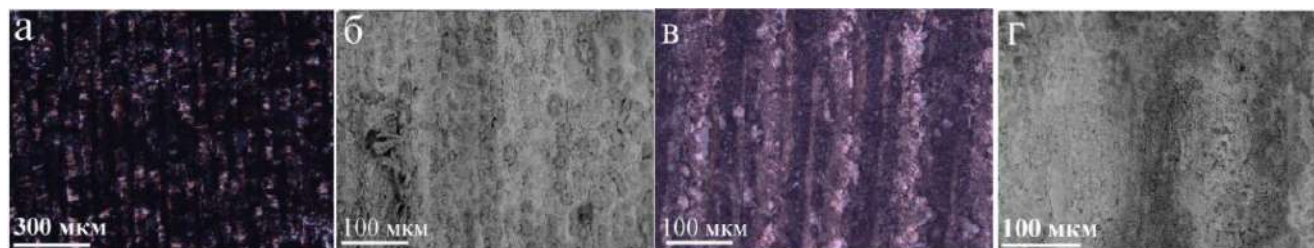


Рисунок 13. Оптические (а и в) и СЭМ (б и г) изображения медных структур, осажденных из ГЭР с использованием составов № 10 (а, б) и № 8 (в, г)

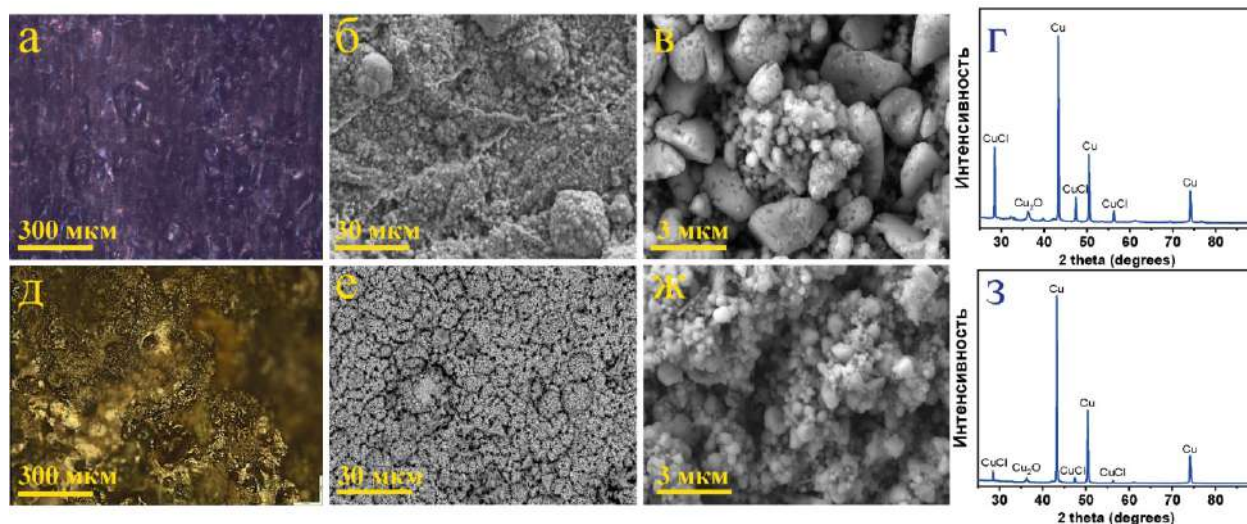


Рисунок 14. Оптические (а) и СЭМ (б, в) изображения, а также рентгенофазовый анализ (г) медных структур, полученных из ГЭР, содержащих винную кислоту (раствор 4), а также оптические (д) и СЭМ (е, ж) изображения и рентгенофазовый анализ (з) медных структур, полученных из ГЭР, содержащих лимонную кислоту (раствор 10)

### 3.4.2. Влияние очистки поверхности образцов

Так как по данным рентгеновской дифракции при осаждении меди происходит загрязнение ее поверхности побочными продуктами реакции, в том числе хлоридом меди (I), перед изучением электрокаталитической активности медных структур была разработана методика очистки их поверхности. Было показано, что наиболее эффективным методом, который позволяет освободить поверхность от побочных продуктов, при этом не нарушая исходную топологию структур, является промывка в разбавленном растворе серной кислоты (0,05 М) в течение 12 часов. Меньшее время выдержки приводит к неполному удалению примесей в некоторых случаях, при электрохимическом восстановлении также остается значительное количество побочных продуктов (Рисунок 15).

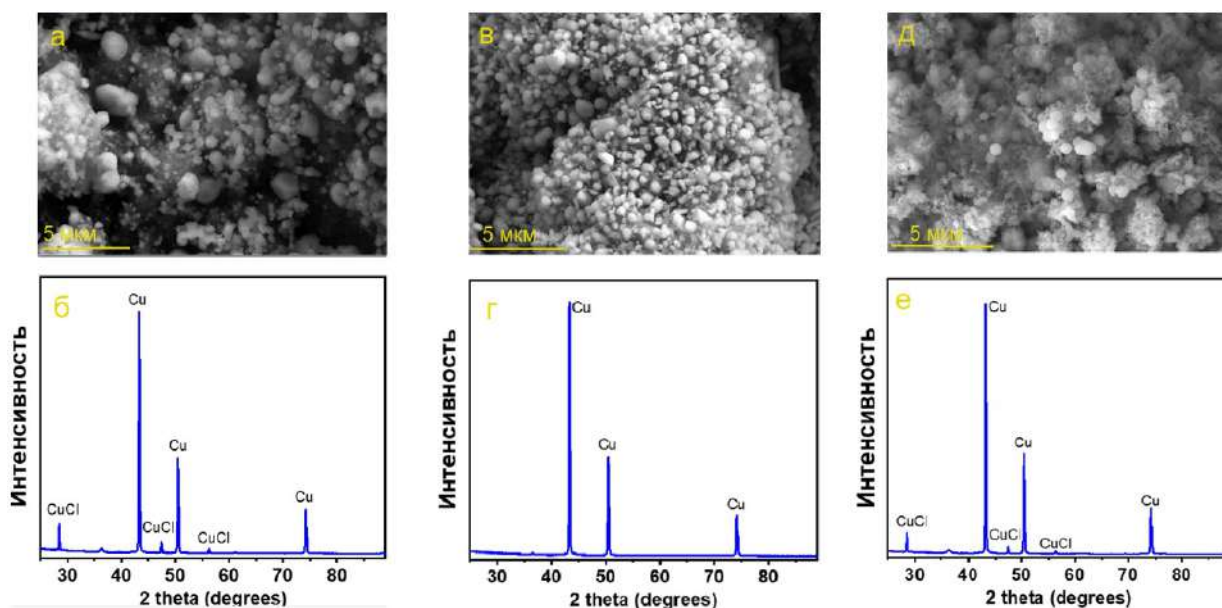


Рисунок 15. СЭМ-изображения и дифрактограммы медных структур, полученных из ГЭР, после выдержки в разбавленном растворе  $H_2SO_4$  в течение 15 мин (а,б), 12 часов (в,г) и электрохимической очистки (д,е)

### 3.5. Влияние аниона соли металла на процесс лазерно-индуцированного осаждения меди из глубоких эвтектических растворителей, содержащих винную/лимонную кислоту

На предыдущих этапах исследования был определен перечень оптимальных ГЭР для процедуры ЛИО. Это ГЭР, содержащие холина хлорид и винную/лимонную кислоту. В качестве источника меди выступал хлорид меди, так как данная соль имеет одноименный противоион с акцептором (холина хлорид).

Тем не менее, представляло интерес расширить спектр составов ГЭР для ЛИО за счет использования в качестве источника металла других солей меди, поскольку это может привести не только к улучшению качества получаемых структур, но и расширить представления о химических процессах, развивающихся на границах раздела подложка-ГЭР, а также определить дополнительные параметры, оказывающие влияние на процессы, происходящие под лазерным воздействием. Результаты исследований были представлены в публикации [4].

По этой причине, на следующем этапе исследований была проведена замена хлорида меди на терморазлагаемую соль – ацетат меди ( $T_{\text{разл}} = 290\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Рисунок 16). Было обнаружено, что ЛИО протекает более эффективно при использовании ГЭР на основе ацетата меди по сравнению с хлоридом (Рисунок 17), что позволило значительно

повысить скорость осаждения меди не только по сравнению с классическими водными системами, но, кроме того, по сравнению с ранее полученными результатами в ГЭР, содержащими хлорид меди (до 4 мм/с для ГЭР, содержащих ацетаты меди, по сравнению со скоростью сканирования 2,5 мм/с для ГЭР, содержащих хлориды меди).

Увеличение скорости синтеза получаемых структур при использовании ацетата меди по сравнению с хлоридом можно объяснить следующим образом: ацетат меди является терморазлагаемой солью, и при экстремальных температурах лазерного синтеза происходит термическое разложение ацетата меди до оксида меди (I), металлической меди, CO, CO<sub>2</sub> и воды [116]. Следующим этапом может быть дальнейшее восстановление Cu<sub>2</sub>O до Cu монооксидом углерода, выделяющимся при нагревании из ГЭР, и/или винной кислотой.

Таким образом, было установлено, что использование в качестве источника металла ацетата меди способствует более эффективному протеканию восстановления металла.

Было показано, что использование ГЭР, содержащего ацетат меди, при плотности мощности лазерного излучения в диапазоне 7 – 8,5 кВт/см<sup>2</sup> позволяет производить синтез медных структур при скорости сканирования до 4 мм/сек. Данные скорости процесса могут успешно конкурировать с существующими технологиями лазерной металлизации, такими как лазерное спекание и лазерно-индуцированный прямой перенос.

На Рисунке 19 представлены оптические, СЭМ-изображения и дифрактограммы медных структур, полученных из ГЭР, содержащего холина хлорид, винную кислоту и ацетат меди в мольном соотношении (1: 1: 1). По результатам характеристики полученные электроды представляют собой высокопористые медные структуры с примесью хлорида меди (I) и оксида меди (I).

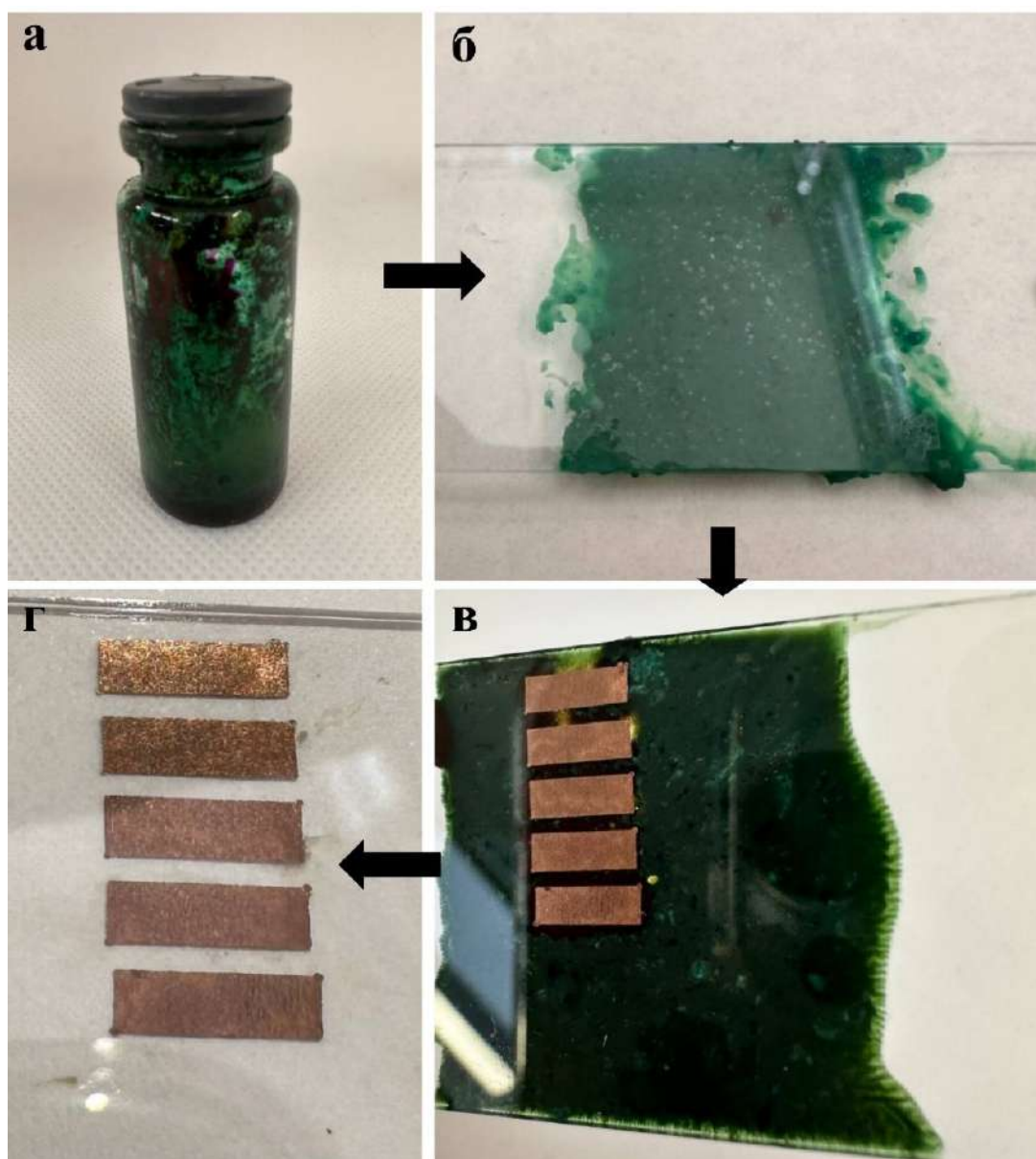


Рисунок 16. (а) Фотография ГЭР, состоящего из винной кислоты, ацетата меди и холина хлорида. (б) раствор ГЭР, нанесенный на стекло, (в) фотография образца после проведения лазерного синтеза, (г) медные структуры на стекле после удаления ГЭР

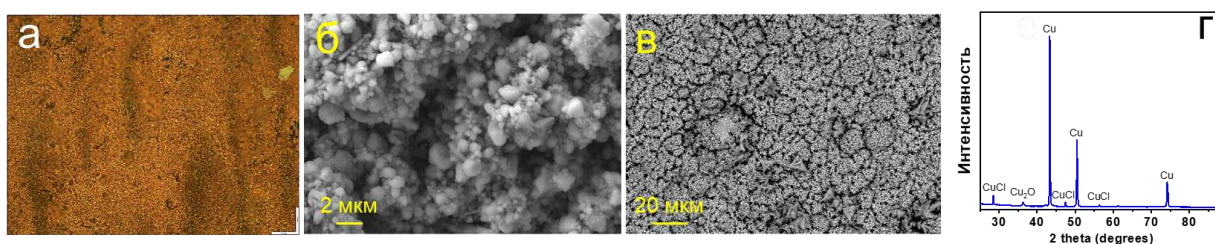


Рисунок 17. Микрофотография (а) и СЭМ-изображения медных структур при разном увеличении, полученных из ацетата меди (б, в), дифрактограмма медных структур, полученных из ацетата меди (г)

Важной характеристикой полученных металлических структур является сопротивление, поскольку оно определяет возможность практического применения метода ЛИО из ГЭР. По этой причине было проведено изучение электрических характеристик синтезированных материалов, для определения удельной величины сопротивления, были изучены отдельные треки (до и после очистки), а также пленка, полученная многократным сканированием (Рисунок 18 а). Установлено, что все вольтамперные характеристики имеют линейный вид, что говорит о постоянной величине проводимости (Рисунок 18д). Исходя из наклона прямой  $I(V)$  сопротивление исследуемых образцов составляет следующие величины: 23 Ом для пленки после очистки, 16 Ом для трека без очистки, 5,3 Ом для трека после очистки. Учитывая, что геометрические размеры образцов и расстояние между напыленными контактами менялись незначительно, можно утверждать, что проведение очистки уменьшает сопротивление образцов. Для оценки удельного сопротивления было принято, что толщина образцов может меняться от точки к точке, в то время как ее среднее значение остается постоянным (Рисунок 18 б, в, г). Основываясь на СЭМ-снимках поперечных сколов образцов и профилометрии (Рисунок 18 б, в), были получены оценочные значения поперечного сечения образцов. Геометрические размеры образцов и рассчитанные величины удельного сопротивления образцов представлены в Таблице 8.

Следует отметить, что удельное сопротивление монокристаллической меди составляет величину около  $0,017 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$  [117]. Разница в удельных сопротивлениях ( $10^2 - 10^5$  раз), предположительно, главным образом обусловлена значительной пористостью образцов, и, как следствие, значительной длиной каналов протекания тока [118]. Однако высокая пористость и площадь поверхности образцов – необходимые характеристики электродов для электрохимических приложений, а достигнутых значений сопротивления достаточно для применения в качестве рабочих электродов для бесферментного детектирования биологически важных аналитов, а также для других функциональных элементов различных устройств [119].

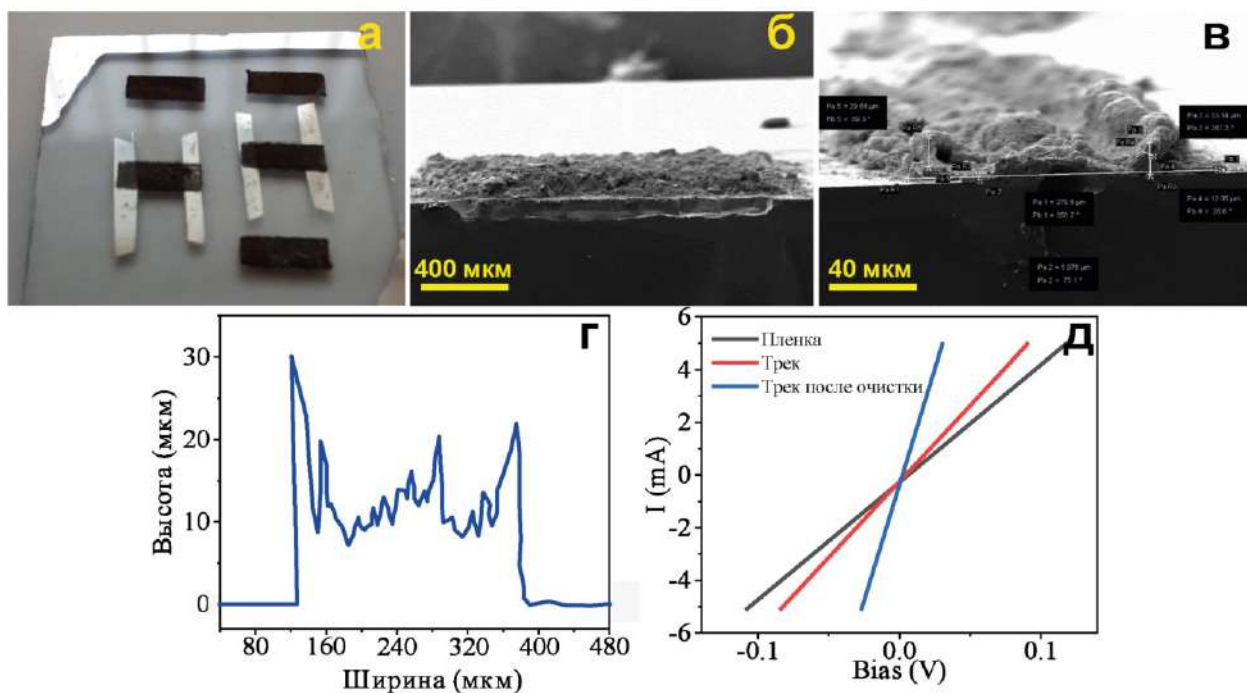


Рисунок 18. Образцы с напыленными контактами для изучения ВАХ (а), ВАХ исследуемых образцов (г, д), СЭМ изображения поперечного скола прямоугольного образца (б) и линии (в)

Таблица 8. Геометрические размеры образцов и рассчитанные величины удельного сопротивления

Образец	Поперечное сечение, мм <sup>2</sup>	Расстояние между контактами, мм	Удельное сопротивление, Ом*мм <sup>2</sup> /м
Пленка	0,273	4,5	2100
Трек (до очистки)	0,008	5	50
Трек (после очистки)	0,008	2,5	8

Таким образом, по итогу проведенных исследований изучено взаимодействие лазерного излучения с глубокими эвтектическими растворителями, содержащими органические кислоты и соли меди. Также разработаны высокопроизводительные методики получения металлических пленок меди на поверхности диэлектриков в среде ГЭР, содержащих хлорид или ацетат меди.



### **3.6. Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей при добавлении доноров водородной связи с восстанавливающей способностью**

В процессе лазерного осаждения органические кислоты выступают не только в качестве компонента для создания глубокого эвтектического растворителя, но и как восстановитель для ионов меди, причем более активные восстановители приводят к более полному протеканию реакции образования меди с получением проводящих металлических слоев. Исходя из этого, была исследована возможность получения ГЭР с добавлением доноров водородной связи с восстанавливающей способностью и способностью растворять соли меди в высоких концентрациях.

На основании литературного обзора наиболее подходящими кандидатами можно считать сахара и многоатомные спирты [120,121]. На следующем этапе работы был исследован широкий спектр ГЭР состава холина хлорид: винная кислота: ацетат меди (мольные соотношения 1: 1: 1), содержащие 15% добавки различных доноров-восстановителей (Таблица 9). Была проведена оценка сопротивления осажденных металлических структур с помощью мультиметра Agilent U1252B. Также проводилась оценка контакта металлических структур с подложкой: после лазерного осаждения образцы помещались в стакан с водой при температуре около 95 °С, а после этого помещались на три минуты в УЗ-ванну. Если целостность структуры нарушалась на этапе контакта с горячей водой, такие структуры помечались в Таблице 9 в разделе «Контакт металла и подложки» как «почти отсутствует». Если целостность структуры нарушалась на этапе воздействия ультразвуком, то в таблице отмечалось «удовлетворительный». Если структуры визуально не смывались после всех манипуляций, то контакт металла и подложки признавался «высоким».

ЛИО проводилось при скорости лазерного сканирования 4 мм/с и более низкой плотности мощности лазера 8 кВт/см<sup>2</sup>, по сравнению с ЛИО, описанном в предыдущих параграфах, что может свидетельствовать о более высокой эффективности процесса.

Таблица 9. Влияние добавок доноров-восстановителей на результат ЛИО

Добавка, масс. %	Сопротивление	Контакт металла и подложки
15% глюкоза	0,5 – 2 Ом	высокий
15% сорбит	10 – 20 Ом	удовлетворительный
15% фруктоза	1 – 2 Ом	удовлетворительный
15% маннит	5 – 10 Ом	удовлетворительный
15% ксилоза	2 – 3 МОм	почти отсутствует
15% мальтоза	2 – 3 КОм	удовлетворительный
15% арбиноза	500 – 800 Ом	удовлетворительный
15% дульцит	200 – 300 Ом	удовлетворительный
15% лактоза	50 – 100 КОм	удовлетворительный
15% сахароза	5 – 6 КОм	почти отсутствует
15% крахмал	100 – 300 КОм	удовлетворительный
15% рамноза	100 – 500 Ом	удовлетворительный

На основе полученных экспериментальных данных было установлено, что наилучшей проводимостью обладают структуры, синтезированные из ГЭР с добавками маннита, сорбита, фруктозы и глюкозы. Причем две последние добавки ведут к образованию структур, обладающих наиболее сильным контактом с поверхностью подложки. Фотографии ГЭР, содержащего добавку фруктозы и структур, полученных после процесса проведения синтеза и после удаления ГЭР представлены на Рисунке 19.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают осаждение металлической меди, кроме того, стоит отметить, что в случае добавки глюкозы, происходит формирование практически однофазного образца без необходимости дополнительной очистки полученных структур после синтеза (Рисунок 20). Данные сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 20 а, б, г, д) показывают, что структуры имеют непрерывный характер и сформированы сферическими частицами с достаточно широким распределением по размерам (100 – 1000 нм).

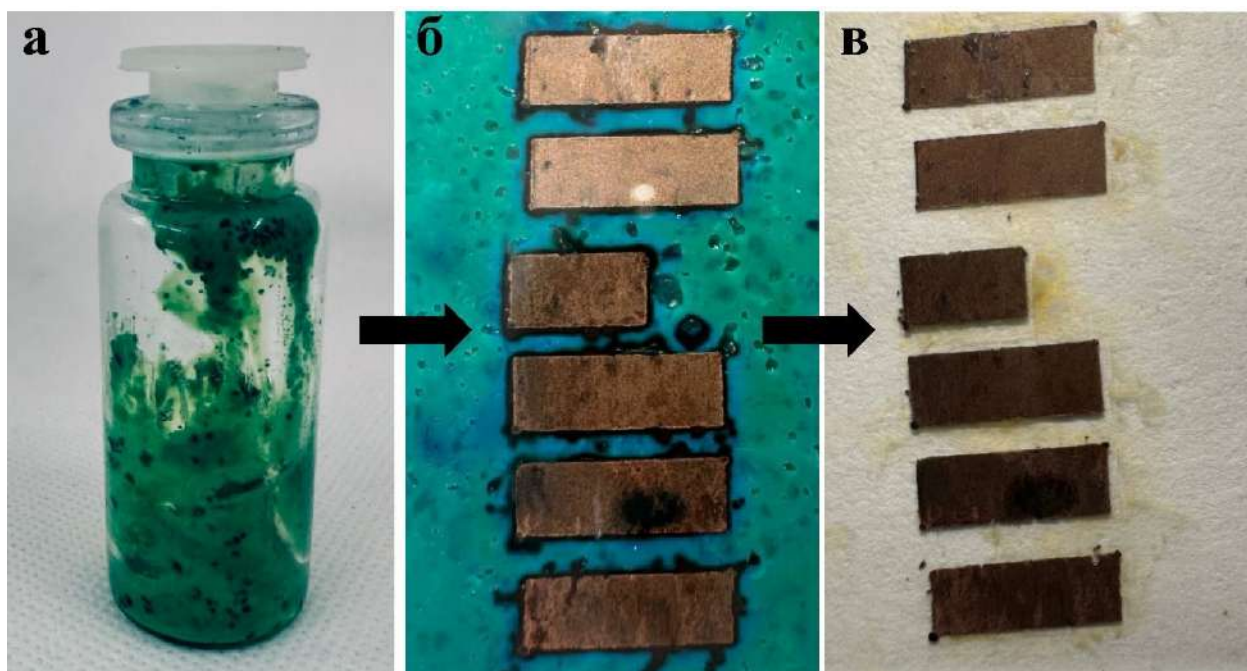


Рисунок 19. (а) ГЭР состава ацетат меди – холина хлорид – винная кислота – фруктоза, (б) медные структуры после проведения процесса лазерного синтеза, (в) медные структуры после удаления ГЭР

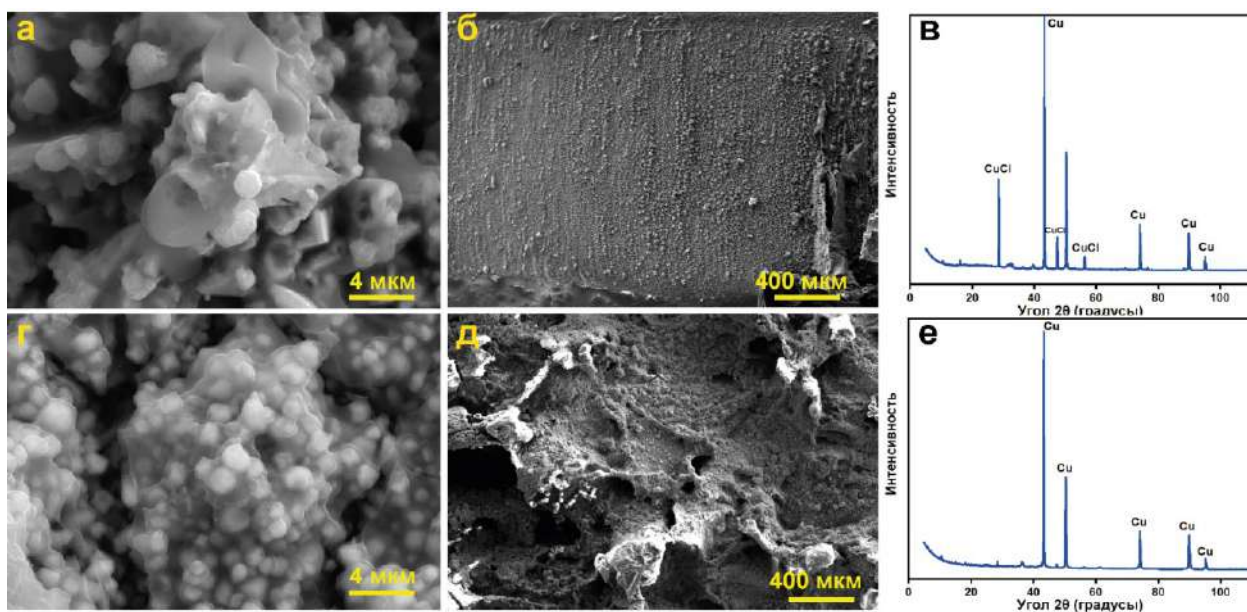


Рисунок 20. СЭМ-изображения и дифрактограммы медных структур, полученных из ГЭР, содержащих глюкозу и лимонную кислоту (а, б, в), глюкозу и винную кислоту (г, д, е)

### 3.6.1. Влияние концентрации донора-восстановителя на лазерно-индуцированное осаждение из глубоких эвтектических растворителей

Так как введение 15% добавки некоторых доноров-восстановителей привело к повышению эффективности ЛИО и улучшению функциональных свойств материалов, в

том числе к снижению сопротивления, следующим этапом работы было изучение влияние концентрации донора-восстановителя (на примере фруктозы) на протекающие процессы. Эксперимент проводился в системе ГЭР холина хлорид, ацетат меди, винная кислота/фруктоза. Составы растворов приведены в Таблице 10.

Таблица 10. Составы ГЭР с различным содержанием фруктозы

№	Фруктоза, г	Винная кислота, г	Холина хлорид, г	Ацетат меди, г
1	0,15	0,8025	1	2
2	0,3	0,535	1	2
3	0,45	0,2675	1	2
4	0,6	0	1	2

Фотографии приготовленных ГЭР представлены на Рисунке 21.



Рисунок 21. Фотографии ГЭР с различным мольным соотношением компонентов винная кислота: фруктоза

В растворе ГЭР, где в качестве донора водородной связи использовалась исключительно фруктоза, происходило восстановление меди еще на этапе приготовления раствора, что согласуется с данными из параграфа 3.2. Поэтому ЛИО для данного состава ГЭР не производилось.

ЛИО проводилось при плотности мощности лазера в диапазоне 3,5 – 11,5 кВт/см<sup>2</sup>, скорости лазерного сканирования 4 мм/с. Для состава 1 оптимальная плотность мощности составила 6 кВт/см<sup>2</sup>, для состава 2 – 5 кВт/см<sup>2</sup>, для состава 3 – 4,5 кВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, был обнаружен тренд, показывающий, что при повышении концентрации донора водородной связи, обладающего высокой восстановительной способностью, снижается плотность мощности, требуемая для инициализации процесса лазерного осаждения. В дальнейшем, эта закономерность будет использована нами для проведения ЛИО из ГЭР на полимерных подложках.

На Рисунке 22 представлены оптические, СЭМ-изображения и дифрактограммы металлических структур, полученных при оптимальных параметрах лазерного синтеза. Металлические пленки, осажденные из раствора 3 и 4 (Рисунок 21) имеют высокоразвитую пористую структуру. Однако слишком высокая концентрация фруктозы в ГЭР (более 25% по отношению к винной кислоте) приводит к тому, что образец покрывается сложноудаляемым хлоридом меди (I). По результатам РФА было обнаружено, что хлорид меди также присутствует и в структурах, полученных из раствора 2. Структуры, полученные из раствора 1, в свою очередь, представляют собой сплошной слой наноструктурированной металлической меди с небольшим содержанием оксида меди (I). Сопротивление всех образцов, измеренное с помощью мультиметра Agilent U1252B, составило 0,1 Ом.

По итогам эксперимента было определено оптимальное соотношение компонентов ГЭР. Из раствора, содержащего компоненты в мольном соотношении (1: 1: 0,75: 0,25 холина хлорид: ацетат меди: винная кислота: фруктоза) были получены структуры, состоящие из металлической меди, обладающие сплошной морфологией, низким сопротивлением и сильным контактом с подложкой. Важным преимуществом стал тот факт, что была снижена плотность мощности ЛИО без потери скорости процесса.

Дополнительно был проведен эксперимент ЛИО из ГЭР с добавкой различных сахаров/многоатомных спиртов при том же соотношении компонентов ГЭР (1: 1: 0,75: 0,25 холина хлорид: ацетат меди: винная кислота: многоатомный спирт).

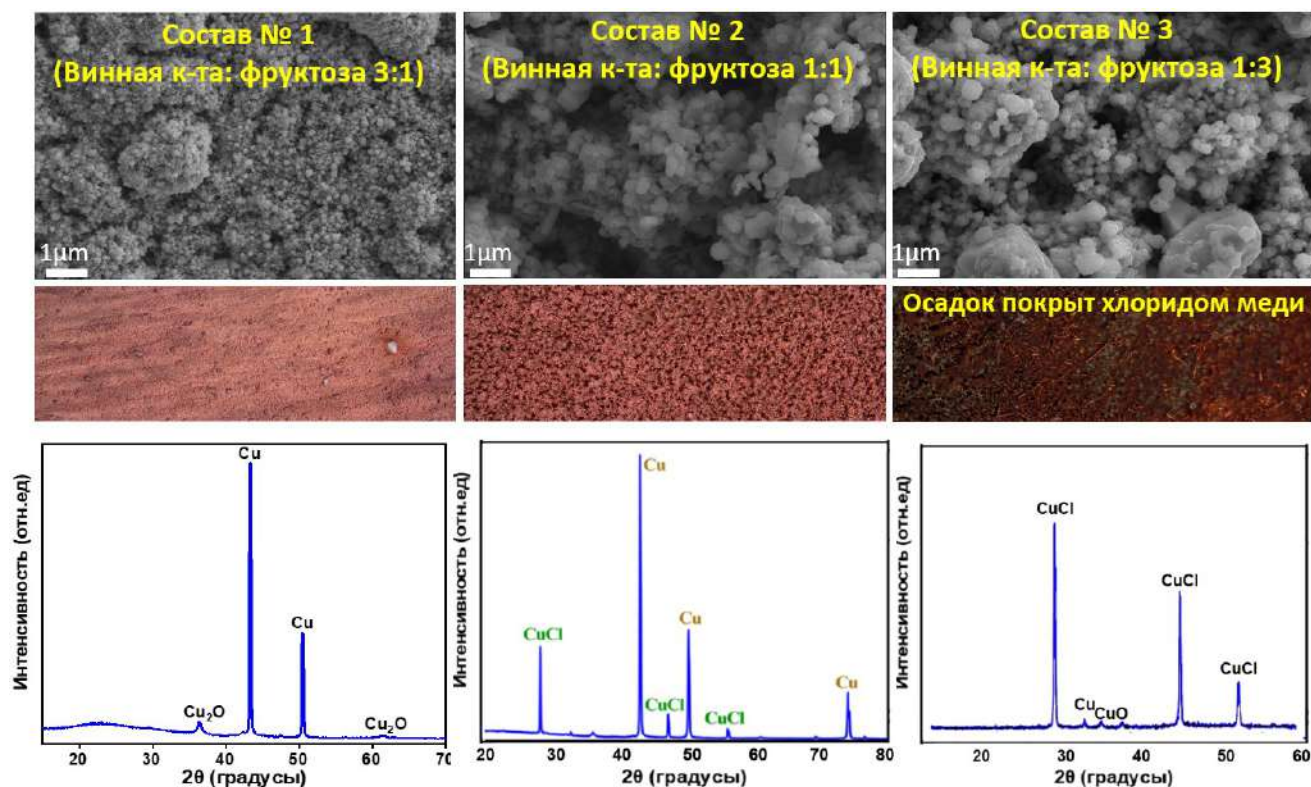


Рисунок 22. Оптические фотографии, диффрактограммы и СЭМ-изображения структур, полученных из ГЭР, содержащих различное количество фруктозы

Типичные результаты ЛИО с использованием маннита, фруктозы, сорбита и глюкозы в качестве донора представлены на Рисунке 23. В случае глюкозы и фруктозы были получены структуры с минимальной примесью оксида и др. побочных продуктов (Рисунок 23 а-е). Пленки, синтезированные в системах, содержащих глюкозу и фруктозу, характеризуются высокоразвитой поверхностью с множеством пор. Во всех указанных системах ГЭР ЛИО происходит при более низкой плотности мощности лазера по сравнению с системами, содержащими исключительно органические кислоты (7 Вт/см<sup>2</sup> против 14 кВт/см<sup>2</sup>).

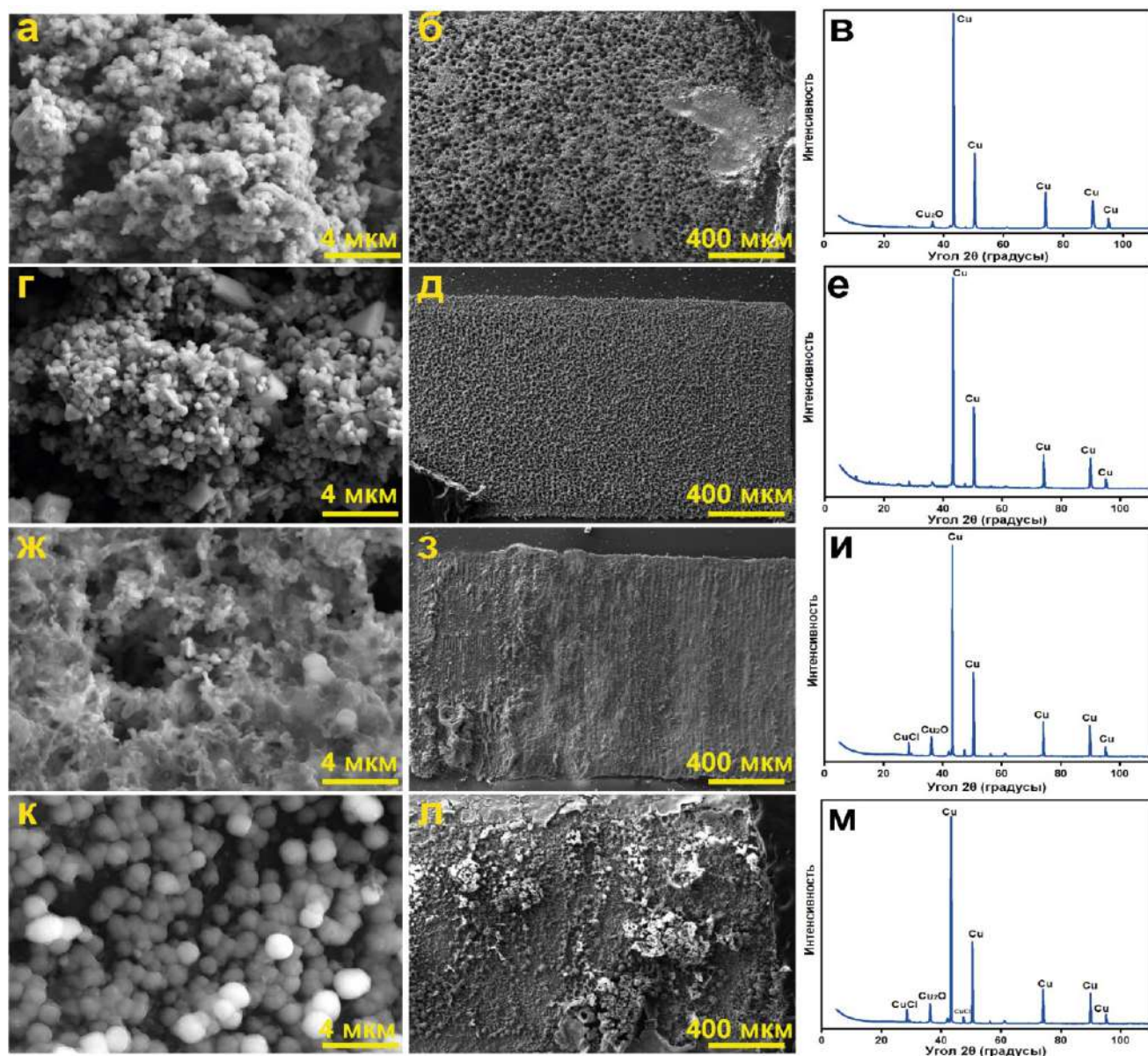


Рисунок 23. СЭМ-изображения и дифрактограммы медных структур, полученных из ГЭР, содержащих глюкозу (а, б, в), фруктозу (г, д, е), сорбитол (ж, з, и), маннит (к, л, м)

Таким образом, было показано, что использование ГЭР, содержащего 25% добавку донора-восстановителя (соотношение компонентов холина хлорид: винная кислота: восстановитель: ацетат меди 1: 0,75: 0,25: 1), позволяет получать структуры с низким сопротивлением металлической пленки и хорошим контактом с поверхностью, при этом сохраняя высокую скорость синтеза и экологичность используемых компонентов.

### **3.7. Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей на гибкие и непланарные поверхности**

Кроме локальной модификации планарных подложек, была показана возможность ЛИО проводящих структур меди на гибкие и произвольные трехмерные поверхности. Такого рода материалы могут найти применение для создания изогнутых деталей различных устройств, для интеграции конформных антенн и схем, в том числе RFID-меток (Radio Frequency Identification, радиочастотная идентификация), которые являются одной из основ Интернета вещей [122,123], а также для производства эпидермальных носимых устройств [124,125], устройств для мониторинга окружающей среды [126,127] и качества продуктов питания и т.д. [128,129]. Учитывая сказанное, на следующем этапе работы была показана возможность ЛИО из ГЭР на полимерные и неплоские поверхности, и определены оптимальные параметры лазерного синтеза.

#### **3.7.1. Лазерно-индуцированное осаждение меди из глубоких эвтектических растворителей на поверхности полиимида**

Для проведения синтеза методом ЛИО на полимерные поверхности потребовалась оптимизация экспериментальной методики, поскольку такие подложки являются термически нестабильными [130]. По этой причине ранее ЛИО металлов из классических растворов электролитов не производилось на такой тип подложек вследствие их термического разложения под лазерным пучком. При попытках провести лазерно-индуцированное осаждение из ГЭР, содержащих винную кислоту, ацетат меди и холина хлорид также происходило термическое разрушение подложки. Однако, было установлено, что использование ГЭР, содержащих добавки доноров-восстановителей позволило значительно снизить плотность мощности лазера, необходимую для инициирования лазерной реакции, и, как результат, избежать деструктивного воздействия лазерного излучения на полимерные подложки.

Для реализации ЛИО на поверхность полиимида (ПИ) был выбран состав ГЭР (разработанный в п. 3.6.1), содержащий следующие компоненты: 1: 1: 0,75: 0,25 холина хлорид: ацетат меди: винная кислота: фруктоза.

Тем не менее, при одноэтапном лазерном сканировании либо образовывались непроводящие медные структуры, содержащие значительное количество разрывов и



дефектов поверхности, либо при увеличении плотности мощности лазера происходила деформация подложки.

Решить эту проблему помогло двукратное сканирование лазерным лучом одной и той же области. Было показано, что образование проводящих медных структур возможно, если подложка предварительно обработана для дополнительного придания шероховатости, которая обеспечивает, по всей вероятности, дополнительные дефекты, которые являются центрами кристаллизации для восстанавливаемой меди.

Таким образом, были определены оптимальные режимы для лазерного сканирования для получения проводящих медных структур без разрушения полиимида: первое сканирование подложки проводилось при низкой плотности мощности  $0,5 \text{ кВт/см}^2$  и высокой скорости  $10 \text{ мм/с}$ . Далее на том же участке выполнялось повторное сканирование уже при различных плотностях мощности лазера, лежащих в диапазоне  $1 - 12 \text{ кВт/см}^2$  и скорости  $5 - 7,5 \text{ мм/с}$  (Рисунок 24).

По результатам характеристики образцов было определено, что при низких плотностях мощности лазера происходит неполное восстановление меди, значительное количество которой находится в форме хлорида меди (I) (Рисунок 24а), а при излишне высокой плотности мощности лазера образец покрыт оксидами меди. Можно также отметить пористую структуру образцов и значительное повышение сопротивления таких образцов (Рисунок 24б). Наилучшие результаты осаждения были получены при скорости второго сканирования  $5 \text{ мм/с}$  и плотности мощности  $6 \text{ кВт/см}^2$ .

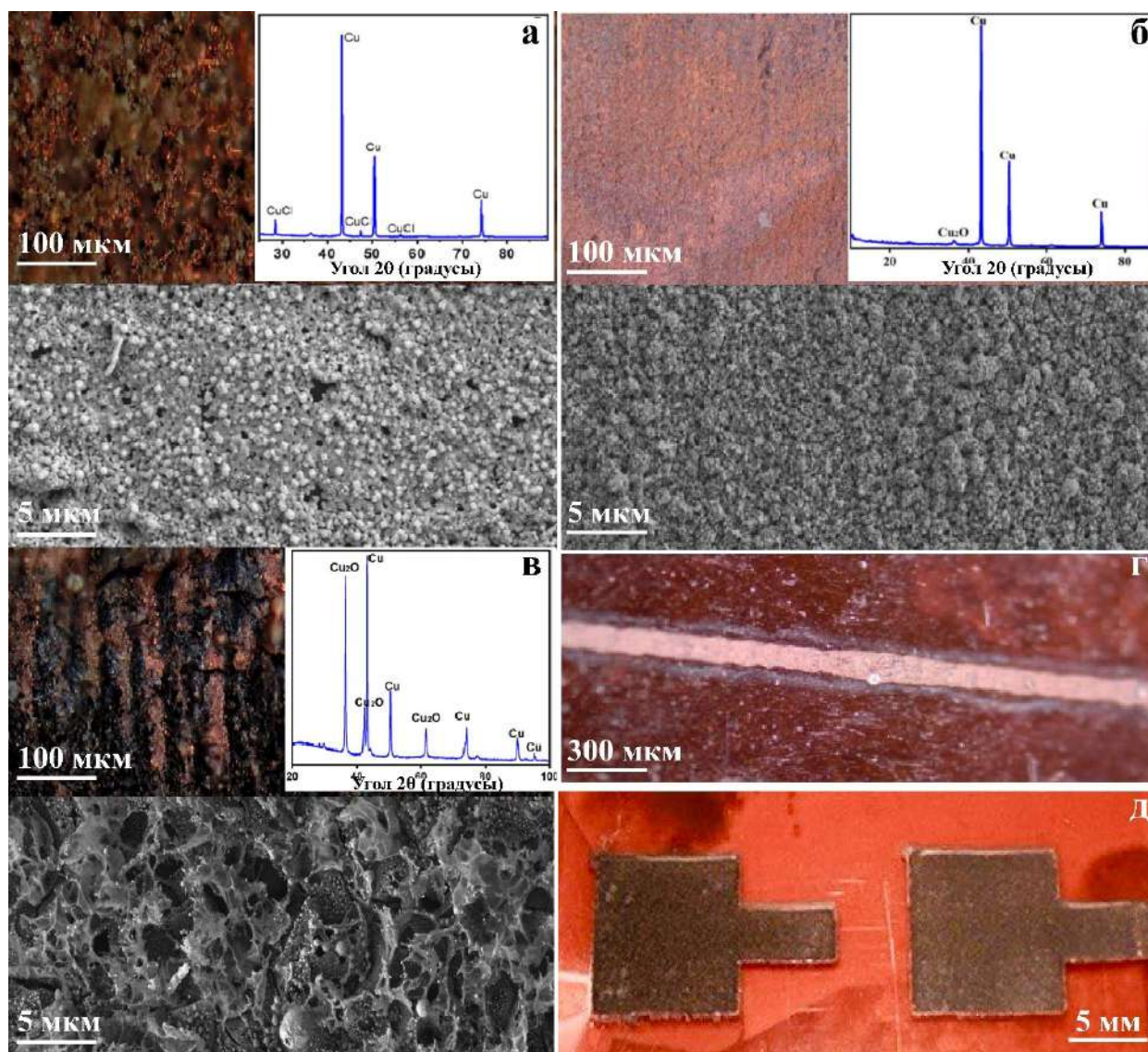


Рисунок 24. Оптические, СЭМ-изображения и диффратограммы медных образцов, полученных при скорости лазерного сканирования 5 мм/с и плотностях мощностей: (а) 1 кВт/см<sup>2</sup>, (б) 6 кВт/см<sup>2</sup>, (в) 12 кВт/см<sup>2</sup>. (г) оптическая фотография медной линии, (д) фотография медного электрода на поверхности полиимида

После завершения процесса ЛИО была разработана процедура очистки образцов от остатков непрореагировавшего ГЭР, сгоревших остатков органических соединений и хлорида меди (I), покрывавших поверхность образцов:

1. Промывка образцов в горячей дистиллированной воде при температуре 95 °С;
2. Промывка в течение 10 минут в концентрированном растворе NaCl для растворения хлорида меди;
3. Промывка поочередно в течение 10 минут в ИПС и в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Также были построены зависимости толщины медной линии от плотности мощности для каждой скорости сканирования (Рисунок 25). Было показано, что, варьируя параметры скорости и плотности мощности возможно управлять шириной линий и проводимостью электродов.

По результатам изучения сопротивления образцов были выявлены оптимальные параметры процесса лазерного осаждения меди на поверхности полиимидной пленки из ГЭР, что значительно расширяет возможности применения данного метода.

1. Состав раствора, оптимальный для процесса: холина хлорид, ацетат меди, винная кислота и фруктоза в соотношении 1: 1: 0,75: 0,25 соответственно (в мольных отношениях компонентов).

2. Осаждение проводящих медным структур на поверхности полиимида возможно при использовании режима двукратного сканирования: первый – при плотности мощности 0,5 кВт/см<sup>2</sup> и скорости 10 мм/с, второй – при плотности мощности 6 кВт/см<sup>2</sup> и скорости 5 мм/с. Эти оптимальные значения гарантируют высокую точность и контроль процесса с целью получения желаемых структур.

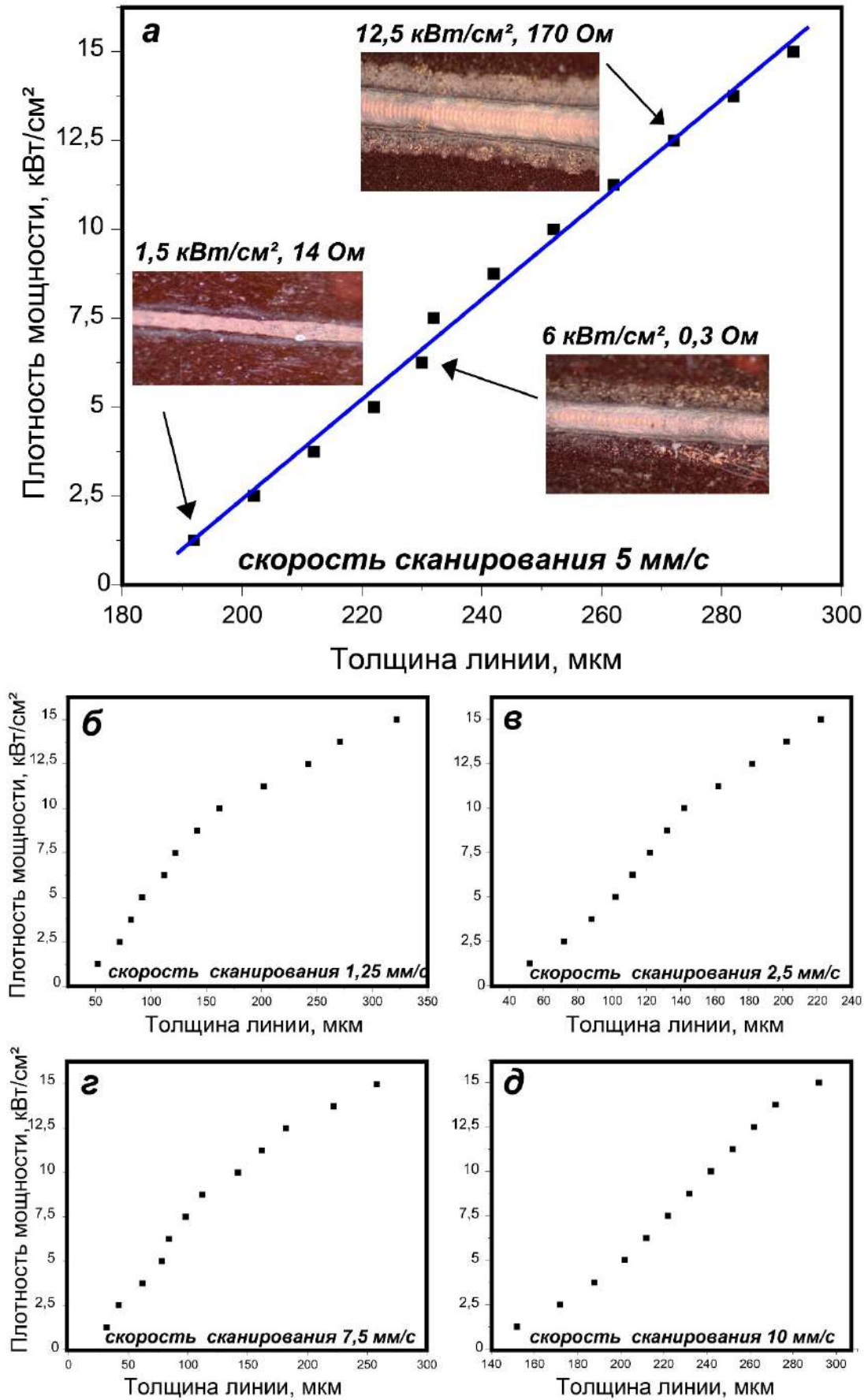


Рисунок 25. Зависимость толщины линии от плотности мощности лазера при различных скоростях сканирования: (а) 5 мм/с, (б) 1,25 мм/с, (в) 2,5 мм/с, (г) 7,5 мм/с, (д) 10 мм/с

### 3.7.2. Синтез меди из глубоких эвтектических растворителей под действием лазерного излучения на поверхности полиэтилентерефталата

Для лазерно-индуцированного осаждения меди на поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТ) был выбран тот же состав ГЭР, содержащий в своем составе фруктозу, который использовался для осаждения на полиимид. После очистки подложки на нее тонким слоем наносился ГЭР. Для ЛИО луч лазера фокусировался на границе ГЭР – подложка со стороны ГЭР. Осаждение медных электродов (прямоугольников размером 3\*4 мм) проводилось в широком интервале параметров (плотность мощности 0,5 – 12 кВт/см<sup>2</sup>, скорость 1 – 10 мм/с). После синтеза остатки ГЭР удалялись с поверхности подложки по методике, представленной в предыдущем пункте. После этого с помощью мультиметра Agilent U1242В измерялось сопротивление электрода. На основании полученных значений сопротивления были определены оптимальные параметры для ЛИО на поверхности ПЭТ: плотность мощности 8 кВт/см<sup>2</sup>, скорость 3 мм/с, значение сопротивления медных наноструктур, полученных при этих условиях составило 16 Ом.

На Рисунке 26 приведена фотография подложки ПЭТ после ЛИО с остатками ГЭР и СЭМ-изображения медных структур, полученных при оптимальных параметрах лазерного синтеза с разным увеличением (Рисунок 26 б, в). По результатам СЭМ видно, что структуры состоят из частиц размером порядка сотни нанометров, вплавленных в поверхность ПЭТ, что обеспечивает прочное сцепление металла с подложкой.

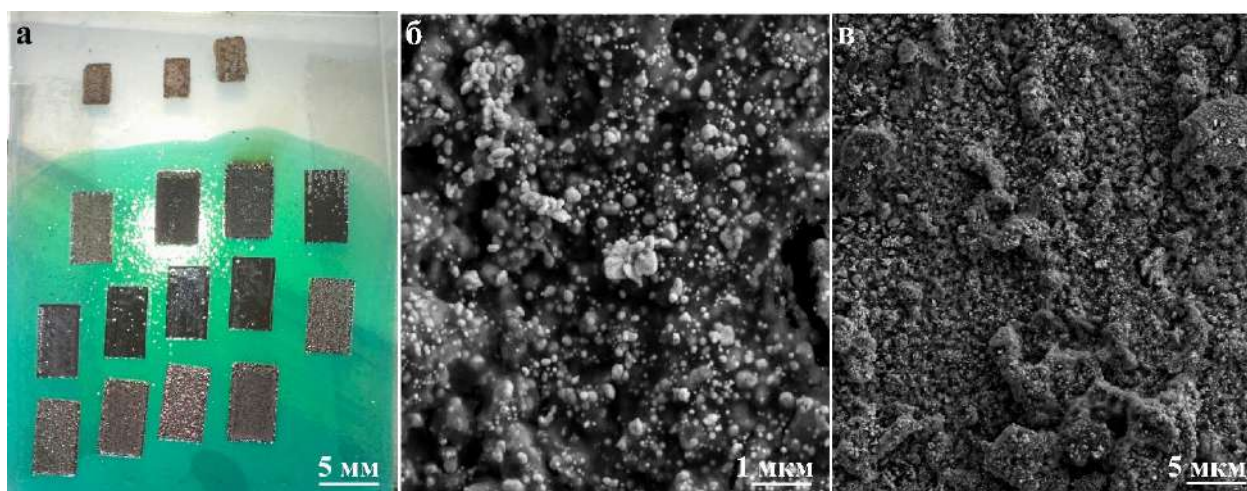


Рисунок 26. (а) Фотография электродов на ПЭТ, (б, в) СЭМ-изображения медных структур, полученных при оптимальных условиях ЛИО при разных приближениях

### 3.8. Синтез меди из глубоких эвтектических растворителей под действием лазерного излучения на непланарные стеклянные поверхности

Также в работе была показана возможность ЛИО из ГЭР на непланарных поверхностях. Синтез проводили с учетом результатов, полученных для планарных подложек, для осаждения использовали ГЭР, состоящий из холина хлорида, ацетата меди и винной кислоты с мольным соотношением компонентов 1: 1: 1. Стоит заметить, что скорость сканирования при осаждении на трехмерные поверхности равна таковой для планарных (2,5 мм/с). В качестве подложки были использованы стеклянные флаконы с диаметром внешней окружности 22,7 мм.

На Рисунке 27 а,б представлена фотография медных структур, полученных при плотности мощности лазера  $14 \text{ кВт/см}^2$  и скорости 2,5 мм/с. Было обнаружено, что осажденная медь обладает сопротивлением близким к значению для чистого металла, а также характеризуется сильным контактом металла и изогнутой стеклянной поверхности, что делает возможным практическое использование синтезированных структур, в том числе для создания микроэлектронных устройств на основе LED.

Для подтверждения практической ценности предложенной методики была собрана электрическая схема с подключением светодиода (Рисунок 27а).

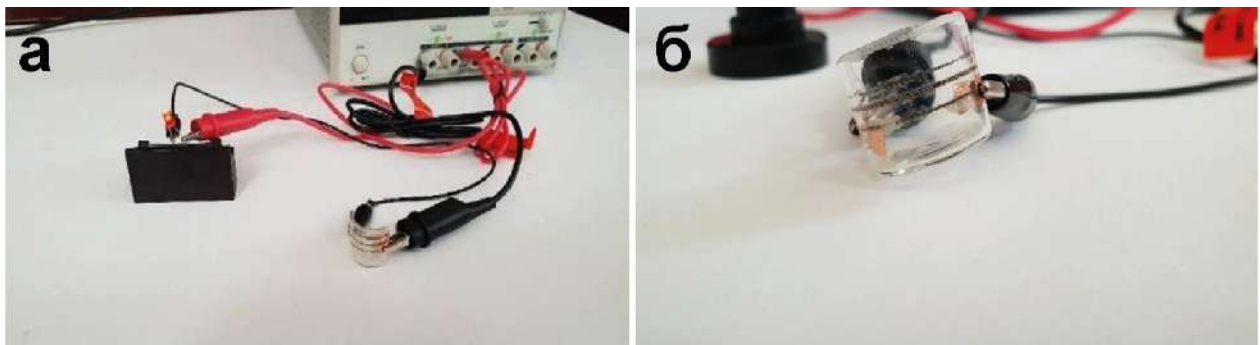


Рисунок 27. Демонстрация работоспособности медных структур (а), их фотография на трехмерной поверхности (б)

### 3.9. Лазерно-индуцированное осаждение никеля из глубоких эвтектических растворителей

На следующем этапе диссертационного исследования проводилось лазерно-индуцированное осаждение из ГЭР, содержащих соли никеля, и установление взаимосвязей между различными экспериментальными параметрами проведения синтеза, морфологией и структурой получаемых образцов. Результаты работы были

опубликованы в статье [2]. Поскольку по результатам предыдущей работы по ЛИО меди, лучшими составами ГЭР для осаждения были признаны ГЭР, содержащие холина хлорид: винную/лимонную кислоты: хлорид/ацетат металла, то для процесса лазерного осаждения никеля были приготовлены ГЭР аналогичного состава, представленные в Таблице 11. Было получено 12 ГЭР, содержащих различное количество хлорида или ацетата никеля. По результатам скрининга были сделаны следующие выводы:

- 1) Растворимость солей никеля в ГЭР ниже, чем солей меди. Растворы с соотношением компонентов 1: 1: 1 (Холина хлорид: кислота: соль) расслаивались, соль не растворялась;
- 2) При соотношении компонентов 1: 1: 0.2 (Холина хлорид: кислота: соль) концентрация ионов металла в растворе оказывалась слишком низкой, структуры были прерывистыми и непроводящими;
- 3) Оптимальное соотношение компонентов ГЭР 1: 1: 0.5 (Холина хлорид: кислота: соль).

Еще одной особенностью ГЭР, содержащих соли никеля, оказалась высокая температура приготовления растворов. Согласно методике, описанной в пункте 3.1, компоненты ГЭР смешиваются в колбе и нагреваются в течение 30 минут при 90 °С при постоянном перемешивании. Однако, по результатам экспериментов, для приготовления растворов ГЭР, содержащих хлорид никеля, температура плавления смеси составляла около 130 °С. В связи с этим использование ацетата никеля оказалось затруднено, так его терморазложение происходит при нагревании свыше 110 °С [131]. Поэтому, для создания системы для ЛИО из ГЭР, содержащего ацетат никеля, методика синтеза медьсодержащих ГЭР была модифицирована для избежания нагревания выше температуры разложения соли. Разработанный подход основан на добавлении воды в ГЭР, растворения в ней всех компонентов, и последующего нагревания состава до 90 °С до полного испарения воды. Схема синтеза таких ГЭР представлена на Рисунке 28.

Таблица 11. Составы ГЭР для ЛИО никеля

№	Состав, мольное соотношение компонентов	Результат
1	Холина хлорид: винная кислота: ацетат никеля 1: 1: 1	Соль не растворилась
2	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат никеля 1: 1: 1	Соль не растворилась
3	Холина хлорид: винная кислота: ацетат никеля 1: 1: 0,5	Получены сплошные никелевые структуры, 140 Ом
4	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат никеля 1: 1: 0,5	Получены сплошные никелевые структуры, 20 Ом
5	Холина хлорид: винная кислота: ацетат никеля 1: 1: 0,2	Низкая концентрация соли
6	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат никеля 1: 1: 0,2	Низкая концентрация соли
7	Холина хлорид: винная кислота: хлорид никеля 1: 1: 1	Соль не растворилась
8	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид никеля 1: 1: 1	Соль не растворилась
9	Холина хлорид: винная кислота: хлорид никеля 1: 1: 0,5	Получены сплошные никелевые структуры, 95 Ом
10	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид никеля 1: 1: 0,5	Получены сплошные никелевые структуры, 25 Ом
11	Холина хлорид: винная кислота: хлорид никеля 1: 1: 0,2	Низкая концентрация соли
12	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид никеля 1: 1: 0,2	Низкая концентрация соли



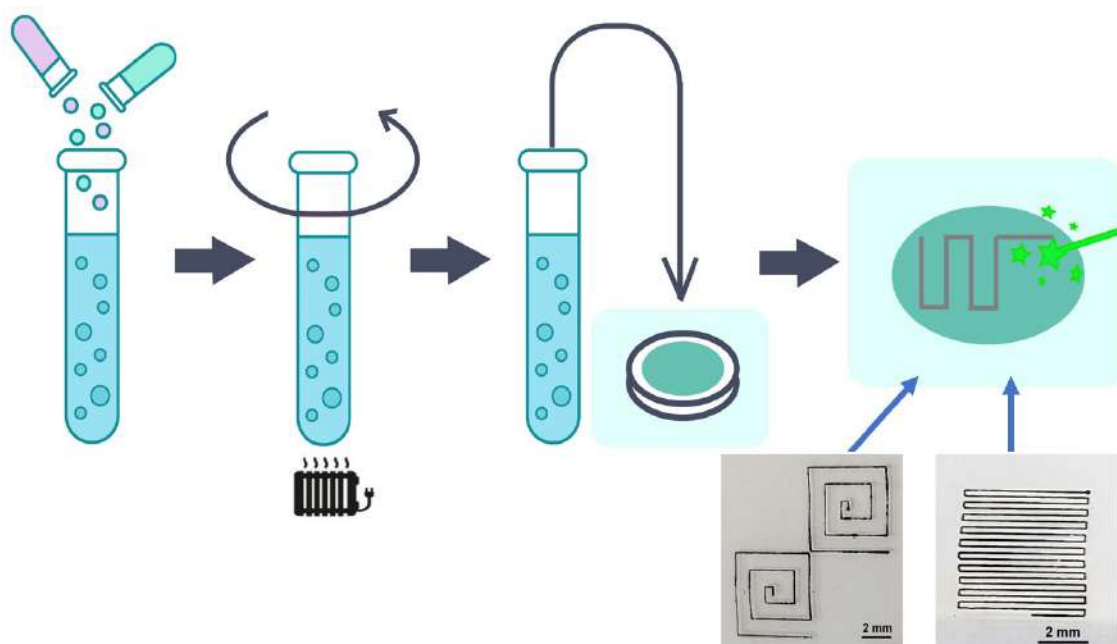


Рисунок 28. Схема синтеза ГЭР на основе ацетата никеля для лазерно-индуцированного синтеза

Были также определены оптимальные параметры ЛИО на стеклянных подложках: скорость лазерного осаждения 2,5 мм/с, плотность мощности 14 кВт/см<sup>2</sup>. Никель осаждался как в форме линий, так и в форме прямоугольников размером 2х6 мм. Отмывка образцов осуществлялась горячей водой ( $t = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), затем образцы просушивались на воздухе. После осаждения были измерены сопротивления образцов: наиболее низким сопротивлением обладают электроды, полученные из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: хлорид или ацетат никеля 1: 1: 0,5 (мольные соотношения). Далее была произведена характеристика синтезированных образцов.

На Рисунке 29 представлены оптические фотографии никелевых наноструктур, полученных из ГЭР, содержащих лимонную кислоту, холина хлорид и хлорид (Рисунок 29а), и ацетат никеля (II) (Рисунок 29 б). Оба материала имеют развитую поверхность с четко выраженным металлическим блеском. СЭМ-изображения и РСМА-анализ показаны на рис. 29 в-и. Никель, полученный из хлорида никеля (II), обладает более развитой поверхностью, состоящей из наночастиц размером 10 – 100 нм (Рисунок 29 в и д). Полученные материалы (Рисунок 29 з, и) практически полностью состоят из никеля (до 95%), небольшое присутствие кислорода, кремния и углерода можно объяснить материалом подложки (оксидным стеклом). Результат РФА-анализа полностью соответствует результатам, наблюдаемым в РСМА (Рисунок 29 ж, з, и).

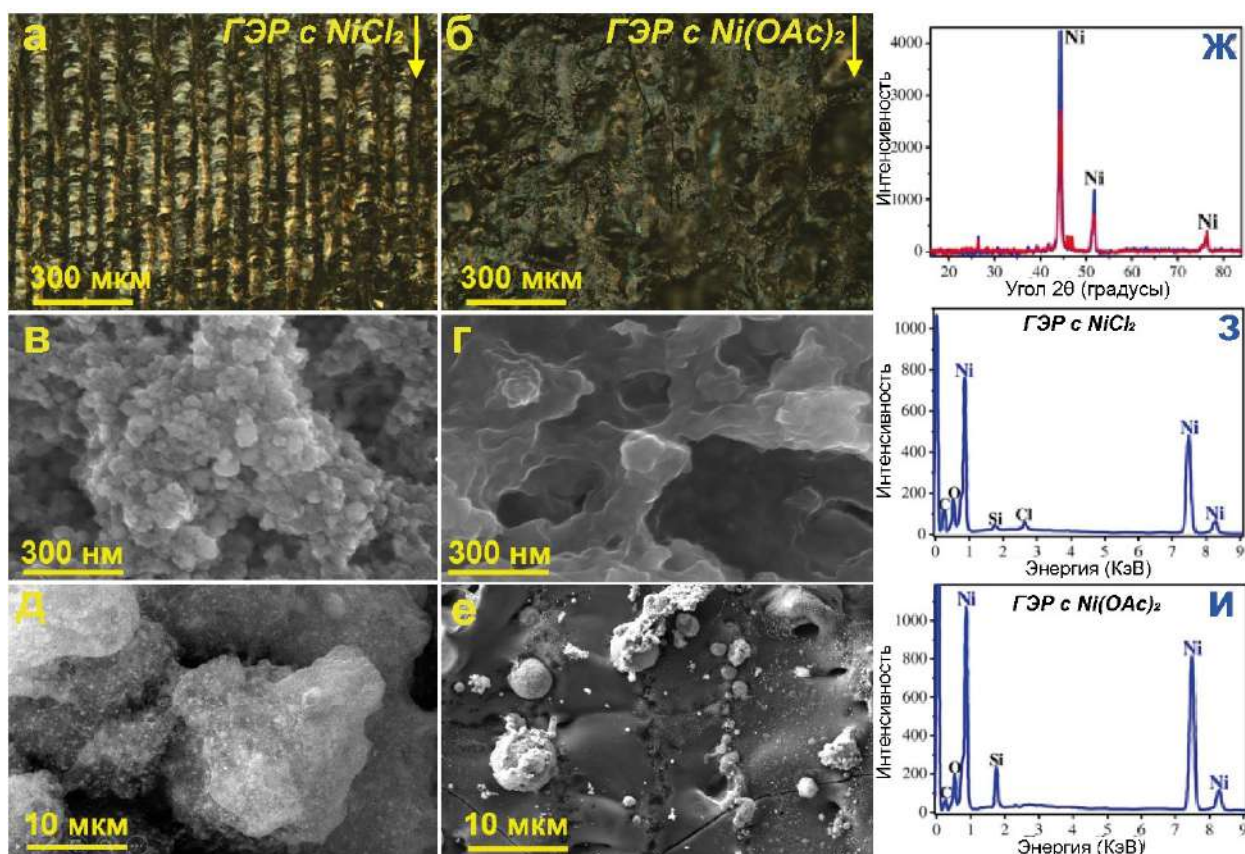


Рисунок 29. Оптические фотографии никелевых структур, осажденных из ГЭР с лимонной кислотой, холина хлоридом, хлоридом никеля (II) (а) и ацетатом (б); (ж) дифрактограммы образцов, полученных из ГЭР, содержащих хлорид (синий) и ацетат (красный); СЭМ-изображения, снятые при разном приближении и РСМА никелевых структур, изготовленных из ГЭР, содержащих хлорид (в, д, з) и ацетат (г, е, и)

Резюмируя, из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: соль никеля 1: 1: 0.5 (мольные соотношения) были получены проводящие наноструктуры, состоящие по большей части из металлического никеля на поверхности стекла. Были определены оптимальные параметры ЛИО (скорость лазерного осаждения 2,5 мм/с, плотность мощности 14 кВт/см<sup>2</sup>), а также произведена характеристика полученных наноструктур.

### 3.10. Лазерно-индуцированное осаждение кобальта из глубоких эвтектических растворителей

Далее было проведено ЛИО кобальта из глубоких эвтектических растворителей на поверхности оксидного стекла. По аналогии с ЛИО меди и никеля, для осаждения использовался трехкомпонентный глубокий эвтектический растворитель состава холина хлорид: органическая кислота: ацетат или хлорид кобальта в мольном соотношении

компонентов 1: 1: 1. Меньшее содержание кобальта в конечном растворителе оказалось недостаточным для получения непрерывных проводящих структур, а большее содержание кобальта вело к образованию неоднородного эвтектического растворителя, перемежающегося с кристаллами соли, что приводило к неравномерности синтезируемых структур при лазерном осаждении из такого раствора, так как происходила расфокусировка лазера на крупницах соли.

Использованные в работе составы ГЭР приведены в Таблице 12. ГЭР изготавливались по методике, описанной в п. 3.1 данной работы. Плавление ГЭР происходило при температуре 110 °С (Рисунок 30). Для всех полученных систем была проведена оптимизация параметров ЛИО. Оценка результатов синтеза производилась с помощью оптической микроскопии и измерения сопротивления структур мультиметром Agilent U1242B. Наилучшие результаты были достигнуты при следующих параметрах лазерного синтеза: плотность мощности лазера 9 кВт/см<sup>2</sup>, скорость лазерного сканирования 1,25 мм/с.

Было обнаружено, что осаждение кобальта происходит только из ГЭР, содержащих ацетат кобальта. Кобальт осаждали в форме прямоугольников размером 2х6 мм. Отмывка образцов осуществлялась горячей водой ( $t = 95$  °С), затем образцы просушивались на воздухе. После осаждения были измерены сопротивления образцов: наиболее низким сопротивлением обладают электроды, полученные из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: ацетат кобальта 1: 1: 1 (мольные соотношения). На Рисунке 31 представлена характеристика указанного образца.

Можно отметить, что кобальтовые структуры имеют характерный металлический блеск и, согласно результатам рентгенофазового анализа, состоят из металлического кобальта (Рисунок 31 г).

Таблица 12. Составы растворов ГЭР, содержащих кобальт

№	Состав, мольное соотношение компонентов	Результат
1	Холина хлорид: винная кислота: ацетат кобальта 1: 1: 1	Получены сплошные структуры, 70 Ом
2	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат кобальта 1: 1: 1	Получены сплошные структуры, 18 Ом
3	Холина хлорид: винная кислота: ацетат кобальта 1: 1: 0,5	Низкая концентрация соли, разрывы
4	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат кобальта 1: 1: 0,5	Низкая концентрация соли, разрывы
5	Холина хлорид: винная кислота: хлорид кобальта 1: 1: 1	Осадок не образуется
6	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид кобальта 1: 1: 1	Осадок не образуется
7	Холина хлорид: винная кислота: хлорид кобальта 1: 1: 0,5	Осадок не образуется
8	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид кобальта 1: 1: 0,5	Осадок не образуется

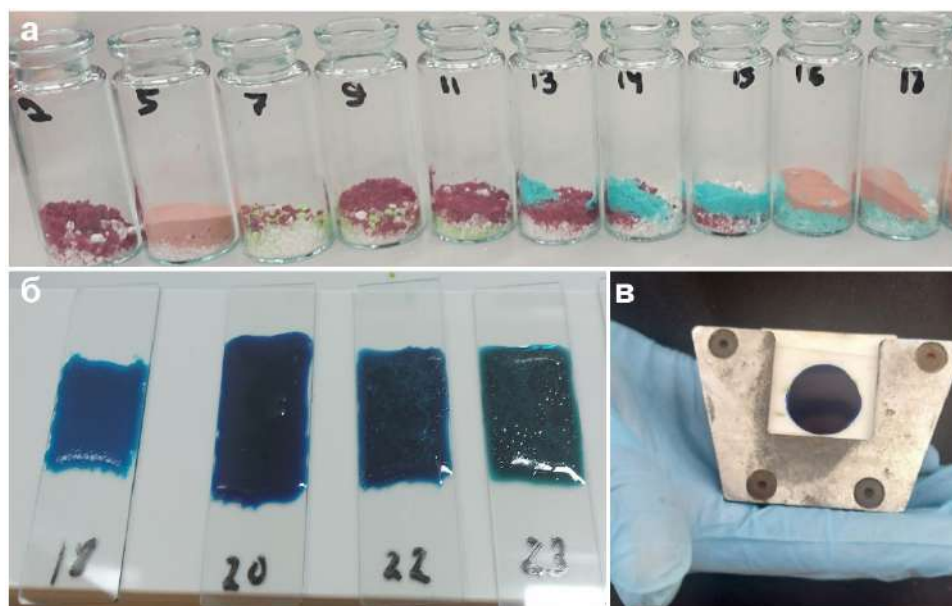


Рисунок 30. (а) Смесь компонентов различных ГЭР, содержащих соли кобальта, перед плавлением растворов; (б) Нанесенные на стекло растворы, содержащие холина хлорид и (слева направо) ацетат кобальта и лимонную кислоту, ацетат кобальта и винную кислоту, хлорид кобальта и лимонную кислоту, хлорид кобальта и винную кислоту; (в) ячейка с раствором ГЭР, содержащим холина хлорид, ацетат кобальта и винную кислоту

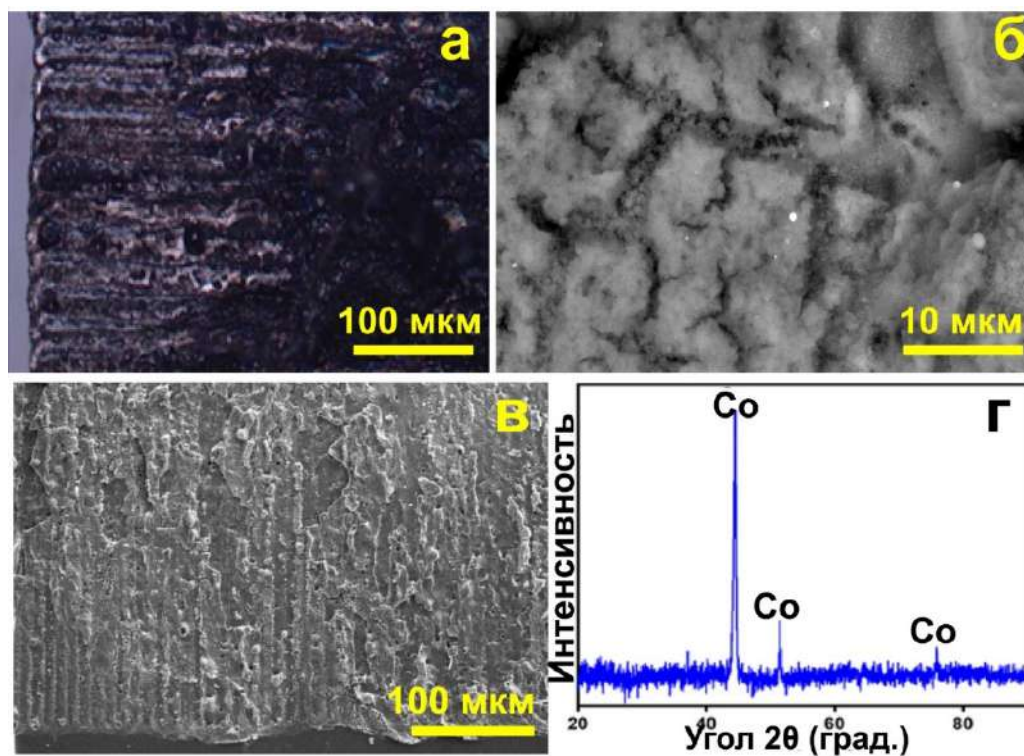


Рисунок 31. Оптические микрофотографии (а) и СЭМ-изображения (б,в) структур Co, полученных из ГЭР, содержащего холина хлорид, лимонную кислоту, ацетат кобальта при разном приближении; дифрактограмма образца (г)

Таким образом, из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: ацетат кобальта 1: 1: 1 (мольные соотношения) были получены проводящие структуры, состоящие по большей части из металлического кобальта на поверхности стекла. Были определены оптимальные параметры ЛИО (плотность мощности лазера  $9 \text{ кВт/см}^2$ , скорость лазерного сканирования  $1,25 \text{ мм/с}$ ), а также произведена характеристика полученных структур методами оптической спектроскопии, СЭМ и РФА.

### **3.11. Лазерно-индуцированное осаждение хрома из глубоких эвтектических растворителей**

Также в ходе выполнения работы была показана принципиальная возможность синтеза хрома методом ЛИО из глубоких эвтектических растворителей. Как и в случае осаждения кобальта, использовался трехкомпонентный ГЭР состава холина хлорид: винная или лимонная кислота: хлорид или ацетат хрома в мольном соотношении компонентов 1: 1: 1. Аналогично ранее полученным данным, максимально возможная концентрация соли металла в ГЭР приводила к осаждению сплошных проводящих структур, состоящих из металлического хрома. Меньшее содержание хрома в конечном растворителе оказалось недостаточным для получения непрерывных проводящих структур, а большее содержание хрома привело к образованию неоднородного эвтектического растворителя, перемежающегося с кристаллами соли, что приводило к неравномерности синтезируемых структур при лазерном осаждении из такого раствора.

Использованные в работе составы ГЭР, приведены в Таблице 13. ГЭР изготавливались по методике, описанной в п. 3.1 данной работы. Плавление ГЭР происходило при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для всех полученных систем была проведена оптимизация параметров ЛИО. Оценка результатов синтеза производилась с помощью оптической микроскопии и измерения сопротивления структур мультиметром Agilent. Наилучшие результаты были достигнуты при следующих параметрах лазерного синтеза: плотность мощности лазера  $12 \text{ кВт/см}^2$ , скорость лазерного сканирования  $2,5 \text{ мм/с}$ .

Таблица 13. Составы растворов ГЭР, содержащих хром

№	Состав, мольное соотношение компонентов	Результат
1	Холина хлорид: винная кислота: ацетат хрома 1: 1: 1	Получены сплошные структуры, 110 Ом
2	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат хрома 1: 1: 1	Получены сплошные структуры, 44 Ом
3	Холина хлорид: винная кислота: ацетат хрома 1: 1: 0,5	Низкая концентрация соли, разрывы
4	Холина хлорид: лимонная кислота: ацетат хрома 1: 1: 0,5	Низкая концентрация соли, разрывы
5	Холина хлорид: винная кислота: хлорид хрома 1: 1: 1	разрывы
6	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид хрома 1: 1: 1	разрывы
7	Холина хлорид: винная кислота: хлорид хрома 1: 1: 0,5	Осадок не образуется
8	Холина хлорид: лимонная кислота: хлорид хрома 1: 1: 0,5	Осадок не образуется

В результате осаждения непрерывные структуры были получены из ГЭР, содержащего холина хлорид, ацетат хрома и лимонную кислоту. Можно отметить, что хромовые структуры имеют характерный металлический блеск и состоят из металлического хрома (Рисунок 32).

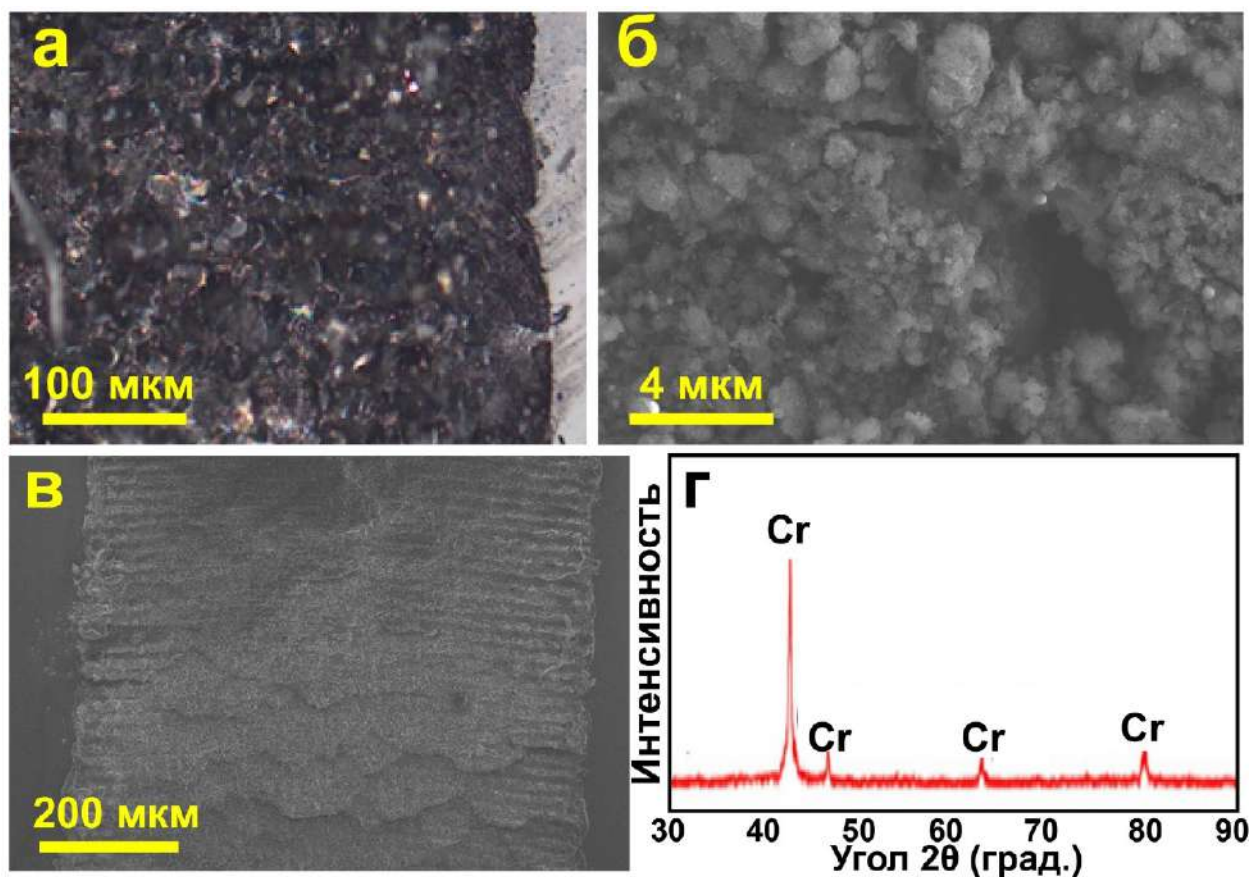


Рисунок 32. Оптические микрофотографии (а) и СЭМ-изображения (б,в) структур, полученных из ГЭР, содержащего холина хлорид, лимонную кислоту, ацетат хрома при разном приближении; дифрактограмма образца (г)

По итогам эксперимента из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: ацетат хрома 1: 1: 1 (мольные соотношения) были получены проводящие структуры, состоящие из металлического хрома на поверхности стекла. Были определены оптимальные параметры ЛИО (плотность мощности лазера  $12 \text{ кВт/см}^2$ , скорость лазерного сканирования  $2,5 \text{ мм/с}$ ), а также произведена характеристика полученных структур методами оптической спектроскопии, СЭМ и РФА.

### 3.12. Лазерно-индуцированное осаждение биметаллических структур из глубоких эвтектических растворителей

Одной из ключевых задач для развития метода лазерно-индуцированного осаждения является выполнение исследований, направленных на контроль химического состава формируемых структур, их морфологии и электрических свойств. Один из



перспективных аспектов исследований заключается в разработке процесса осаждения биметаллических структур с определенным соотношением фаз [132].

Исследование возможности совместного осаждения различных металлов с использованием ЛИО может предоставить дополнительную информацию с точки зрения анализа механизмов процессов, происходящих на границе раздела подложка/ГЭР в области воздействия лазерного излучения, и представляет несомненный интерес. Такого рода материалы могут демонстрировать свойства не характерные и существенно превосходящие свойства отдельных компонентов [133].

По описанным причинам, на следующем этапе исследований проводился синтез биметаллических материалов в среде ГЭР, была показана принципиальная возможность получения биметаллических структур под действием лазерного излучения на поверхности оксидного стекла из ГЭР. Результаты исследований были представлены в статье [3].

Использование двух металлов при производстве электрохимических сенсоров, которое может быть реализовано путём допирования одного металла другим, соосаждением или совместным восстановлением, может дать лучшие результаты благодаря эффекту синергии, к примеру, электрод, в котором присутствует медь и кобальт проявляет каталитические свойства в реакции окисления аналита, и электрохимическая реакция протекает при меньшем потенциале [134]. Кроме того, существуют сообщения, что электрокаталитическую активность имеют электроды, в которых одновременно присутствуют никель и кобальт [135], что делает перспективным исследование электродов, имеющих в составе оба этих переходных металла. Никель также обладает высокой коррозионной стойкостью, что может положительно сказаться на долговременной устойчивости электродного материала в процессе его эксплуатации [136].

Ниже описано два возможных механизма усиления свойств для материалов, основанных на переходных металлах. В целом поверхностный и объемный слои композитного материала имеют ряд важных особенностей, связанных с существованием в них многочисленных зон межфазного взаимодействия. В зоне контакта между двумя металлическими проводниками, из-за разницы концентрации и подвижности электронов в каждом металле, возникает разность потенциалов [137]. В случае материала на основе меди и кобальта пространственный заряд изменяет поверхностный потенциал на границе

двух фаз, что приводит к образованию гальванической пары  $\text{Co}^+ | \text{глюкоза (водн.)} | \text{Cu}$ , разность потенциалов в которой может достигать значения 0,6 В, достаточного, для протекания реакции электрокаталитического окисления аналита, например глюкозы (Рисунок 33) [138].

Электрокаталитические характеристики композитного материала, содержащего медь и кобальт, также могут быть обусловлены присутствием оксидных пленок на поверхности материала. В этом случае активизируются механизмы полупроводникового катализа [139]. Фазовая граница между двумя полупроводниками характеризуется скачком химического потенциала электрона, что вызывает обмен зарядами между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, где  $\alpha$ -фаза приобретает отрицательный заряд, а  $\beta$ -фаза положительный (Рисунок 33). В результате происходит выравнивание энергии выхода электронов из контактирующих фаз и образование двойного электрического слоя на границе между ними [140]. В области межфазной границы на поверхности диэлектрической подложки формируются отрицательные и положительные заряды, что делает такие центры каталитически активными. Это в свою очередь согласуется с поведением двойного электрического слоя на межфазной границе. Кроме того, межфазный перенос электронов через поверхность композита может значительно облегчаться за счет реакций с компонентами раствора [141].

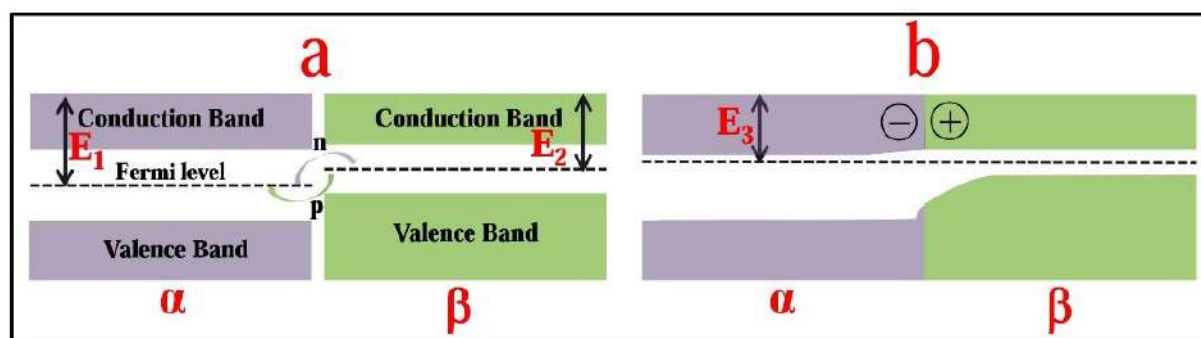


Рисунок 33. Энергетическая схема процессов, происходящих при контакте полупроводников [69]

Для синтеза биметаллических композитов в системе Ni-Co были получены ГЭР с лимонной и винной кислотой на основе хлоридов и ацетатов кобальта и никеля (органическая кислота: холина хлорид: соль кобальта: соль никеля 1: 1: 0,5: 0,5). На Рисунке 34 представлены оптические микрофотографии и СЭМ-изображения структур.

Рентгенофазовый анализ не позволяет идентифицировать формирование двух равноименных металлических фаз кобальта и никеля ввиду очень близкого расположения рефлексов данных веществ, а также возможного образования твердых растворов [142,143] (Рисунок 35 а, в), при этом РСМА анализ показал наличие кобальта и никеля. Оксидные фазы не были обнаружены методом рентгенофазового анализа, при этом соотношение Ni: Co: O согласно РСМА равно примерно 6:2:1 (66,8 ат. % Ni, 21,8 ат. % Co, 11,4 ат. % O), как следствие можно говорить о незначительном поверхностном окислении материала и наиболее вероятном восстановлении ионов никеля и кобальта под действием лазерного излучения до металлического состояния (Рисунок 35 б, г). Повышенное содержание никеля по сравнению с кобальтом может быть объяснено небольшой разницей в их окислительно-восстановительных потенциалах, в результате чего происходит осаждение никеля за счет частичного перехода кобальта в ионную форму после его восстановления (Рисунок 35 д).

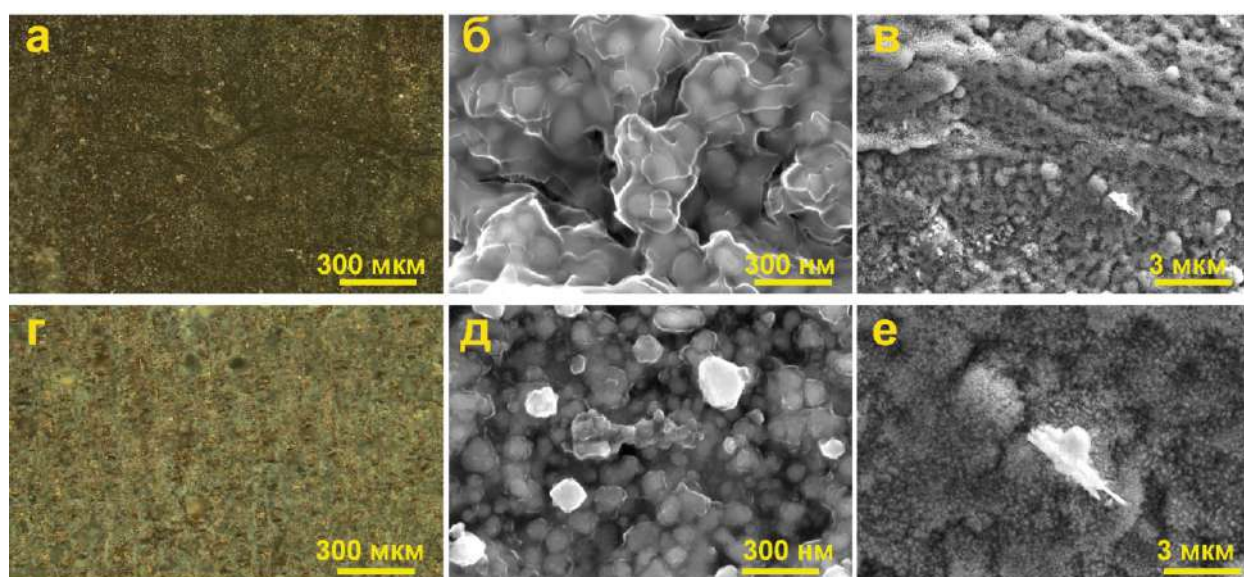


Рисунок 34. Оптические фотографии и СЭМ-изображения биметаллических композитов, полученных из ГЭР, состоящих из холина хлорида, лимонной кислоты и ацетатов никеля и кобальта (1: 1) (а, б, в), и состоящего из холина хлорида, лимонной кислоты и ацетатов никеля и кобальта (1: 1) (г, д, е)

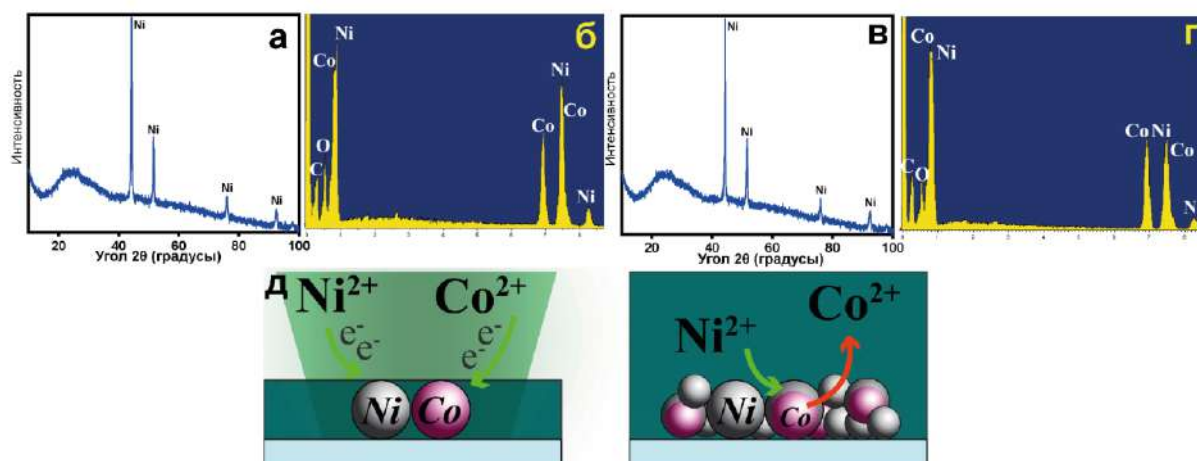


Рисунок 35. Дифрактограммы и РСМА биметаллических композитов, полученных из ГЭР, состоящих из холина хлорида, лимонной кислоты и ацетатов никеля и кобальта (1: 1) (а, б), и состоящего из холина хлорида, лимонной кислоты и ацетатов никеля и кобальта (1: 1) (в, г), схема процесса осаждения металлов (д)

Далее были определены оптимальные параметры лазерного синтеза. В ходе эксперимента плотность мощности лазера и скорость сканирования изменялись в пределах от 6 до 23 кВт/см<sup>2</sup> и от 0,25 до 5 мм/с, соответственно. Если скорость сканирования слишком высокая или плотность мощности лазера слишком низкая, то металлические структуры будут иметь разрывы и расслаиваться. Если плотность мощности слишком высока или скорость сканирования слишком низкая, компоненты глубокого эвтектического растворителя сгорают, а поверхность образцов покрывается остатками продуктов горения. Оптимальные условия осаждения были выбраны путем оценки образцов с помощью оптического микроскопа и мультиметра Agilent U1242B. Оптические фотографии структур, полученных при разной плотности мощности представлены на Рисунке 36. Было показано, что образцы с наименьшим количеством дефектов и самым низким сопротивлением структур были получены при плотности мощности лазера 13 кВт/см<sup>2</sup> и скорости осаждения 2,5 мм/с.

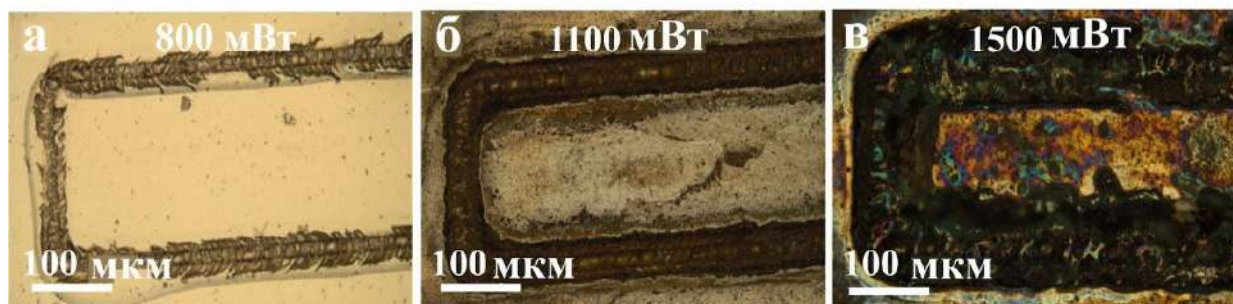


Рисунок 36. Оптические изображения структур, осажденных из ГЭР, содержащих Ni и Cu, полученных при плотностях мощности  $8 \text{ кВт/см}^2$  (а),  $13 \text{ кВт/см}^2$  (б) и  $18 \text{ кВт/см}^2$  (в)

На Рисунке 37 представлены оптические и СЭМ-изображения синтезированных образцов, осажденных из растворов ГЭР, составы которых указаны в Таблице 14.

Таблица 14. Составы ГЭР для синтеза биметаллических композитов

№	Холина хлорид, г	Лимонная кислота, г	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , г	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , г	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , г
1	1	1,38	1,74	-	-
2	1	1,38	0,87	0,76	-
3	1	1,38	0,87	-	0,87

Во всех трех случаях можно отметить, что осажденные образцы имеют высокоразвитую поверхность без видимых дефектов. По данным РФА (Рисунок 37 г, з, м), структуры, полученные из раствора 1, состоят в основном из металлического никеля и оксида никеля (II). Структуры, полученные из раствора 2, состоят из меди, никеля и также присутствуют пики оксида меди (I). В свою очередь, образцы, полученные из раствора 3, состоят из металлического никеля и кобальта и оксида NiO. Это наблюдение соответствует результатам РСМА (Рисунок 38 в, е). Показано, что металлические структуры представляют собой монолитный слой, верхняя часть которого покрыта микро- и наноструктурными фрагментами, состоящими в основном из никеля и меди

(раствор 2). Элементное картирование показывает, что металлы в обоих случаях равномерно распределены на поверхности электродов (Рисунок 38 а, б, в, д).

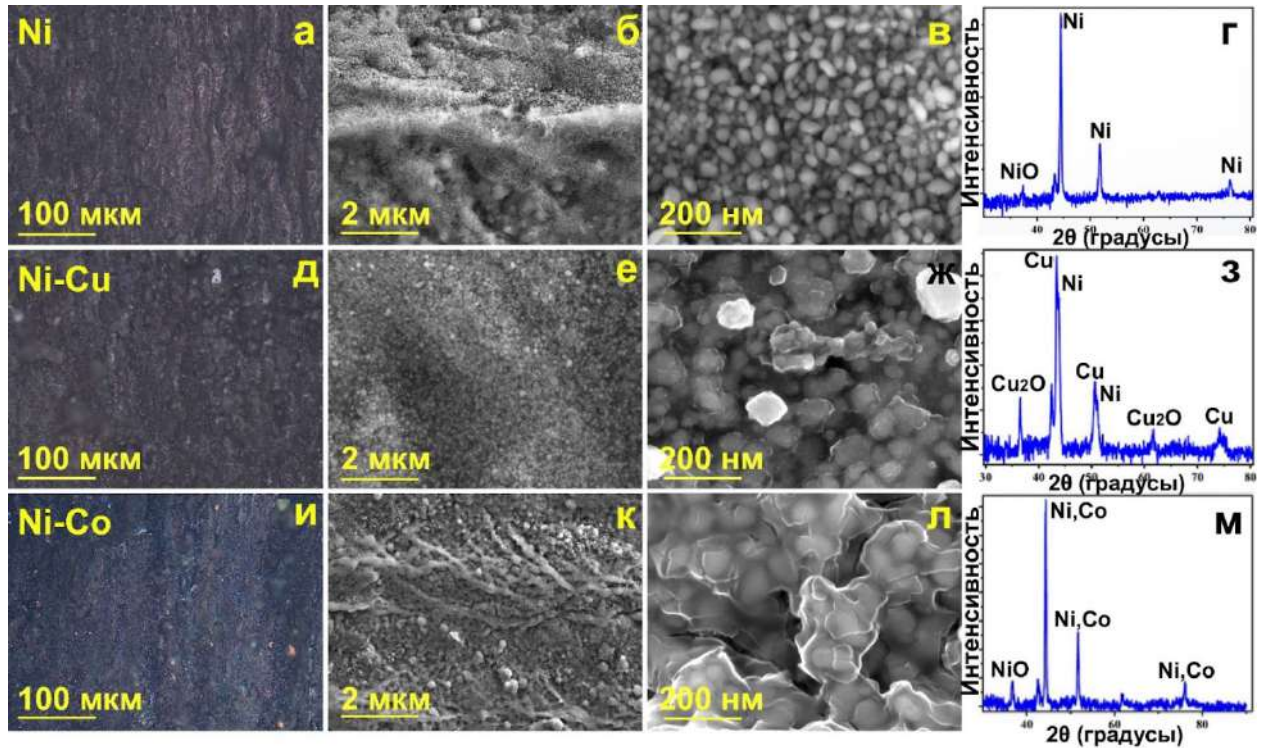


Рисунок 37. Оптические (а) и СЭМ (б, в) изображения, а также РФА-анализ (г) структур, полученных из ГЭР, содержащего соли Ni; оптические (д) и СЭМ (е, ж) изображения, а также дифрактограммы (з) биметаллических структур, полученных из ГЭР, содержащего соли Ni и Cu; оптические (и) и СЭМ (к, л) изображения, а также дифрактограммы (м) биметаллических структур, полученных из ГЭР, содержащего соли Ni и Co

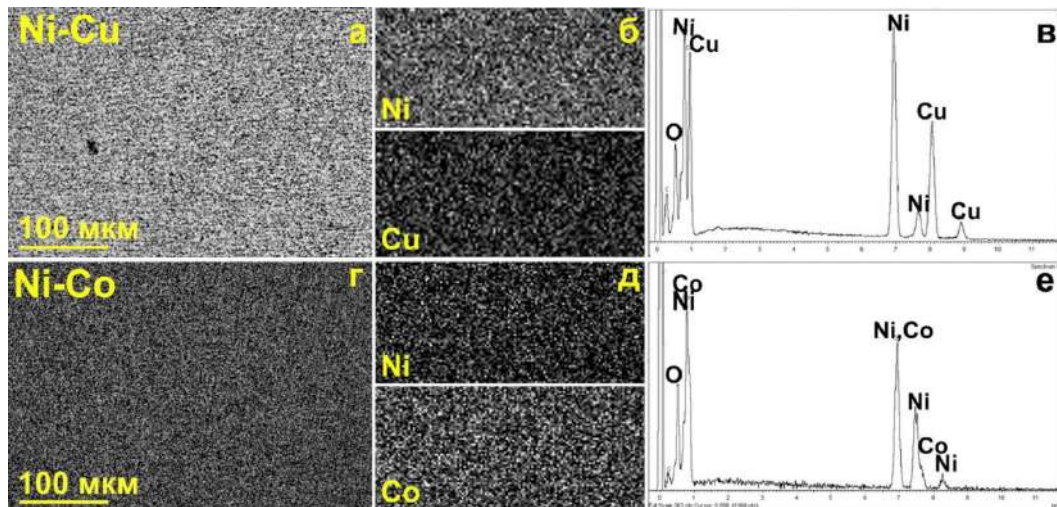


Рисунок 38. РСМА картирование и результаты РСМА структур Ni-Cu (а, б, в) и Ni-Co (г, д, е)

Резюмируя, в данном разделе работы была показана принципиальная возможность ЛИО биметаллических композитов из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: ацетаты металлов 1: 1: 0,5: 0,5 (мольные соотношения). Были получены проводящие структуры на поверхности стекла, состоящие из двух металлов. Были определены оптимальные параметры ЛИО (плотность мощности 13 кВт/см<sup>2</sup> и скорость осаждения 2,5 мм/с), а также произведена характеристика полученных структур.

### **3.13. Лазерно-индуцированное осаждение композитных структур в системе никель/графен из глубоких эвтектических растворителей**

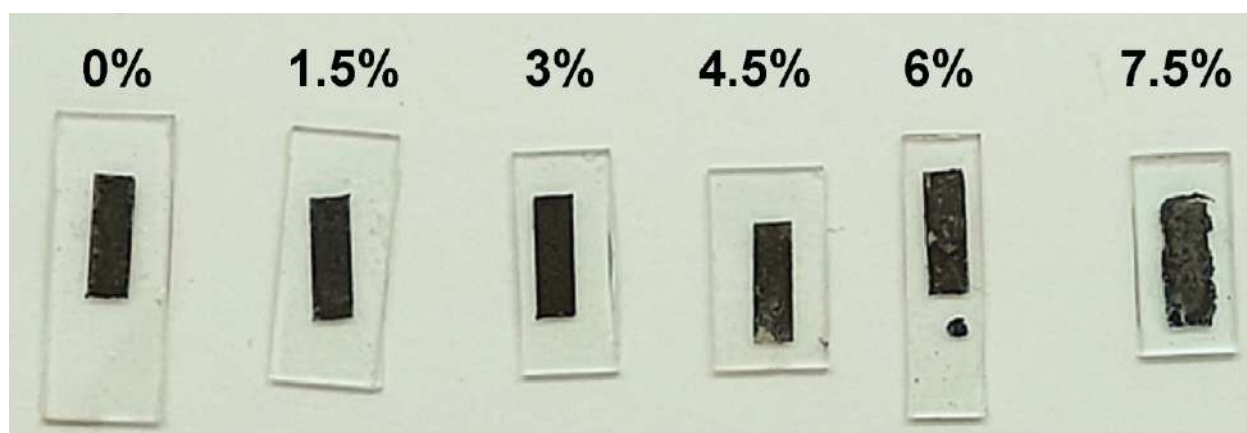
В настоящее время все больше исследований и разработок направлено на создание нанокompозитов на основе графена [144]. В последние несколько лет исследования и разработки композитов графен/металл привлекают внимание ученых и технологов для широкого спектра применений, включая устройства для хранения энергии и сенсоры [145].

В недавних исследованиях было показано, что добавление графена или его производных может значительно улучшить электрохимические характеристики материалов на основе Ni и NiO [146]. Графен – двумерный углеродный материал с чрезвычайно высокой удельной площадью поверхности и отличной электропроводностью, что делает его идеальным для улучшения свойств других материалов [147]. Композиты Ni/графен и NiO/графен демонстрируют превосходные электрохимические характеристики и электрокаталитическую активность [148,149].

По указанным причинам была исследована возможность получения композитных углеродсодержащих материалов в системе никель-графен, для чего в исходный ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: хлорид никеля с мольным соотношением компонентов 1: 1: 0,5, в процессе приготовления ГЭР была введена добавка графеновых чернил в различной концентрации (1,5 – 7,5 масс. %). Растворы готовились по методике, описанной в п. 3.1, за исключением того, что температура плавления смеси, при которой выдерживался раствор составила 130 °С.

Было показано, что возможно получение стабильных глубоких эвтектических растворителей, состоящих из ацетата никеля, лимонной кислоты, холина хлорида с добавками графеновых чернил. Во всем диапазоне исследуемых концентраций графена расслоения ГЭР не наблюдалось. На Рисунке 39 приведены фотографии образцов,

синтезированных с использованием вышеупомянутых ГЭР при оптимальных значениях скорости лазерного сканирования и плотностях мощности (для ГЭР, содержащего 0% графена: 2,5 мм/с и 14 кВт/см<sup>2</sup>; для ГЭР, содержащего 1,5% графена: 2,5 мм/с и 12 кВт/см<sup>2</sup>; для ГЭР, содержащего 3% графена: 2,5 мм/с и 10 кВт/см<sup>2</sup>; для ГЭР, содержащего 4,5% графена: 2,5 мм/с и 7 кВт/см<sup>2</sup>; для ГЭР, содержащего 6% графена: 2,5 мм/с и 6 кВт/см<sup>2</sup>; для ГЭР, содержащего 7,5% графена: 2,5 мм/с и 5 кВт/см<sup>2</sup>). Из представленных данных видно, что при повышении содержания графена в ГЭР, падает значение плотности мощности, необходимое для процедуры лазерно-индуцированного осаждения. Кроме того, было отмечено, что адгезия синтезируемых структур существенно снижается с увеличением концентрации добавки, при содержании графена выше 5 масс. % возможна эксфолиация структур и как следствие потеря пленкой электрической проводимости. Для избежания данного негативного эффекта все образцы перед исследованием электрохимических свойств были дополнительно модифицированы водно-спиртовым раствором нафiona (Nafion™), который широко используется в области электрокатализа для фиксации частиц на поверхности электрода носителя [150].



*Рисунок 39. Фотографии композитных углеродсодержащих никелевых структур на поверхности стекла. Указанный массовый процент относится к содержанию графена в ГЭР*

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали (Рисунок 40), что морфология образцов существенно меняется в зависимости от концентрации графена в ГЭР, при содержании от 4,5 масс. % в структурах заметно образование отдельных включений графена, при более низких концентрациях морфология поверхности более схожа с некомпозитными никелевыми структурами, полученными лазерным осаждением из ГЭР. При высоком содержании графена (7,5 масс.



%) существенно увеличивается его присутствие в синтезированном материале, что может говорить о нестабильности раствора под действием лазерного излучения, так как в результате локального нагрева происходит снижение вязкости ГЭР, что может приводить к растеканию раствора из зоны реакции и значительному локальному увеличению концентрации графена.

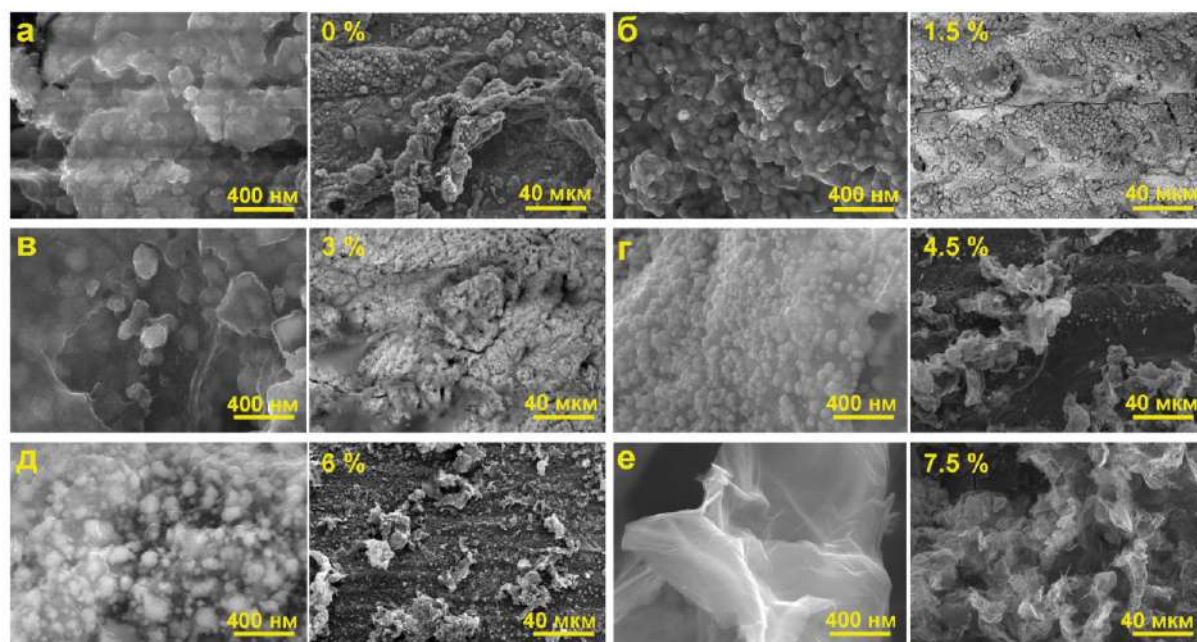


Рисунок 40. СЭМ-изображения углеродсодержащих никелевых структур на поверхности стекол, указанный массовый процент относится к содержанию оксида графена в системе ГЭР: а – 0 масс. % графена, б – 1,5 масс % графена, в – 3 масс % графена, г – 4,5 масс % графена, д – 6 масс % графена, е – 7,5 масс % графена

Исследование качественного и количественного состава синтезированных материалов проводилось с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Рисунок 41 а, б) и рентгенофазового анализа (Рисунок 41 в). Результаты, полученные данными методами, находятся в согласии друг с другом и показывают закономерное относительное увеличение содержания углерода и падение содержания никеля при росте концентрации добавки графена в исходный ГЭР.

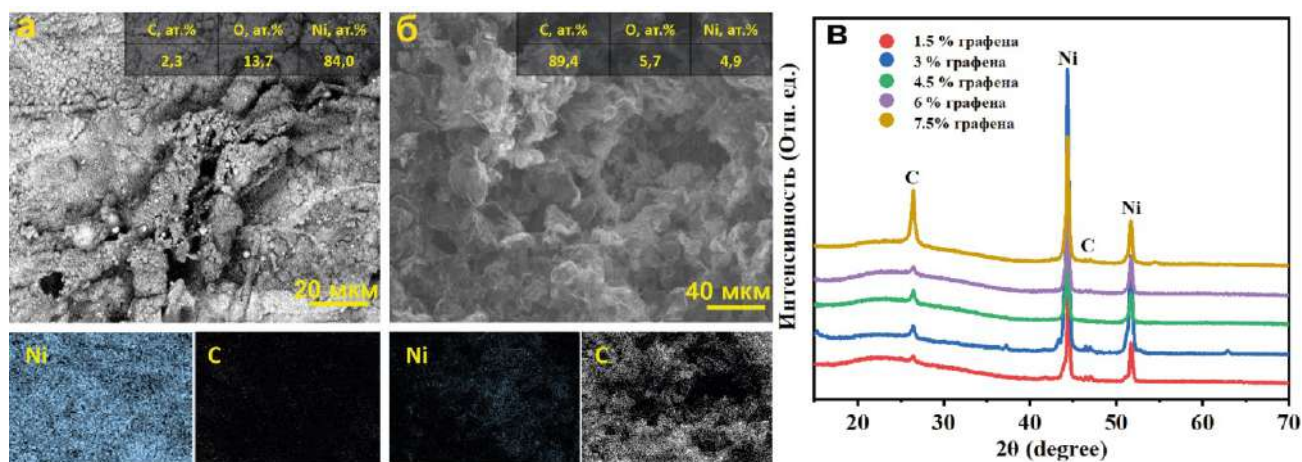


Рисунок 41. PCMA-картирование структур, полученных из раствора, содержащего 1,5 масс % графена (а), 7,5 масс % графена (б), диффрактограммы образцов, полученные из ГЭР, содержащих 1,5 – 7,5 масс. % графена (в)

Таким образом, была показана принципиальная возможность ЛИО углеродсодержащих композитных материалов из ГЭР состава холина хлорид: лимонная кислота: ацетат никеля: графен. Были получены проводящие наноструктуры на поверхности стекла, состоящие из металла и углерода. Были определены оптимальные параметры ЛИО, а также произведена характеристика полученных структур.

### 3.14. Влияние глубоких эвтектических растворителей как среды на процессы лазерно-индуцированного осаждения по сравнению с водными растворами

Проведение широкого спектра исследований по лазерно-индуцированному осаждению металлических и композитных структур из ГЭР, продемонстрировало перспективность использования ГЭР для реализации лазерно-индуцированного осаждения и показало существенные отличия от классической методики с точки зрения скорости процесса и возможности контроля над синтезом. Так, обнаруженное значительное увеличение скорости осаждения металлов в ГЭР по сравнению с водными растворами, скорее всего, связано с несколькими факторами.

Во-первых, классическое ЛИО производится из водных растворов со значительно более низкой концентрацией ионов осаждаемых металлов (0,01 М), в то время как при использовании глубоких эвтектических растворителей можно достичь более высокой концентрации. Причины этого кроются в том, что в водных растворах используются добавки восстановителей металлов и при повышении концентрации соли металла

происходило его восстановление во всем объеме раствора, что не наблюдается в случае глубоких эвтектических растворителей [69]. Кроме того, концентрированные водные растворы меди, никеля, кобальта и хрома являются яркоокрашенными и непрозрачными для лазерного луча, поэтому при использовании таких систем осаждение будет происходить на границе кювета-раствор. Использование ГЭР благодаря их высокой вязкости дало возможность отказаться от кювет и наносить источник металла тонким слоем непосредственно на подложку, что сделало возможным фокусировку луча на границе подложка-ГЭР даже с учетом яркой окраски таких систем.

Во-вторых, ГЭР имеют значительно более высокую температуру кипения по сравнению с водными растворами, которая ограничена примерно 100 °С [151]. Температура в зоне лазерного воздействия, согласно оценкам, составляет как минимум 400 °С (Рисунок 7), что в случае водных растворов приводит к сильному кипению, препятствующему осаждению металлов из-за потери фокуса, связанным с попаданием лазера на пузырьки газа.

Наконец, в случае меди, промежуточные соединения Cu (I) плохо растворимы в воде и могут выпадать в осадок в процессе восстановления в водной среде, замедляя образование металлической меди и загрязняя формирующиеся структуры.

Тем самым, можно заключить, что ГЭР являются перспективными системами для лазерно-индуцированного синтеза металлов, обеспечивающими высокую скорость процесса осаждения, а также возможность контроля качества и морфологии осаждаемых структур.

### **3.15. Механизмы и закономерности лазерно-индуцированного осаждения из глубоких эвтектических растворителей**

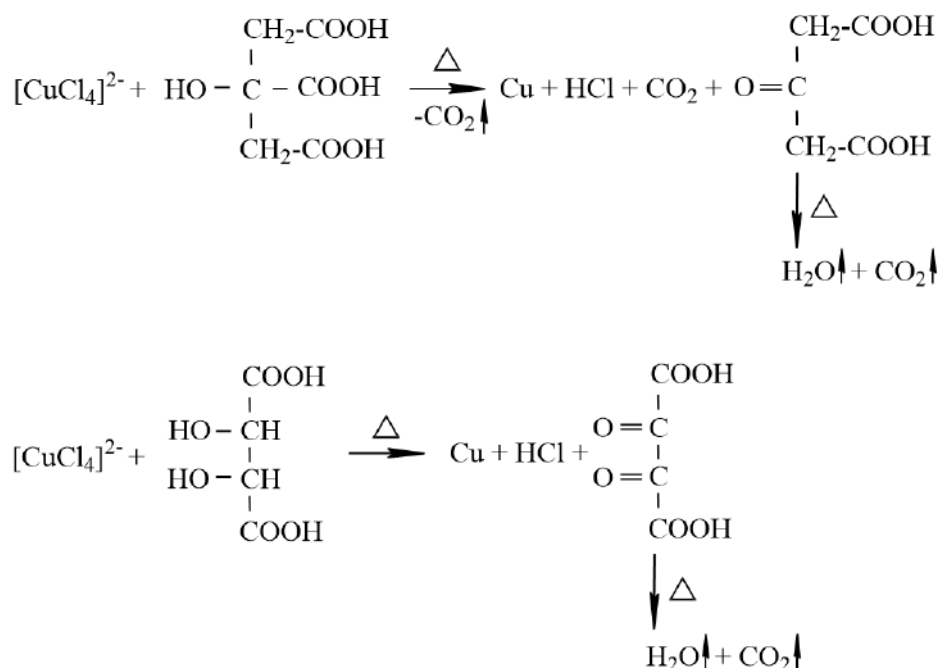
Согласно экспериментальным оценкам, температура в области воздействия лазерного излучения при проведении ЛИО из ГЭР составляла не менее 400 °С, что однозначно свидетельствует о термическом механизме развивающихся окислительно-восстановительных реакций, приводящих к формированию металлической фазы на поверхности подложки [152]. Таким образом, в данном случае происходят термоиндуцированные процессы восстановления металлов [56,153].

В целом, формирование металлической фазы может происходить в результате гомогенной (в пределах одной фазы) либо гетерогенной (на границе раздела фаз)

химической реакции. Однако, поскольку гетерогенная кристаллизация развивается намного эффективнее гомогенной, то при воздействии лазерного излучения на систему ГЭР/подложка, формирование зародышей металла и их последующий рост происходит на поверхности подложки, которая обеспечивает достаточное количество дефектов. На этих дефектах эффективно адсорбируются компоненты ГЭР и комплексы металлов, происходит последующие окислительно-восстановительные процессы, нуклеация зародышей и рост металлической фазы. При этом, в зависимости от состава ГЭР, могут развиваться различные химические реакции восстановления металлов. Рассмотрим на примере меди.

*Механизм восстановления меди из ГЭР состава холина хлорид, винная или лимонная кислота, хлорид меди*

При растворении хлорида меди в ГЭР происходит образование комплексов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  [154,155]. Под лазерным воздействием вследствие нагрева системы происходит радикальный разрыв связей с образованием меди, а радикалы винной и лимонной кислоты разрушаются на более простые молекулы, CO, CO<sub>2</sub>, и воду (Схема 5), аналогично процессам, описанным в работе [156]:

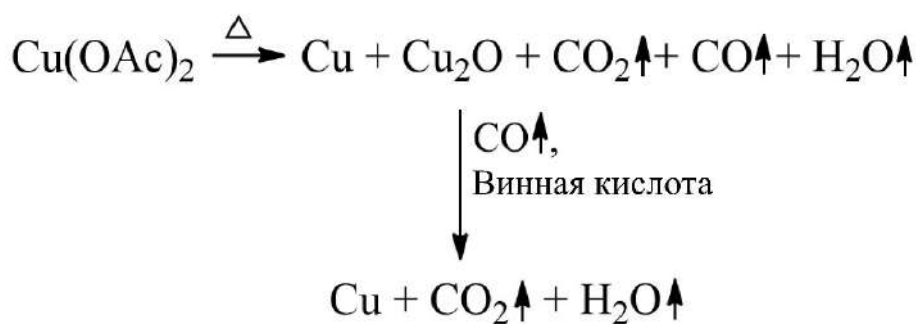


*Схема 5. Восстановление меди из ГЭР, содержащего холина хлорид, винную или лимонную кислоту и хлорид меди под воздействием лазерного излучения*

*Механизм восстановления меди из ГЭР состава холина хлорид, винная или лимонная кислота, ацетат меди*

Как было сказано ранее, в случае замены источника металла в ГЭР с хлорида меди на терморазлагаемую соль – ацетат меди, было обнаружено, что ЛИО протекает более эффективно, благодаря чему была повышена скорость осаждения до 4 мм/с.

Это можно объяснить следующим образом: в экстремальных условиях лазерного синтеза в области воздействия лазерного луча происходит термическое разложение ацетата меди до оксида меди (I), металлической меди, CO, CO<sub>2</sub> и воды [116]. Далее происходит восстановление Cu<sub>2</sub>O до Cu монооксидом углерода и/или винной кислотой (Схема 6).



*Схема 6. Восстановление меди из ГЭР, содержащего ацетат меди под действием лазерного излучения*

*Механизм восстановления меди, содержащейся в ГЭР, глюкозой и фруктозой под действием лазерного излучения*

Как было сказано ранее, медь в ГЭР на основе холина хлорида, преимущественно присутствует в виде аниона [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> [154,155]. На данный момент определение механизма протекающих реакций является сложной задачей, требующей дополнительных исследований, но, тем не менее, хотелось бы представить в этом параграфе наиболее вероятные пути протекания реакции на примере глюкозы и фруктозы.

При воздействии лазерного излучения на ГЭР, содержащие в своем составе глюкозу и фруктозу, возможны два механизма восстановления меди.

В первом варианте реакция вероятно протекает по механизму схожему с реакцией Феллинга [157], где медь окисляет альдегид до кислоты через стадию енолизации. На первой стадии енол координируется своей π-связью на медь. Затем, при атаке

молекулами воды координированного енола, происходит перенос электрона на медь с образованием ковалентной связи углерод-медь. При гомолитическом разрыве этой связи органическая молекула окисляется до кислоты [158]. Аналогичным образом, через стадию енолизации проходит и реакция с фруктозой. При повышении температуры скорости обоих процессов увеличиваются, а за счет протекания реакции равновесие альдоза-енол и кетоза-енол смещается вправо, что обеспечивает протекание процесса восстановления меди фруктозой (Схема 7).

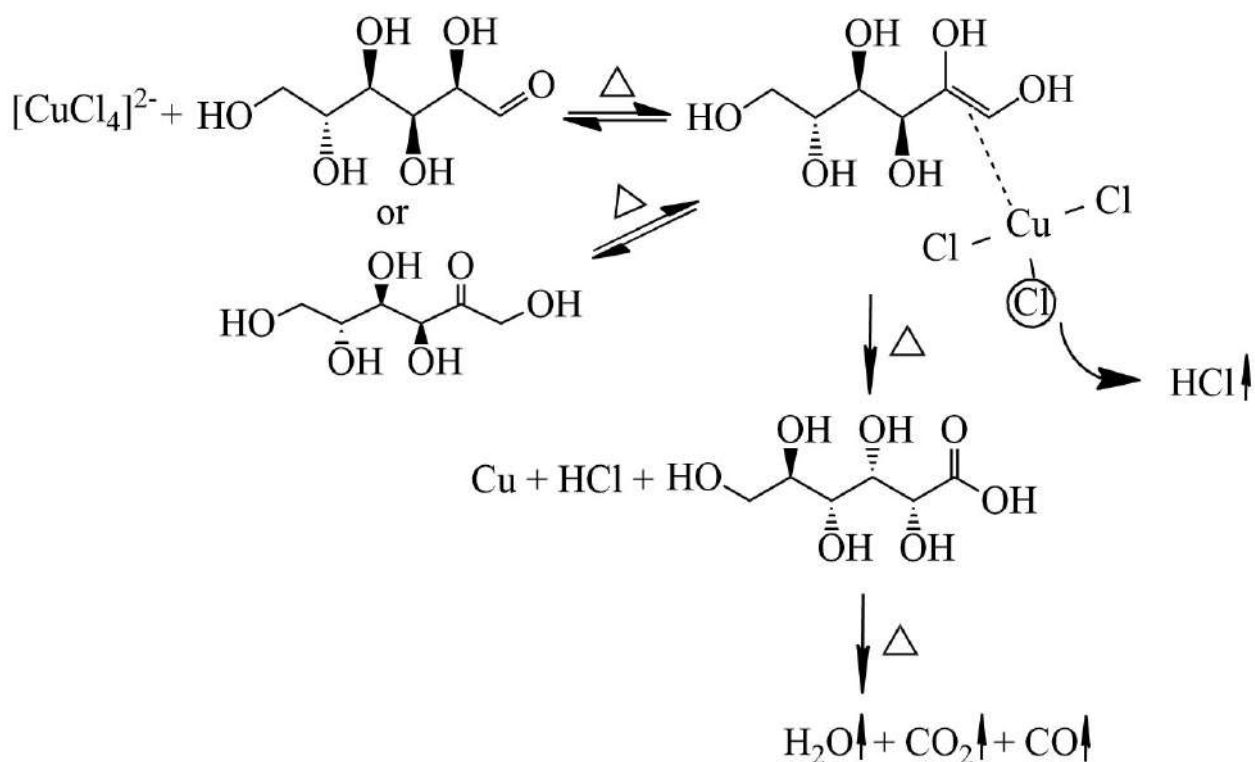


Схема 7. Механизм восстановления меди D-глюкозой и фруктозой под действием лазерного излучения, проходящий через стадию енолизации

Второй возможный механизм: фруктоза и глюкоза, будучи многоатомными спиртами, могут выступать как хелатные лиганды по отношению к меди. При повышении температуры увеличивается скорость обмена лигандов хлорид на хелатный спирт и обратно, при этом под действием высокой температуры хелатный комплекс меди со спиртом может претерпевать разрушение с гомолитическим разрывом связей медь-кислород (Схема 8). Образующийся бирадикал глюкозы или фруктозы претерпевает дальнейшее разрушение до простых молекул  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  [156]. В свою очередь, при гомолитическом разрыве связи, медь восстанавливается до  $\text{Cu}^0$ .

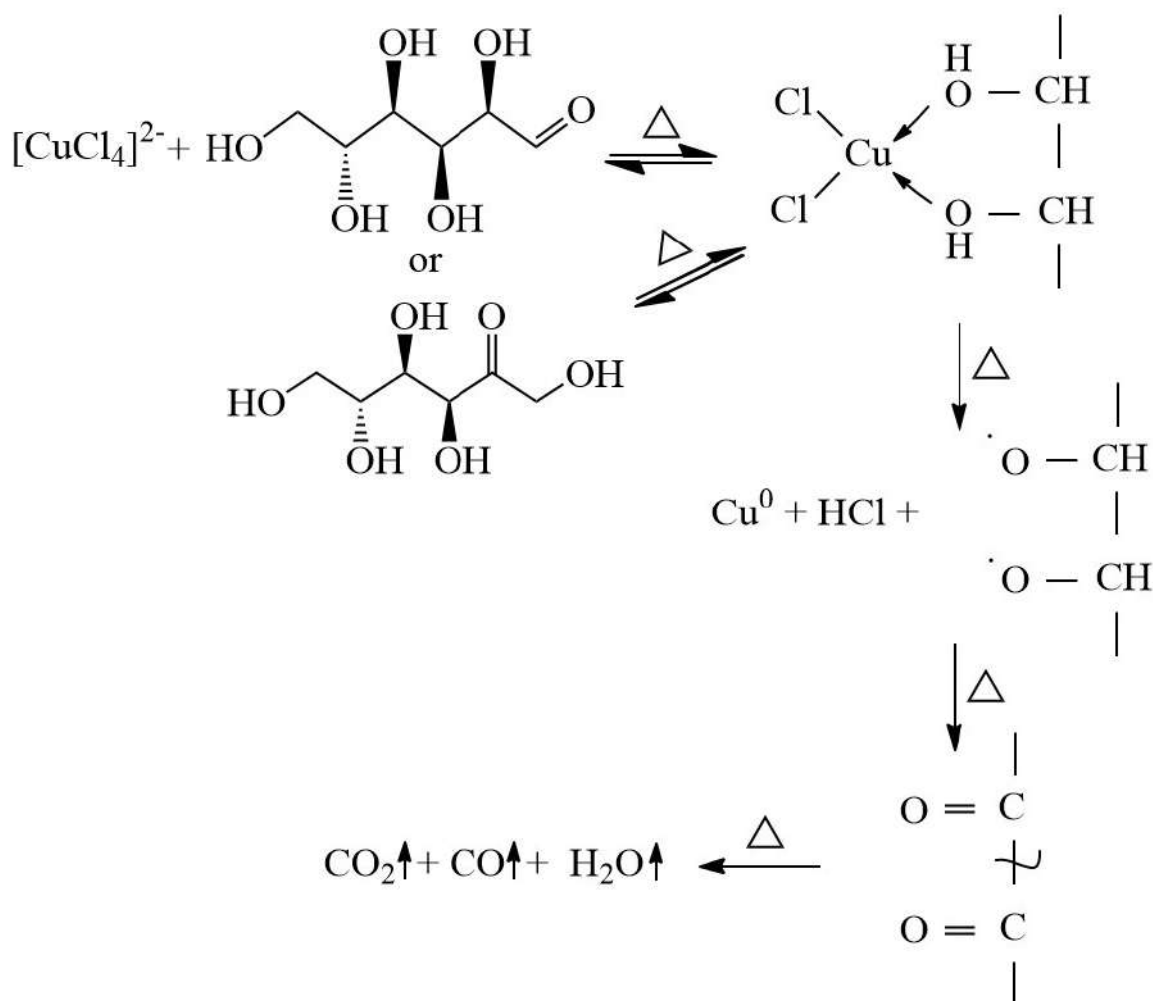


Схема 8. Механизм восстановления меди D-глюкозой и фруктозой под действием лазерного излучения, проходящий через стадию бирадикала

Таким образом, проведенная серия экспериментов по ЛИО убедительно демонстрирует широчайшие перспективы использования ГЭР в качестве среды для синтеза широкого перечня структур различного состава. Представленные выше результаты показывают, что формирование металлических структур на поверхности подложки наблюдается из растворов всех рассмотренных составов глубоких эвтектических растворителей, при этом возможно осаждение как на плоских стеклянных, так и непланарных, и даже гибких полимерных подложках. Была показана возможность ЛИО различных металлов (Cu, Ni, Co, Cr), биметаллических (Ni-Co, Ni-Cu) и композитных структур (Ni-графен).

Были установлены следующие закономерности, которые были эмпирически получены в процессе исследования ЛИО из ГЭР:

- Морфология полученных структур определяется прежде всего выбором состава ГЭР, а также условиями лазерного воздействия, такими как плотность мощности лазерного излучения и скорость сканирования лазерным лучом.

- Высокая эффективность процесса ЛИО из ГЭР по сравнению с осаждением из водных растворов определяется высокой растворимостью прекурсора в ГЭР, так как чем выше растворимость, тем больше количество доступных для восстановления ионов металла.

- Наиболее качественные металлические покрытия могут быть осаждены из гидрофильных ГЭР, обладающих высокой вязкостью, для обеспечения контакта ГЭР с подложкой. Лучшие результаты экспериментов были получены при использовании ГЭР, содержащих винную или лимонную кислоту, благодаря их низкой вязкости, обусловленной разветвленной сетью водородных связей, полярности и связанной с этим способности растворять высокие концентрации полярных солей меди, гидрофильности и восстановительной способности, являющейся следствием большого количества ОН-групп.



## **ГЛАВА 4. Функциональные свойства синтезированных материалов**

В этом разделе исследованы электрохимические свойства полученных образцов в реакциях окисления и восстановления различных биологически важных аналитов: глюкозы, перекиси водорода, дофамина, парацетамола. Показано, что полученные в этой работе структуры представляют практический интерес для разработки сенсорных устройств на их основе. Результаты были опубликованы в уже указанных работах [1–4].

Для проведения электрохимических исследований, полученные в предыдущих разделах образцы были приведены в контакт с платиновым электродом, а их видимая площадь была ограничена при помощи эпоксидной маски. Приводимые ниже плотности токов рассчитаны с учетом видимой площади электродов. Измерения проводились в трехэлектродной электрохимической ячейке, исследуемый электрод был использован в качестве рабочего электрода. Общий объем электрохимической ячейки во всех случаях составлял 50 мл.

Полученные данные свидетельствуют об эффективности синтезированных электродов для применения в качестве сенсоров на различные биологически важные аналиты.

### **4.1. Исследование электрокаталитических свойств медных структур в реакции окисления глюкозы и восстановления перекиси водорода**

Исследование электрохимических свойств медных структур, синтезированных из ГЭР, содержащих холина хлорид, винную кислоту, ацетат меди в мольном соотношении (1: 1: 1) по отношению к перекиси водорода (Рисунок 42 а-г) и D-глюкозе (Рисунок 42 д-з) было проведено с помощью методов циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

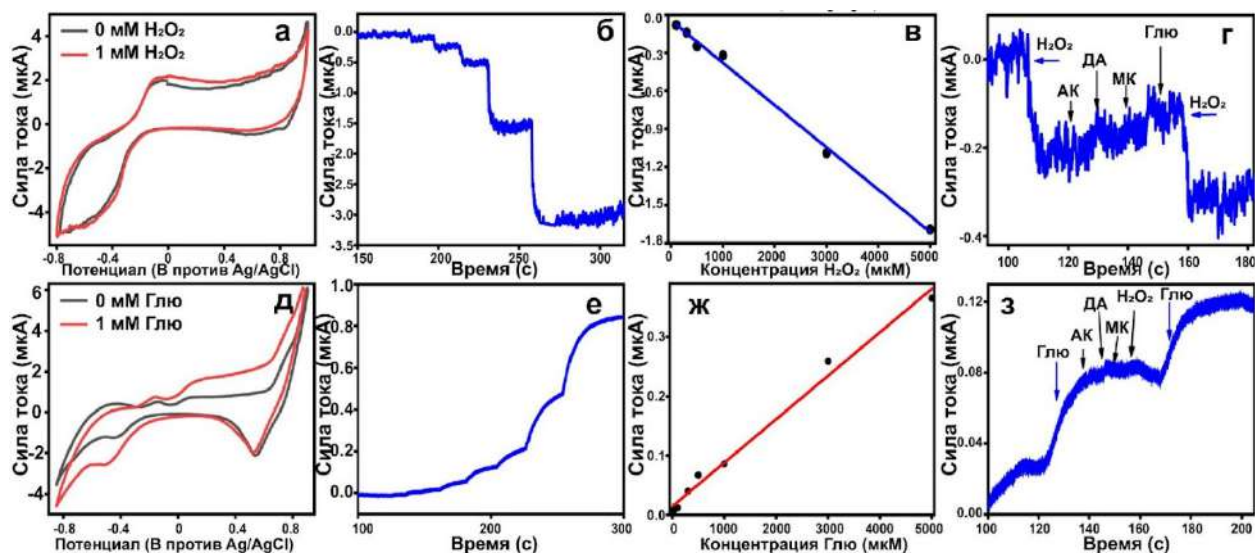


Рисунок 42. Циклические вольтамперограммы медного электрода, полученные в растворах, содержащих перекись водорода (а) и D-глюкозу (д); Амперограмма медного электрода, полученная в растворах, содержащих перекись водорода (б) D-глюкозу (е); Линейная зависимость концентрации перекиси водорода (в) и D-глюкозы (ж) от тока Фарадея; Селективность синтезированного медного электрода по отношению к различным мешающим веществам (г, з)

На основе амперометрических данных были построены калибровочные кривые для изготовленных медных электродов, представляющие собой зависимости плотности тока Фарадея от концентрации аналита. По их результатам были определены основные характеристики сенсора, такие как чувствительность, предел обнаружения и диапазон концентраций аналита, соответствующий линейному изменению сигнала (Таблица 15) [159]. Чувствительность соответствует тангенсу наклона калибровочной кривой, предел обнаружения определяется как  $3S / b$ ,  $S$  – стандартное отклонение от линейности,  $b$  – наклон калибровочной кривой; в качестве линейного диапазона указывается область концентраций, в которой значения сила тока-концентрация аналита имеют линейную зависимость [160].

Кроме того, было проведено исследование селективности электродов по отношению к глюкозе и перекиси водорода. Для изучения селективности проводился амперометрический анализ в фоновом растворе PBS. В раствор поочередно вводились по 100 мкМ определяемого раствора, затем различные мешающие вещества в десятикратных количествах (1 мМ): мочевины (МК), дофамин (ДА) и аскорбиновая кислота (АК) (Рисунок 42 г, з). Затем в раствор добавлялась еще 100 мкМ целевого аналита. По

результатам анализа было показано, что мешающие вещества не оказывают значимого влияния на значение аналитического сигнала.

Таким образом, в результате выполнения работы были успешно синтезированы электроды, демонстрирующие высокие электрокаталитические свойства по отношению к целевым анализам. Сравнительный анализ результатов с другими сенсорными системами представлен в Таблице 15. Полученные данные свидетельствуют об эффективности синтезированных медных электродов для применения в качестве сенсоров на глюкозу и перекись водорода.

Таблица 15. Сравнение электрохимических характеристик медных электродов с аналогами

Электродный материал	Аналит	Линейный диапазон, мкМ	Чувствительность, мкА см <sup>-2</sup> мМ <sup>-1</sup>	Предел обнаружения, мкМ	Ссылки
Cu	D-глюкоза	10 – 5000	136,8	4,8	Эта работа
Cu	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100 – 5000	345,2	6,5	Эта работа
Cu – MS/LC	D-глюкоза	10 – 3300	250	7,5	[161]
Cu/Cu <sub>2</sub> O/CSs	D-глюкоза	10 – 690	63,8	5	[162]
CuO/Cu(OH) <sub>2</sub>	D-глюкоза	50 – 10000	43	7	[163]
Cu <sub>2</sub> O/CuO	D-глюкоза	50 – 10000	83	3,6	[164]

#### 4.2. Исследование электрокаталитических свойств никелевых структур в реакции окисления дофамина и парацетамола

Далее, в данном исследовании нами были изучены общие электрокаталитические свойства никелевых электродов, полученных из ГЭР на основе холина хлорида, лимонной

кислоты и хлорида никеля (II), как наиболее перспективного материала для бесферментного сенсорного детектирования дофамина (ДА) и парацетамола (ПА) [165].

ДА является нейромедиатором катехоламинов, который играет важную роль в правильном функционировании центральной нервной системы, эндокринном и когнитивном развитии. В свою очередь, ПА – это широко используемое жаропонижающее и анальгетическое средство, необоснованное употребление которого может вызвать острую печеночную недостаточность и поражение почек у взрослых. Сложность в определении этих аналитов связана с тем, что они могут присутствовать в реальных биологических системах одновременно, мешая определению друг друга.

По этой причине исследование проводилось, в том числе, методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ), который позволяет более точно разделять пики аналитов. Выбор ДИВ в качестве метода обнаружения обусловлен его чувствительностью, разрешением, селективностью, низким фоновым шумом и количественными возможностями. ДИВ снижает емкостной фоновый ток по сравнению с другими методами, такими как циклическая вольтамперометрия. Это приводит к более четким сигналам и более высокому соотношению сигнал/шум, что особенно важно для обнаружения низких концентраций ДА и ПА. Повышенная чувствительность ДИВ позволяет достичь низких пределов обнаружения, необходимых для этих аналитов.

На Рисунке 43а представлены циклические вольтамперограммы никелевых электродов. В качестве фонового электролита использовался 0,1 М PBS (pH = 7). Серым цветом показаны ЦВА, полученные в фоновом растворе, синим цветом – полученные в растворах, содержащих 300 мкМ ДА и зеленым – 500 мкМ ПА. Красная кривая обозначает вольтамперограмму, записанную в растворе, содержащем одновременно 300 мкМ дофамина и 500 мкМ парацетамола. Пик, соответствующей реакции электроокисления дофамина на ней выделен синим, а парацетамола – зеленым.

Рисунки 43 б, в иллюстрируют амперометрический отклик никелевых электродов, который постепенно возрастает с увеличением концентрации дофамина (Рисунок 43б) и парацетамола (Рисунок 43в). Наблюдаемые линейные диапазоны для ДА и ПА составили 1 – 300 и 5 – 500 мкМ (они представлены на вставках на Рисунке 43 б и в). Рассчитанные пределы обнаружения составили 0,11 и 0,34 мкМ соответственно. Кроме того, значения чувствительности были рассчитаны и составили 124 мкА мМ<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup> для ДА и 88 мкА мМ<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup> для ПА.

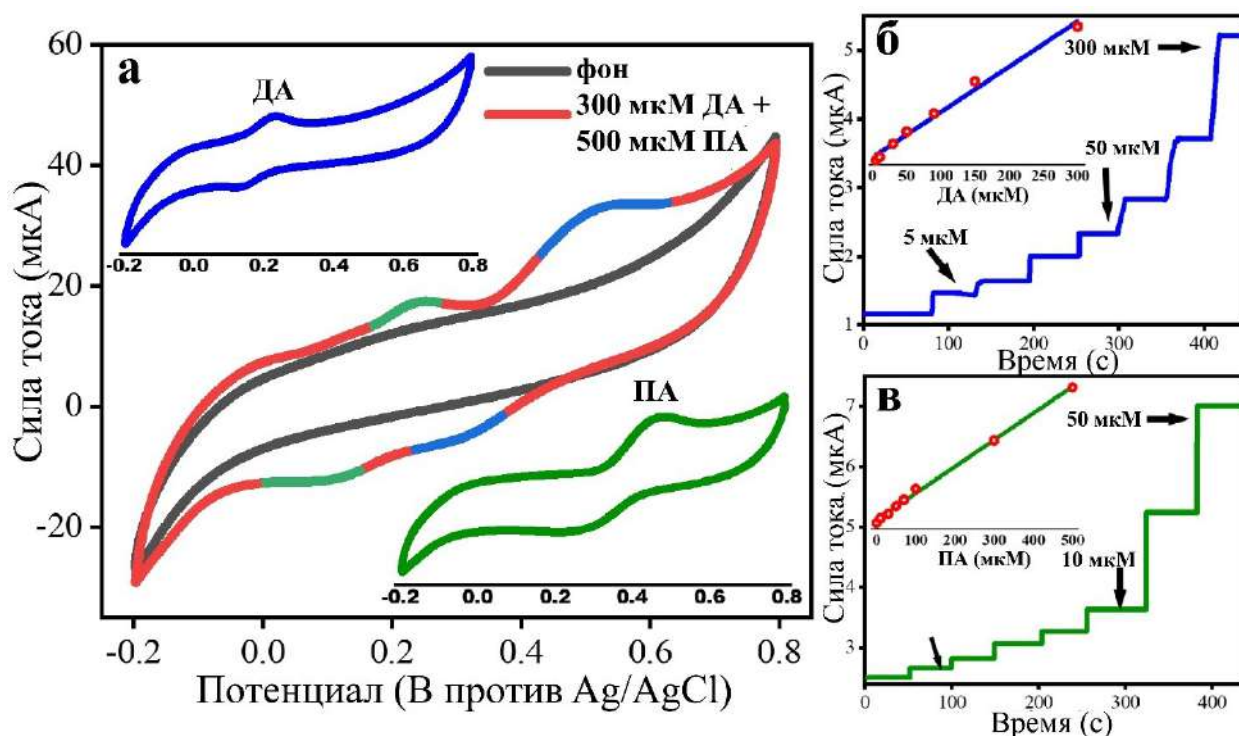


Рисунок 43. ЦВА никелевых электродов, полученных при скорости сканирования 50 мВ/с в растворах, содержащих ДА (синий) и ПА (зеленый) по отдельности и в виде смеси (красный). Амперометрический ток никелевых структур, полученный в присутствии различных концентраций ДА (б) и ПА (в) при потенциалах 0,2 и 0,45 В соответственно. На вставках в (б) и (в) показаны линейные диапазоны обнаружения этих аналитов.

По измерениям ДИВ в растворах, содержащих 300 мкМ ДА и различные концентрации ПА (Рисунок 44 а) и наоборот, зафиксированную концентрацию 500 мкМ ПА и различные концентрации ДА (Рисунок 44 в) были построены калибровочные зависимости, по которым можно определять концентрацию одного аналита в присутствии другого. Согласно исследованиям ДИВ, линейный диапазон обнаружения ДА в присутствии ПА составляет 1 – 100 мкМ, тогда как для обнаружения ПА в присутствии ДА этот диапазон равен 5 – 500 мкМ (Рисунок 44 б и г). Линейные диапазоны соответствуют концентрациям ДА и ПА, которые могут присутствовать в организме человека. По результатам ДИВ были также рассчитаны значения чувствительности сенсоров и пределы обнаружения, сравнение с аналогами представлено в Таблице 16.

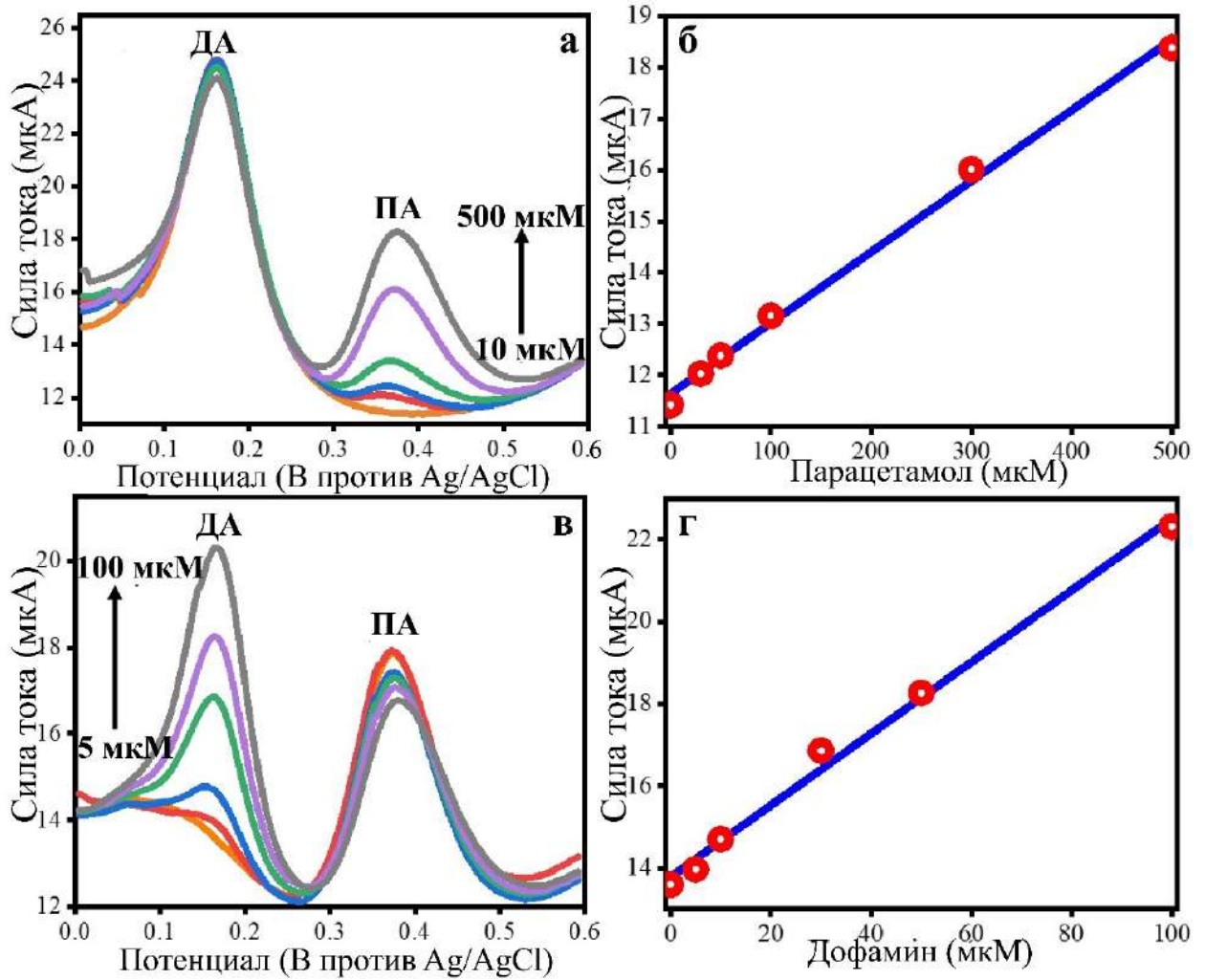


Рисунок 44. ДИВ никелевых структур, полученные в растворах, содержащих 300 мкМ ДА и различные концентрации ПА (а) и наоборот 500 мкМ ПА и различные концентрации ДА (в), записанные при амплитуде 0,05 В, длительности импульса 0,05 с и периоде импульса 0,5 с. Линейные зависимости аналитического сигнала от концентрации ПА (б) и ДА (г)

Таблица 16. Сравнение электрохимических характеристик никелевых электродов с аналогами

Сенсор	Аналит	Диапазон линейности, мкМ	Предел обнаружения, мкМ	Чувствительность, мкА*мм <sup>-1</sup> *см <sup>-2</sup>	Ссылки
Ni	ДА	1 – 100	0,7	343,5	Эта работа
	ПА	5 – 500	1,2	244,5	
GCE/NiHCF-Bt	ПА	25 – 1000	1,5	200,0	[166]
GCE/C60	ПА	50 – 1500	50,0	13,1	[167]
Ni-Meso-PANI/GCE	ДА	10 – 300	9,7	3,8	[168]
Ni/C/GCE	ДА	1 – 55	0,5	45,5	[169]
PEDOT-modified Ni/Si MCP	ДА	12 – 48	1,5	5,4	[170]

#### 4.3. Исследование электрокаталитических свойств никелевых и биметаллических структур в реакции окисления дофамина

Сравнение электрохимических свойств монометаллических никелевых электродов и биметаллических (Ni-Cu, Ni-Co) проводилось в реакции электрохимического определения дофамина. Сенсорные свойства электродов были исследованы путем записи циклических вольтамперограмм в растворах, содержащих различные концентрации аналита (Рисунок 45 а-в). На основании ЦВА был определен рабочий потенциал для дальнейших хроноамперометрических измерений. Амперометрические отклики синтезированных электродов были также измерены в фоновом растворе 0,1 М PBS с различными концентрациями целевого аналита (Рисунок 45 г-е). На основании этих измерений были построены калибровочные кривые, и с их помощью были вычислены основные характеристики сенсоров, такие как чувствительность, предел обнаружения и линейный диапазон. В Таблице 17 приведены рассчитанные электрохимические характеристики представленных в данной работе сенсоров и их сравнение с другими

сенсорными системами. Показано, что представленные сенсоры на дофамин демонстрируют широкий линейный диапазон и высокую чувствительность.

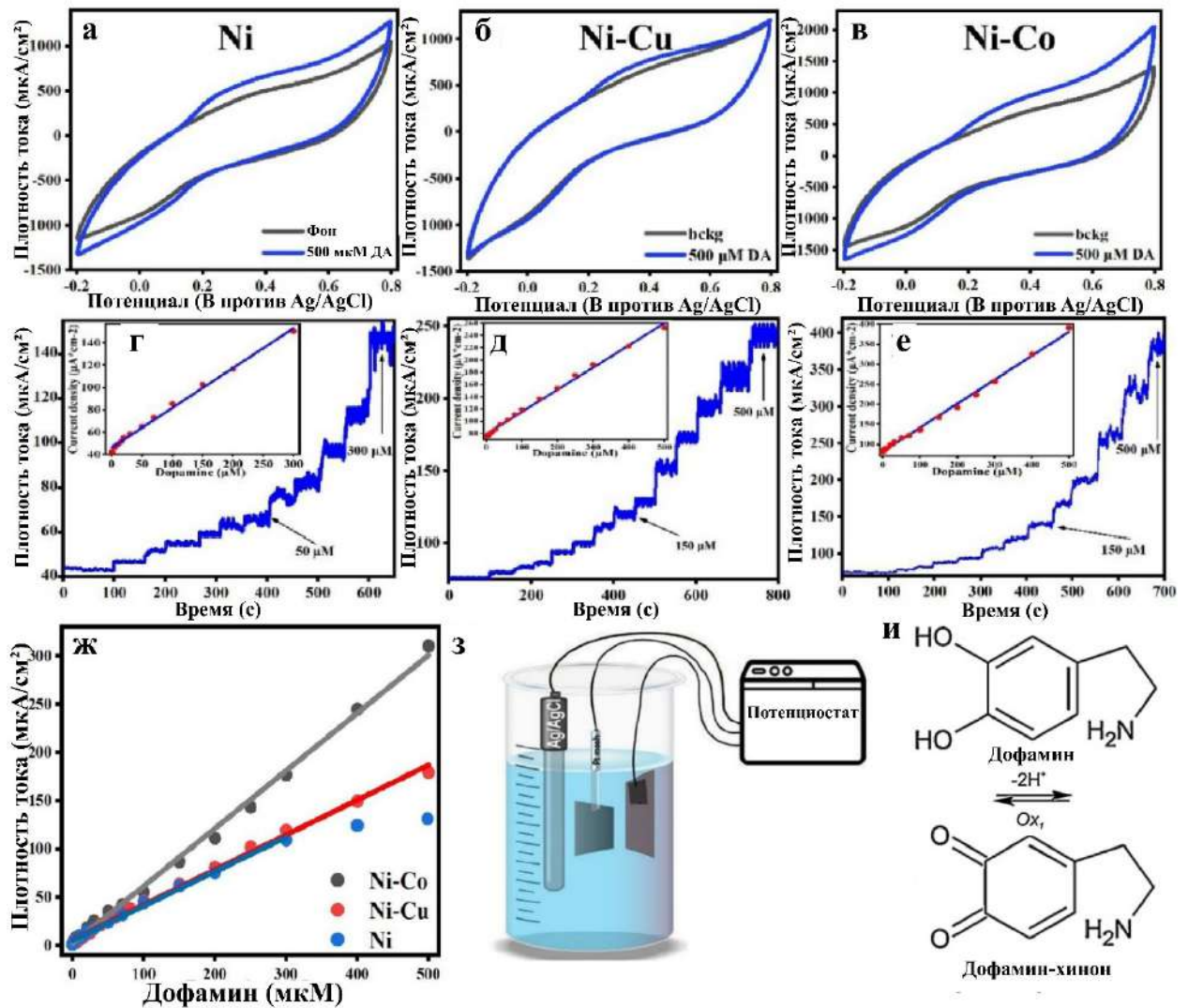


Рисунок 45. ЦВА, измеренные в 0,1 М PBS при различных концентрациях дофамина (а) Ni, (б) Ni-Cu, (в) Ni-Co; амперограммы, записанные в 0,1 М PBS с различными концентрациями дофамина при потенциале 0,45 В (против Ag/AgCl); на вставках представлены калибровочные графики, полученные путем построения измеренного тока Фарадея при 0,45 В (против Ag/AgCl) как функции концентрации дофамина (г) Ni, (д) Ni-Cu, (е) Ni-Co; (ж) сравнение калибровочных прямых для всех исследованных электродов; (з) трехэлектродная электрохимическая ячейка; (и) реакция электрохимического окисления дофамина



Таблица 17. Сравнение электроаналитических характеристик биметаллических электродов с аналогами в реакции окисления ДА

Сенсор	Аналит	Диапазон линейности, мкМ	Предел обнаружения, мкМ	Чувствительность, мкА*мМ <sup>-1</sup> *см <sup>-2</sup>	Ссылки
Ni	ДА	1 – 300	0,7	343,5	Эта работа
Ni-Cu	ДА	1 – 500	0,3	340,4	Эта работа
Ni-Co	ДА	1 – 500	0,5	615,2	Эта работа
Au@Pt/GO/G CE	ДА	0,5 – 177,5	0,1	329,0	[171]
UV LIG	ДА	0,5 – 3	0,5	93,0	[172]
CHI/VSG/PPY	ДА	0,1 – 200	0,01	632,1	[173]
PABSA-rMoS <sub>2</sub>	ДА	1 – 50	1	220,0	[174]
Au/GO/ITO	ДА	1 – 300	0,1	530,0	[175]

По результатам рассчитанных электрохимических параметров можно увидеть, что биметаллические электроды Ni-Co обладают наиболее широким линейным диапазоном и более высокой чувствительностью. Улучшение характеристик биметаллических сенсоров по сравнению с сенсорами на основе отдельных металлов можно объяснить синергетическим эффектом Co и Ni, который более подробно был описан в параграфе 3.12.

Таким образом, по итогам измерений можно сделать вывод, что Ni-Co электрод проявляет значительно лучшие электрохимические характеристики, такие как чувствительность и пределы обнаружения в реакции окисления дофамина, чем монометаллический Ni-электрод.

#### 4.4. Исследование электрокаталитических свойств композитных структур, состоящих из никеля и графена в реакции окисления глюкозы

Сенсорные свойства синтезированных композитных металл-углеродных структур были исследованы методом циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии при добавлении глюкозы в фоновом растворе гидроксида натрия. Были построены калибровочные кривые для исследуемых электродов. На основе данных, полученных

методом амперометрии (Рисунок 46 а) аналогично проведенным ранее исследованиям, были построены калибровочные кривые для всех электродов (Рисунок 46 б), в результате было показано, что наибольшую чувствительность по отношению к глюкозе демонстрирует материал, синтезированный из раствора с добавкой оксида графена 4,5 масс. %. Были построены калибровочные кривые, представляющие собой зависимости плотности фарадеевского тока от концентрации исследуемого аналита и определены такие основные характеристики сенсоров, как чувствительность, предел обнаружения, диапазон концентраций для которых выполняется линейная зависимость сигнала от концентрации аналита (Таблица 18).

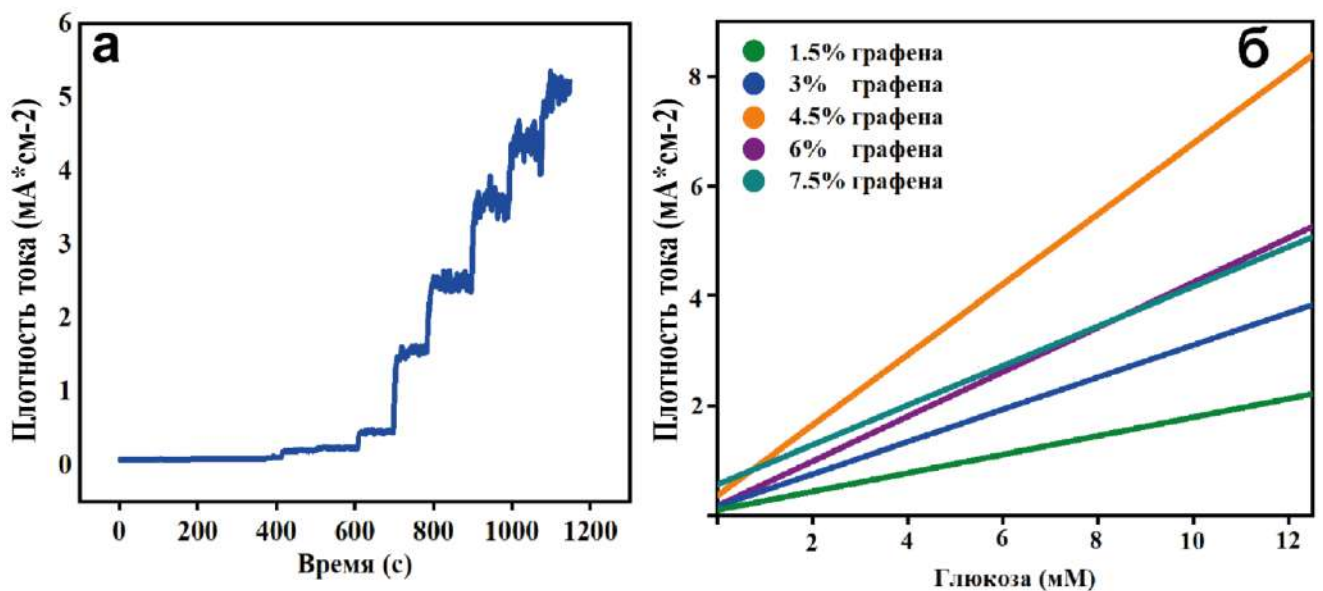


Рисунок 46. Амперометрический ток углеродсодержащих никелевых структур, полученный в присутствии различных концентраций глюкозы при потенциале 0,55 В (а); Линейные диапазоны обнаружения глюкозы для структур, полученных из ГЭР с различным содержанием графена (б)

Таблица 18. Сенсорная активность синтезированных образцов

Материал электрода	Аналит	Линейный диапазон, мкМ	Чувствительность, мкА*см <sup>-2</sup> *мм <sup>-1</sup>	Предел обнаружения, мкМ
Ni-C(1,5%)	D-Глюкоза	30 – 12500	29,4	4,8
Ni-C(3%)	D-Глюкоза	30 – 12500	16,9	1,5
Ni-C(4,5%)	D-Глюкоза	30 – 12500	64,2	5,3
Ni-C(6%)	D-Глюкоза	30 – 12500	40,7	5,5
Ni-C(7,5%)	D-Глюкоза	30 – 12500	36,1	4,3

Таким образом, в главе 4 были представлены результаты исследований электрокаталитических свойств синтезированных неорганических наноструктурированных материалов: медных, никелевых, биметаллических и композитных электродов, которые тестировались для применения в бесферментном сенсорном детектировании. Специфические сенсорные характеристики были изучены на примере таких биологически значимых веществ, как D-глюкоза, пероксид водорода, дофамин и парацетамол. Были рассчитаны основные параметры сенсоров: чувствительность, предел обнаружения и диапазон концентраций с линейной зависимостью сигнала от концентрации аналита. Полученные характеристики находятся на уровне мировых результатов, либо превосходят их. Представленные в исследовании результаты подчеркивают перспективность применения синтезированных в работе неорганических наноматериалов в различных электрохимических процессах.

## Заключение

В работе представлены обширные исследования, которые позволяют провести синтез различных неорганических наноструктурированных материалов в экстремальных условиях воздействия лазерного излучения на границу раздела фаз подложка/глубокий эвтектический растворитель. Впервые синтезированы таким способом разнообразные неорганические материалы (монометаллические Cu, Ni, Co, Cr; биметаллические Cu-Co, Ni-Co, металл-углеродные Ni-графен) на 2D, 3D и гибких подложках (стекло, ПИ, ПЭТ), что определяет универсальность разработанного подхода. Были исследованы физико-химические свойства полученных структур методами СЭМ, РФА, РФЭС, РСМА. Тем самым, в работе предложено решение проблемы быстрого, эффективного и локализованного синтеза металлических, биметаллических и металл-углеродных материалов с заданными характеристиками и функциональными свойствами на поверхности подложек разного типа.

Перечислим основные выводы из диссертационной работы:

1. В ходе выполнения работы продемонстрирована возможность лазерно-индуцированного осаждения металлов на подложках различных типов с использованием глубоких эвтектических растворителей. Предложенный подход может успешно конкурировать с существующими технологиями лазерного синтеза, такими как селективное лазерное спекание и лазерно-индуцированный прямой перенос, поскольку значительно выигрывает в простоте реализации. Также, более чем на два порядка увеличена скорость процесса по сравнению с лазерно-индуцированным осаждением из водных или органических растворов.
2. В работе выполнен анализ процессов формирования неорганических материалов в экстремальных условиях воздействия лазерного излучения на границу раздела подложка / глубокий эвтектический растворитель. Проведена оптимизация условий лазерно-индуцированного осаждения, при этом было изучено влияние как физических, так и химических параметров на протекающие процессы. В качестве физических параметров были изучены скорость сканирования лазерным пучком, плотность мощности лазерного излучения, показано, что вышеописанные параметры оказывают значительное влияние как на инициацию процесса осаждения, так и на физико-химические и морфологические

характеристики получаемых структур. В качестве химических факторов были рассмотрены: качественный и количественный состав ГЭР, а также добавки функционализирующих компонентов (доноры водородной связи-восстановители, графен). В качестве эвтектических растворителей были использованы смеси на основе холина хлорида, как одного из самых распространенных акцепторов водородной связи, в роли доноров выступали органические кислоты, спирты, мочевины и т.д. Показано, что наиболее перспективными системами для проведения лазерно-индуцированного синтеза являются ГЭР на основе холина хлорида в качестве акцептора и органических кислот и сахаров в качестве доноров, данные составы обеспечивают требуемый контакт растворов к поверхности подложек, обладают способностью растворять соли металлов в высоких концентрациях, а также характеризуются достаточной восстановительной способностью донора водородной связи для восстановления меди под действием лазерного излучения.

3. Наибольшее внимание в диссертации было уделено исследованию процессов, происходящих при воздействии лазерного излучения на глубокие эвтектические растворители, содержащие соли меди, так как медные наноструктурированные материалы являются наиболее востребованными с точки зрения создания электронных устройств, а также сенсорных платформ. Также в работе показана возможность одностадийного лазерно-индуцированного осаждения в среде ГЭР широкого спектра материалов: монометаллических наноструктур (Cu, Ni, Co, Cr), биметаллических (Ni-Cu, Ni-Co) и углеродсодержащих композитов (Ni- графен). В работе изучено осаждение на различных подложках: твердых плоских, гибких, изогнутых. Для всех систем были подобраны соответствующие стабильные составы ГЭР, а также режимы лазерного воздействия.

4. В диссертационной работе были исследованы сенсорные свойства полученных медных, никелевых, биметаллических, графеносодержащих композитных электродов по отношению биологически значимым веществам, среди которых D-глюкоза, пероксид водорода, дофамин, парацетамол. Определены основные характеристики сенсоров как чувствительность, предел обнаружения, диапазон концентраций, в котором выполняется линейная зависимость сигнала от концентрации аналита. При этом была показана возможность совместного определения парацетамола и дофамина в бинарной смеси методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Представленные в работе

результаты демонстрируют перспективность полученных материалов для различных электрохимических применений.

## Благодарности

Выражаю огромную благодарность моему научному руководителю д.х.н., профессору Алине Анвяровне Маньшиной за неоценимый вклад в работу над диссертацией, коллегам по научной работе Е. М. Хайруллиной, Д. И. Гордейчуку, к.х.н. И. И. Тумкину, к.х.н. М. С. Панову, к.х.н. А. Ю. Шишову, Р. Г. Нинаян, Е. Т. Сатымову за неравнодушие и помощь, а также всем сотрудникам Кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения за ценные советы и вопросы к результатам исследований, представленным на научных семинарах кафедры, а также заведующему кафедрой д.х.н., профессору Юрию Станиславовичу Тверьяновичу.

Возможности ресурсных центров научного парка СПбГУ позволили получить значительную информацию для характеристики синтезируемых материалов. Выражаю особую благодарность за помощь специалистам РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» и междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда (гранты № 20-79-10075 и 23-49-10044) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-50011).

### Список сокращений и условных обозначений

PBS – калиево-фосфатный буфер

ABC – акцептор водородных связей

АК – аскорбиновая кислота

ВАХ – вольтамперные характеристики

ГЭР – глубокий эвтектический растворитель

ДА – дофамин

ДВС – донор водородных связей

ДИВ – дифференциальная импульсная вольтамперометрия

ИЖ – ионные жидкости

ИПС – изопропиловый спирт

ЛИО – лазерно-индуцированное осаждение

НЧ – наночастицы

ПА – парацетамол

ПИ – полиимид

ПЭТ – полиэтилентерефталат

РСМА – энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УЗ – ультразвук

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма



## Список литературы

1. Shishov A. et al. Laser-induced deposition of copper from deep eutectic solvents: Optimization of chemical and physical parameters // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45, № 46.
2. Levshakova A.S. et al. Highly rapid direct laser fabrication of Ni micropatterns for enzyme-free sensing applications using deep eutectic solvent // *Mater. Lett.* 2022. Vol. 308.
3. Levshakova A.S. et al. Modification of nickel micropatterns for sensor-active applications from deep eutectic solvents // *Opt. Quantum Electron.* 2023. Vol. 55, № 3.
4. 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.
5. Thatikayala D. et al. Progress of Advanced Nanomaterials in the Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Glucose and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Biosensors.* 2020. Vol. 10, № 11.
6. Yuan L. et al. Single fluorescent probe responds to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO with three different sets of fluorescence signals // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 2.
7. Yang P. et al. NiO/SiC nanocomposite prepared by atomic layer deposition used as a novel electrocatalyst for nonenzymatic glucose sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7, № 8.
8. Su L. et al. Colorimetric detection of urine glucose based ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles // *Anal. Chem.* 2012. Vol. 84, № 13.
9. Mohammed N. et al. Diffusion-controlled simultaneous sensing and scavenging of heavy metal ions in water using atomically precise cluster-cellulose nanocrystal composites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, № 11.
10. Akhtar N. et al. Radially oriented nanostrand electrodes to boost glucose sensing in mammalian blood // *Biosens. Bioelectron.* 2016. Vol. 77.
11. Clark L.C., Lyons C. ELECTRODE SYSTEMS FOR CONTINUOUS MONITORING IN CARDIOVASCULAR SURGERY // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1962. Vol. 102, № 1.
12. Simsek M., Wongkaew N. Carbon nanomaterial hybrids via laser writing for high-performance non-enzymatic electrochemical sensors: a critical review // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 2021. Vol. 413, № 24.
13. Gooding J.J. et al. Protein electrochemistry using aligned carbon nanotube arrays // *J.*

- Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125, № 30.
14. Lee I. et al. Development of a third-generation glucose sensor based on the open circuit potential for continuous glucose monitoring // *Biosens. Bioelectron.* 2019. Vol. 124–125.
  15. Yarman A. et al. Third generation ATP sensor with enzymatic analyte recycling // *Electroanalysis.* 2014. Vol. 26, № 9.
  16. Narang J. et al. A third generation bilirubin sensor development by using gold nanomaterial as an immobilization matrix for signal amplification // *Adv. Mater. Lett.* 2015. Vol. 6, № 11.
  17. Niu X. et al. Recent advances in non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on non-precious transition metal materials: Opportunities and challenges // *RSC Advances.* 2016. Vol. 6, № 88.
  18. Sehit E., Altintas Z. Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors: An updated review (2016-2020) // *Biosensors and Bioelectronics.* 2020. Vol. 159.
  19. Raziq A. et al. Electrochemical Investigation of Glucose Oxidation on a Glassy Carbon Electrode Using Voltammetric, Amperometric, and Digital Simulation Methods // *ChemistrySelect.* 2017. Vol. 2, № 30.
  20. Zhu H. et al. Advances in non-enzymatic glucose sensors based on metal oxides // *Journal of Materials Chemistry B.* 2016. Vol. 4, № 46.
  21. Toghiani K.E., Compton R.G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an evaluation // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. Vol. 5, № 9.
  22. Popović K.D. et al. Structural effects in electrocatalysis // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1991. Vol. 313, № 1–2.
  23. Xin H. et al. Effects of d -band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2014. Vol. 89, № 11.
  24. Nørskov J.K. et al. Density functional theory in surface chemistry and catalysis // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* 2011. Vol. 108, № 3.
  25. Strakosas X. et al. A non-enzymatic glucose sensor enabled by bioelectronic pH control // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1.
  26. Peng Y., Miao Q. Molecularly Imprinted Sensor for Ascorbic Acid Based on Gold Nanoparticles and Multiwalled Carbon Nanotubes // *Curr. Anal. Chem.* 2019. Vol. 16, № 7.

27. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution // *J. Electroanal. Chem.* 1971. Vol. 31, № 1.
28. Kano K. et al. Electrocatalytic oxidation of carbohydrates at copper(II) -modified electrodes and its application to flow-through detection // *J. Electroanal. Chem.* 1994. Vol. 372, № 1–2.
29. Wolf J.F., Yeh L.S.R., Damjanovic A. Anodic oxide films at nickel electrodes in alkaline solutions-I. Kinetics of growth of the  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> phase // *Electrochim. Acta.* 1981. Vol. 26, № 3.
30. Watanabe T. et al. Selective detection method derived from a controlled diffusion process at metal-modified diamond electrodes // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78, № 22.
31. Bruen D. et al. Glucose sensing for diabetes monitoring: Recent developments // *Sensors (Switzerland)*. 2017. Vol. 17, № 8.
32. Wei M. et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives // *Chem. Commun.* 2020. Vol. 56, № 93.
33. Leong K.L. et al. A Review on the Development of Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Graphene-Based Nanocomposites // *Nano.* 2020. Vol. 15, № 11.
34. Yu H.Y. et al. A novel non-enzymatic glucose sensor based on CuO-graphene nanocomposites // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8, № 6. P. 8050–8057.
35. Qurat-ul-Ain et al. Graphene-Based Enzymatic and Non-Enzymatic Electrochemical Glucose Sensors: Review of Current Research and Advances in Nanotechnology // *ChemistrySelect. John Wiley and Sons Inc*, 2023. Vol. 8, № 46.
36. Akter R. et al. Nanostructured Nickel-based Non-enzymatic Electrochemical Glucose Sensors // *Chemistry - An Asian Journal.* 2022. Vol. 17, № 23.
37. Cheng D. et al. Enzyme-free Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide Based on the Three-Dimensional Flower-like Cu-based Metal Organic Frameworks and MXene Nanosheets† // *Chinese J. Chem.* 2021. Vol. 39, № 8.
38. Guo X. et al. 2D/3D Copper-Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide // *Front. Chem. Frontiers Media S.A.*, 2021. Vol. 9.
39. Mahaseth T., Kuzminov A. Potentiation of hydrogen peroxide toxicity: From catalase inhibition to stable DNA-iron complexes // *Mutation Research - Reviews in Mutation Research.* 2017. Vol. 773.
40. Zhao Q. et al. The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in-situ generation for water

- disinfection // *J. Hazard. Mater. Lett.* 2021. Vol. 2.
41. Trujillo R.M. et al. Nanostructures in hydrogen peroxide sensing // *Sensors*. 2021. Vol. 21, № 6.
  42. Sathisha T. V. et al. Synthesis and characterization of carbon nanoparticles and their modified carbon paste electrode for the determination of dopamine // *J. Electroanal. Chem. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 720–721. P. 1–8.
  43. Oztekin Y. et al. Copper nanoparticle modified carbon electrode for determination of dopamine // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 76.
  44. Thiagarajan S., Tsai T.H., Chen S.M. Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid // *Biosens. Bioelectron.* 2009. Vol. 24, № 8.
  45. Anuar N.S. et al. A dopamine electrochemical sensor based on a platinum-silver graphene nanocomposite modified electrode // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 29.
  46. Liu B. et al. Electrochemical preparation of nickel and copper oxides-decorated graphene composite for simultaneous determination of dopamine, acetaminophen and tryptophan // *Talanta*. 2016. Vol. 146.
  47. Jiang L. et al. Facile and novel electrochemical preparation of a graphene-transition metal oxide nanocomposite for ultrasensitive electrochemical sensing of acetaminophen and phenacetin // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 1.
  48. Ma B. et al. Electrocatalysis of Cu–MOF/Graphene Composite and its Sensing Application for Electrochemical Simultaneous Determination of Dopamine and Paracetamol // *Electroanalysis*. 2019. Vol. 31, № 6.
  49. Sun Y. et al. A simple and novel strategy for the simultaneous determination of dopamine, acetamidophenol and tryptophan based on poly(new coccine) film modified carbon paste electrode // *Anal. Methods*. 2013. Vol. 5, № 20.
  50. Li T. et al. Au nanoparticles/poly(caffeic acid) composite modified glassy carbon electrode for voltammetric determination of acetaminophen // *Talanta*. 2016. Vol. 159.
  51. Arul P., Abraham John S. Electrodeposition of CuO from Cu-MOF on glassy carbon electrode: A non-enzymatic sensor for glucose // *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 799.
  52. Shu H. et al. Direct electrodeposition of gold nanostructures onto glassy carbon electrodes for non-enzymatic detection of glucose // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 132.
  53. Zhang D. et al. Facile two-step electrodeposition synthesis of CuO nanowires for

- ultrasensitive non-enzymatic sensing of glucose // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. Vol. 14.
54. Ahmad R. et al. Deposition of nanomaterials: A crucial step in biosensor fabrication // *Mater. Today Commun.* 2018. Vol. 17.
55. Fotovvati B., Namdari N., Dehghanghadikolaei A. On coating techniques for surface protection: A review // *Journal of Manufacturing and Materials Processing.* 2019. Vol. 3, № 1.
56. Hong S. et al. Digital selective laser methods for nanomaterials: From synthesis to processing // *Nano Today.* 2016. Vol. 11, № 5.
57. Chorsi M.T. et al. Piezoelectric Biomaterials for Sensors and Actuators // *Advanced Materials.* 2019. Vol. 31, № 1.
58. Dong W. et al. Wide Bandgap Phase Change Material Tuned Visible Photonics // *Adv. Funct. Mater.* 2019. Vol. 29, № 6.
59. Serra P., Piqué A. Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications // *Advanced Materials Technologies.* 2019. Vol. 4, № 1.
60. Zhao L. et al. Laser Synthesis and Microfabrication of Micro/Nanostructured Materials Toward Energy Conversion and Storage // *Nano-Micro Letters.* 2021. Vol. 13, № 1.
61. Han T. et al. Laser-Assisted printed flexible sensors: A review // *Sensors (Switzerland).* 2019. Vol. 19, № 6.
62. Wang S. et al. Femtosecond Laser Direct Writing of Flexible Electronic Devices: A Mini Review // *Materials.* 2024. Vol. 17, № 3.
63. 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, № 32.
64. 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, № 10.
65. Winter S., Zenou M., Kotler Z. Conductivity of laser printed copper structures limited by nano-crystal grain size and amorphous metal droplet shell // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2016. Vol. 49, № 16.
66. Gorodesky N. et al. Improving compactness of 3d metallic microstructures printed by laser-induced forward transfer // *Crystals.* 2021. Vol. 11, № 3.

67. 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.
68. 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, № 15.
69. 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.
70. Selimis A., Mironov V., Farsari M. Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing // *Microelectronic Engineering*. 2015. Vol. 132.
71. 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.
72. Li G. Direct laser writing of graphene electrodes // *J. Appl. Phys.* 2020. Vol. 127, № 1.
73. Binh Nam V., Thi Giang T., Lee D. Laser digital patterning of finely-structured flexible copper electrodes using copper oxide nanoparticle ink produced by a scalable synthesis method // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 570.
74. 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.
75. 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, № 3.
76. 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.
77. Man'shina A.A. et al. Laser-induced copper deposition on the surface of an oxide glass from an electrolyte solution // *Glas. Phys. Chem.* 2007. Vol. 33, № 3.
78. Kochemirovsky V.A. et al. Side reactions during laser-induced deposition of copper from aqueous solutions of CuII complexes // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61, № 5.
79. Kochemirovsky V.A. et al. Glycerol as a ligand for the laser-induced liquid phase deposition of copper // *Glas. Phys. Chem.* 2013. Vol. 39, № 4.

80. 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.
81. Kim D., Choi C. Laser-induced metal reduction from liquid electrolyte precursor // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. Vol. 13, № 11.
82. 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.
83. Tumkin I.I. et al. Laser-induced deposition of nanostructured copper microwires on surfaces of composite materials // *Surf. Coatings Technol.* 2015. Vol. 264.
84. Panov M.S. et al. Non-enzymatic sensors based on in situ laser-induced synthesis of copper-gold and gold nano-sized microstructures // *Talanta.* 2017. Vol. 167.
85. Abranches D.O., Coutinho J.A.P. Everything You Wanted to Know about Deep Eutectic Solvents but Were Afraid to Be Told // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering.* 2023. Vol. 14.
86. Meenu M. et al. Deep eutectic solvents (DESs) and natural deep eutectic solvents (NADESs): Designer solvents for green extraction of anthocyanin // *Sustainable Chemistry and Pharmacy.* 2023. Vol. 34.
87. Jagirani M.S., Soylak M. Deep eutectic solvents-based adsorbents in environmental analysis // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry.* 2022. Vol. 157.
88. Rodríguez-Álvarez M.J. et al. Deep eutectic solvents and heterogeneous catalysis with metallic nanoparticles: A powerful partnership in sustainable synthesis // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2023. Vol. 39.
89. Hansen B.B. et al. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications // *Chemical Reviews.* 2021. Vol. 121, № 3.
90. Abdelquader M.M. et al. Therapeutic deep eutectic solvents: A comprehensive review of their thermodynamics, microstructure and drug delivery applications // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* 2023. Vol. 186.
91. Shishov A. et al. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review // *Microchemical Journal.* 2017. Vol. 135.
92. Hallett J.P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2 // *Chemical Reviews.* 2011. Vol. 111, № 5.

93. Tzani A. et al. Current Trends in Green Solvents: Biocompatible Ionic Liquids // Crystals. 2022. Vol. 12, № 12.
94. Ho T.D. et al. Ionic liquids in analytical chemistry: Fundamentals, advances, and perspectives // Analytical Chemistry. 2014. Vol. 86, № 1.
95. Abdelhamid H.N. Ionic liquids for mass spectrometry: Matrices, separation and microextraction // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. 2016. Vol. 77.
96. Toledo Hijo A.A.C. et al. Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2016. Vol. 4, № 10.
97. Cui Y. et al. Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 236.
98. Kudłak B., Owczarek K., Namieśnik J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. Vol. 22, № 16.
99. Kaoui S. et al. Deep eutectic solvents as sustainable extraction media for plants and food samples: A review // Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2023. Vol. 31.
100. Azzouz A., Hayyan M. Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology: Part II // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 468.
101. Cichowska-Kopczyńska I., Nowosielski B., Warmińska D. Deep Eutectic Solvents: Properties and Applications in CO<sub>2</sub> Separation // Molecules. 2023. Vol. 28, № 14.
102. Zhao H., Baker G.A., Holmes S. Protease activation in glycerol-based deep eutectic solvents // J. Mol. Catal. B Enzym. 2011. Vol. 72, № 3–4.
103. Perna F.M., Vitale P., Capriati V. Deep eutectic solvents and their applications as green solvents // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2020. Vol. 21.
104. Tomé L.I.N. et al. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials // Applied Materials Today. 2018. Vol. 10.
105. Omar K.A., Sadeghi R. Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review // Journal of Molecular Liquids. 2023. Vol. 384.
106. Al-Farsi R., Hayyan M. Deep eutectic solvents: Green multi-task agents for sustainable super green hydrogen technologies // Journal of Energy Chemistry. 2024. Vol. 92.
107. Yasuda H., Gazicki M. Biomedical applications of plasma polymerization and plasma treatment of polymer surfaces // Biomaterials. 1982. Vol. 3, № 2.
108. Shishov A. et al. High rate laser deposition of conductive copper microstructures from



- deep eutectic solvents // *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55, № 65.
109. Omar K.A., Sadeghi R. Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review // *Journal of Molecular Liquids.* Elsevier B.V., 2022. Vol. 360.
  110. Ninayan R. et al. Water-induced changes in choline chloride-carboxylic acid deep eutectic solvents properties // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2023. Vol. 679.
  111. Cao X. et al. Rheological Properties of Municipal Sewage Sludge: Dependency on Solid Concentration and Temperature // *Procedia Environ. Sci.* 2016. Vol. 31.
  112. Zdanowicz M., Jędrzejewski R., Pilawka R. Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. Vol. 129.
  113. Ruß C., König B. Low melting mixtures in organic synthesis - An alternative to ionic liquids? // *Green Chemistry.* 2012. Vol. 14, № 11.
  114. Chemat F. et al. Thermal and physical properties of (Choline chloride + urea + l-arginine) deep eutectic solvents // *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 218.
  115. Savi L.K. et al. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents // *Fluid Phase Equilib.* 2019. Vol. 488.
  116. Lin Z., Han D., Li S. Study on thermal decomposition of copper(II) acetate monohydrate in air // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 107, № 2.
  117. Takahashi T. Solid copper(I) ion conductors // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 1984. Vol. 180, № 1–2.
  118. Zhang X. et al. Review of nano-phase effects in high strength and conductivity copper alloys // *Nanotechnology Reviews.* 2019. Vol. 8, № 1.
  119. Zeng X. et al. Copper inks for printed electronics: a review // *Nanoscale.* 2022. Vol. 20, № 1.
  120. Hayyan A. et al. Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties // *J. Mol. Liq.* 2013. Vol. 178.
  121. Liu Y. et al. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives // *Journal of Natural Products.* 2018. Vol. 81, № 3.
  122. Węglarski M., Jankowski-Miśkiewicz P. Factors affecting the synthesis of autonomous sensors with RFID interface // *Sensors (Switzerland).* 2019. Vol. 19, № 20.
  123. Jia X. et al. RFID technology and its applications in Internet of Things (IoT) // 2012 2nd

- International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks, CECNet 2012 - Proceedings. 2012.
124. Kim J., Campbell A.S., Wang J. Wearable non-invasive epidermal glucose sensors: A review // *Talanta*. 2018. Vol. 177.
  125. Jin H., Abu-Raya Y.S., Haick H. Advanced Materials for Health Monitoring with Skin-Based Wearable Devices // *Advanced Healthcare Materials*. 2017. Vol. 6, № 11.
  126. Lindenmayer D.B., Likens G.E. The science and application of ecological monitoring // *Biological Conservation*. 2010. Vol. 143, № 6.
  127. Dörnhöfer K., Oppelt N. Remote sensing for lake research and monitoring - Recent advances // *Ecological Indicators*. 2016. Vol. 64.
  128. Song D. et al. 3D-printed flexible sensors for food monitoring // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 474.
  129. Yousefi H. et al. Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality // *ACS Sensors*. 2019. Vol. 4, № 4.
  130. Asim M. et al. Thermal stability of natural fibers and their polymer composites // *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2020. Vol. 29, № 7.
  131. Fereshteh Z., Salavati-Niasari M. Effect of ligand on particle size and morphology of nanostructures synthesized by thermal decomposition of coordination compounds // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 243.
  132. Chen J.G., Menning C.A., Zellner M.B. Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties // *Surface Science Reports*. 2008. Vol. 63, № 5.
  133. Han Y. et al. Mechanistic understanding of Cu-based bimetallic catalysts // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2020. Vol. 14, № 5.
  134. Rajeev R. et al. Recent advances in bimetallic based nanostructures: Synthesis and electrochemical sensing applications // *Microchemical Journal*. 2021. Vol. 163.
  135. Fu R. et al. A novel non-enzymatic glucose electrochemical sensor based on CNF@Ni-Co layered double hydroxide modified glassy carbon electrode // *Microchem. J.* 2019. Vol. 150.
  136. Sequeira C.A.C. et al. On the performance of commercially available corrosion-resistant nickel alloys: A review // *Corrosion Reviews*. 2016. Vol. 34, № 4.
  137. Xie G. et al. Highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on CoCu@MC

- derived from CoCu/melamine cyanurate superstructures // *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 130.
138. Wang L. et al. Dendritic copper-cobalt nanostructures/reduced graphene oxide-chitosan modified glassy carbon electrode for glucose sensing // *Sensors Actuators, B Chem.* 2014. Vol. 195.
139. Xie F. et al. Metallic nickel nitride nanosheet: An efficient catalyst electrode for sensitive and selective non-enzymatic glucose sensing // *Sensors Actuators, B Chem.* 2018. Vol. 255.
140. Noh H.B. et al. Application of a Cu-Co alloy dendrite on glucose and hydrogen peroxide sensors // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 61.
141. 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.
142. Chen N. et al. Rational Construction of Uniform CoNi-Based Core-Shell Microspheres with Tunable Electromagnetic Wave Absorption Properties // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1.
143. Zhu L. et al. Synthesis of Ru/CoNi crystals with different morphologies for catalytic hydrogenation // *CrystEngComm.* 2017. Vol. 19, № 25.
144. Basu S., Hazra S. Graphene–Noble Metal Nano-Composites and Applications for Hydrogen Sensors // *C.* 2017. Vol. 3, № 4.
145. Meng F.L., Guo Z., Huang X.J. Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry.* 2015. Vol. 68.
146. Lombardi L. et al. NiNP@rGO Nanocomposites as Heterogeneous Catalysts for Thiocarboxylation Cross-Coupling Reactions // *Synth.* 2022. Vol. 54, № 6.
147. Basu S., Bhattacharyya P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors // *Sensors and Actuators, B: Chemical.* 2012. Vol. 173.
148. Liu Y. et al. Nickel Oxide/Graphene Composites: Synthesis and Applications // *Chemistry - A European Journal.* 2019. Vol. 25, № 9.
149. Su M. et al. Honeycomb-like nickel oxide-reduced graphene oxide based sensor for the electrochemical tracking of norepinephrine in neuronal cells // *Anal. Chim. Acta.* 2023. Vol. 1262.
150. Andronescu C. et al. Powder Catalyst Fixation for Post-Electrolysis Structural

- Characterization of NiFe Layered Double Hydroxide Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 37.
151. Chen W. et al. Investigation on the thermal stability of deep eutectic solvents // *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* 2018. Vol. 34, № 8.
152. Kochemirovsky V.A. et al. Optimization of the solution composition for laser-induced chemical liquid phase deposition of copper // *Russ. Chem. Bull.* 2011. Vol. 60, № 8.
153. Karlov N. V, Kirichenko N.A., Luk'yanchuk B.S. Macroscopic kinetics of thermochemical processes on laser heating: current state and prospects // *Russ. Chem. Rev.* 1993. Vol. 62, № 3.
154. Lloyd D. et al. The kinetics of the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  redox couple in deep eutectic solvents // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56, № 14.
155. De Vreese P. et al. Speciation of copper(II) complexes in an ionic liquid based on choline chloride and in choline chloride/water mixtures // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 9.
156. Schmid R.L., Felsche J. Thermal decomposition of  $\text{Cu(II)(C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co(II)(C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ . Determination of mechanism by means of simultaneous thermal analysis and mass spectrometry // *Thermochim. Acta.* 1982. Vol. 59, № 1.
157. Yadav S., Jain A., Malhotra P. A review on the sustainable routes for the synthesis and applications of cuprous oxide nanoparticles and their nanocomposites // *Green Chemistry.* 2019. Vol. 21, № 5.
158. Bollenbach M. et al. d-Glucose: An Efficient Reducing Agent for a Copper(II)-Mediated Arylation of Primary Amines in Water // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9, № 22.
159. Lee H. et al. Wearable/disposable sweat-based glucose monitoring device with multistage transdermal drug delivery module // *Sci. Adv.* 2017. Vol. 3, № 3.
160. Albery W.J. et al. Electrochemical sensors: Theory and experiment // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1986. Vol. 82, № 4.
161. Mamleyev E.R. et al. Nano- And Microstructured Copper/Copper Oxide Composites on Laser-Induced Carbon for Enzyme-Free Glucose Sensors // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. Vol. 4, № 12.
162. Yin H. et al. In situ reduction of the  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{carbon}$  spheres composite for enzymaticless glucose sensors // *Sensors Actuators, B Chem.* 2016. Vol. 222.
163. Scandurra A. et al. Fabrication of Cu(II) oxide-hydroxide nanostructures onto graphene

- paper by laser and thermal processes for sensitive nano-electrochemical sensing of glucose // *Nanotechnology*. 2022. Vol. 33, № 4.
164. Scandurra A. et al. Solid-State Fabrication of Cu<sub>2</sub>O/CuO Hydroxide Nanoelectrode Array onto Graphene Paper by Thermal Dewetting for High-Sensitive Detection of Glucose // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2021. Vol. 218, № 20.
165. Sharma V. et al. Electrochemical detection of dopamine by using nickel supported carbon nanofibers modified screen printed electrode // *Diam. Relat. Mater.* 2023. Vol. 133.
166. Yadav M. et al. In situ Electrochemical Synthesis of a Composite Film Containing Nickel Hexacyanoferrate and Bentonite Clay for the Sensitive Determination of Acetaminophen and Dopamine // *Electroanalysis*. 2020. Vol. 32, № 2.
167. Goyal R.N., Singh S.P. Voltammetric determination of paracetamol at C<sub>60</sub>-modified glassy carbon electrode // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51, № 15.
168. Anu Prathap M.U., Srivastava R. Tailoring properties of polyaniline for simultaneous determination of a quaternary mixture of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan // *Sensors Actuators, B Chem.* 2013. Vol. 177.
169. He W. et al. A highly sensitive sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on ultra-small Ni nanoparticles // *J. Electroanal. Chem.* 2016. Vol. 775.
170. Yu S. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified Ni/silicon microchannel plate electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid // *Analyst*. 2013. Vol. 138, № 4.
171. Yang Z. et al. Synthesis of Au@Pt nanoflowers supported on graphene oxide for enhanced electrochemical sensing of dopamine // *J. Electroanal. Chem.* 2018. Vol. 817.
172. Santos N.F. et al. IR and UV Laser-Induced Graphene: Application as Dopamine Electrochemical Sensors // *Adv. Mater. Technol.* 2021. Vol. 6, № 6.
173. Liu J. et al. A metal-catalyst free, flexible and free-standing chitosan/vacuum-stripped graphene/polypyrrole three dimensional electrode interface for high performance dopamine sensing // *J. Mater. Chem. B*. 2014. Vol. 2, № 17.
174. Yang T. et al. Using poly(m-aminobenzenesulfonic acid)-reduced MoS<sub>2</sub> nanocomposite synergistic electrocatalysis for determination of dopamine // *Sensors Actuators, B Chem.* 2017. Vol. 249.

175. Choo S.S. et al. Electrochemical detection of dopamine using 3D porous graphene oxide/gold nanoparticle composites // *Sensors (Switzerland)*. 2017. Vol. 17, № 4.