

УДК: 577.11: 543.063.22

Лазерный синтез наноматериалов для создания нового семейства электрохимических микробиосенсоров

©2020. С.В. Кочемировская¹, М.О. Новомлинский¹, А.А. Фогель², В.А. Кочемировский^{1*}¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия² МИП «Нелокальные плазменные технологии», Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: lasergroupspb@gmail.com

Поступила в редакцию 03.08.2020 г.

После доработки 03.09.2020 г.

Принята к публикации 11.09.2020 г.

Выполнен краткий обзор современных методов создания материалов для бесферментных микробиосенсоров, предназначенных для экспресс-анализа содержания компонентов биологических жидкостей, в том числе крови человека. Описаны новые направления синтеза таких материалов: лазерная абляция (PLD) и лазерно-индуцированное осаждение (LCLD). Проведено сравнение лазерных методов синтеза материалов бесферментных микробиосенсоров с известными методами создания наноструктурированных материалов. На примере биметаллических микротрещок LCLD показан механизм усиления электрохимического отклика сенсора на содержание глюкозы и перекиси водорода в сложных органических и биологических смесях. Он связан с созданием нано- и микроструктурированных материалов с высокоразвитой поверхностью, на которой имеются протяженные границы зон межфазного контакта. Это создает многочисленные активированные кислотнo-основные центры, через которые облегчается перенос заряда от окислителя к восстановителю в растворе, контактирующем с поверхностью сенсора. Проведено сравнение сенсорных свойств микрокомпозитных биметаллических осадков, синтезированных лазерным методом, и их аналогов, синтезированных традиционными методами. Обсуждены преимущества лазерных методов синтеза микрокомпозитных сенсорно-активных материалов: миниатюрность датчиков, возможность использования недорогих металлов вместо драгоценных, экологическая чистота методов, отсутствие необходимости предварительно активировать поверхность.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: лазерный синтез; лазерно-индуцированное осаждение; лазерная абляция; бесферментные биосенсоры; микробиосенсоры; микрокомпозитные материалы; микроэлектроника; научно-технические задачи в медицине; экология

DOI: 10.17816/phf41941/2713-153X-2020-3-2-74-88

СОКРАЩЕНИЯ:

УМЭ – ультрамикроэлектроды;

PLD – метод лазерной абляции;

LCLD – лазерно-индуцированное осаждение металлов;

LOD – предел обнаружения

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых способов получения наноматериалов для микроэлектроники и гетерогенного катализа является одной из самых актуальных задач современной химии. Возможность получать уникальные наноматериалы позволяет решать многие научно-технические задачи в медицине, приборостроении и энергетике.

Известно, что среди твердофазных микросенсоров и гетерогенных катализаторов, используемых для проточных систем, наибольшую сенсорную и каталитическую активность имеют наноструктурированные и гетерофазные осадки, обладающие большой удельной площадью поверхности [1].

Среди наночастиц наивысшей активностью в области катализа реакций органического синтеза обладают биметаллические и гетерофазные материалы – структурированные наночастицы, составленные из металлов двух и более видов [2, 3].

Для создания таких материалов, как правило, используют дорогостоящие металлы: золото, платину, палладий и т. д. Это делает процесс получения сенсора или катализатора и его эксплуатацию чрезвычайно дорогостоящим и трудоемким мероприятием. Но даже драгоценные металлы не всегда решают проблемы короткого срока службы катализатора, сложности и трудоемкости его регенерации, низкой устойчивости к каталитическим ядам, а также многочисленные экологические проблемы, связанные с процессом производства и утилизации.

Лазерные методы синтеза устраняют эти недостатки, поскольку позволяют легко и быстро получать микрокомпонитные микро- и наноструктуры из растворов солей и монокристаллических пластин металлов (медь, никель, кобальт, цинк, алюминий, железо, серебро, молибден и т. д.) в бесшаблонном варианте. В том числе, «рисую» лазерным лучом невидимые глазом микротрещины и нанослои на поверхности диэлектрического материала без всякой предварительной активации этой поверхности. Такие наноструктуры обладают ярко выраженной электрохимической сенсорной активностью на компоненты водных биологических растворов, в т. ч. глюкозу и перекись водорода, в плазме человеческой крови.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электрохимические сенсоры – это устройства, в которых аналитический сигнал обеспечивается протеканием электрохимической реакции в приэлектродном пространстве. Предназначены для качественного и количественного анализа жидких и газообразных сред [4–6].

Различают потенциометрические, амперометрические, кондуктометрические и импедансометрические электрохимические сенсоры. Аналитическим сигналами служат, соответственно: потенциал индикаторного электрода (при нулевом токе через электрохимическую ячейку); ток, протекающий через ячейку при заданном значении электродного потенциала; электропроводность раствора электролита; электрохимический импеданс системы, представляющий собой электрический эквивалент определенного сочетания сопротивлений и емкостей в электрохимической цепи.

Отдельно выделяют электрохимические сенсоры для анализа биологических сред (биосенсоры). На ин-

дикаторном электроде биосенсоров, как правило, иммобилизуется сенсорно активный компонент, обладающий сродством к целевым биологическим молекулам. Именно он и обеспечивает генерацию электрохимического аналитического сигнала, который и детектируется выше названными методами. С помощью таких сенсоров определяют соединения, которые изменяют скорость ферментативных реакций: субстраты, ингибиторы, сами ферменты, а также биологические маркеры: антитела, активные формы кислорода, продукты метаболизма [7–10].

Биосенсоры позволяют с высокой селективностью проводить автоматизированный анализ многокомпонентных систем на глюкозу, холестерин, мочевины, мочевую кислоту, аминокислоты и другие продукты метаболизма, содержание которых варьируется от 0,05 мкг/мл до 1 мг/мл [11].

В последнее время в современном электроанализе интенсивно развивается создание сенсоров на основе наноматериалов [12–17]. Наноматериалы в электрохимических сенсорах могут выполнять функции трансдьюсеров, катализаторов и сигналообразующих меток. При этом определяющими являются свойства собственно наночастиц и размерные эффекты, которые проявляются в усилении их каталитической, адсорбционной и электрохимической активности по сравнению с соответствующим объемным материалом [18–20].

В настоящее время распространенной основой для создания электрохимических микробиосенсоров являются печатные электроды – устройства, изготовленные путем печати специальными чернилами. В качестве основы для печати обычно используют полимерные или керамические подложки, реже – специальным образом обработанную бумагу. Чернила представляют собой суспензию мелкодисперсного материала электрода (графит или частицы благородных металлов, таких как платина, золото и серебро) в растворе какого-либо мономера. Помимо токопроводящих, при изготовлении печатных электродов также используются чернила-изоляторы для выделения рабочей и контактной зон электрода.

Описанный способ изготовления обладает несколькими недостатками. Во-первых, методом трафаретной печати невозможно производить ультрамикроэлектроды. Во-вторых, именно УМЭ наиболее удобны при работе с ультрамалыми объемами, характерными для биологических объектов. Во-вторых, любой способ печати (в том числе и трафаретной) использует для нанесения сенсорного слоя материалы, после высыхания которых поверхность электрода оказывается неоднородной и дает сильную дисперсию сигнала. Зачастую это приводит к трудностям при модификации поверхности и электрохимических измерениях. В-третьих, данная технология не позволяет изготавливать электроды с высокоразвитой поверхностью. Именно такие структуры являются наиболее перспективными для дальнейшего развития метода.

Основное применение печатных электродов – ячейки для персональных глюкометров (которые используют тест-полоски) с электродами и ферментными катализа-

торами, изготовленные по технологии screen-printed. Такие одноразовые трехэлектродные ячейки производятся серийно [21].

Сложности, связанные с производством и использованием ферментных биосенсоров для определения глюкозы и пероксида водорода, побудили исследователей заняться поиском альтернативных решений. Количество современных научных публикаций, посвященных разработке бесферментных сенсоров для определения глюкозы [22] и пероксида водорода [23], основанных на использовании нано- и микроструктур металлов и их оксидов, весьма велико.

Следует отметить работы по созданию сенсорных платформ на основе наноклеток (nanocages), наносфер (nanospheres) и наностержней (nanorods) из золота, а также нанопористого золота [24], которые обеспечивают высокую чувствительность и селективность определения пероксида водорода. Высокую электрокаталитическую активность обеспечивают сенсорные платформы на основе нанокомпозитов, содержащих золото [25]. Одним из наиболее удачных примеров является золотой макроэлектрод, модифицированный наночастицами золота методом «слой-за-слоем» [26]. К недостаткам сенсорных платформ из золота можно отнести малую способность к хемосорбции, высокую вероятность загрязнения хлорид-ионами (в нейтральной среде) и аминокислотами (как в нейтральной, так и в щелочной среде).

Наночастицы палладия также обладают значительной электрокаталитической активностью и используются для создания сенсоров для определения пероксида водорода [27]. Традиционными методами синтеза таких наночастиц при создании сенсорных платформ для определения пероксида водорода являются химическое восстановление палладия из его соединений, химическое и электрохимическое осаждение.

Значительно менее дорогостоящим материалом являются наночастицы меди. Данный материал обладает высокой стабильностью и хорошими электрическими свойствами, что делает его одним из наиболее перспективных при определении как перекиси, так и глюкозы [28, 29].

В отличие от платиновых и золотых электродов, никелевые электроды меньше подвержены загрязнению за счет адсорбции мешающих соединений [30]. Однако существенным недостатком их является неспособность к катализу в кислых и нейтральных средах.

Особый интерес при создании эффективных сенсорных платформ для определения пероксида водорода представляют различные биметаллические наноструктуры [31]. По сравнению с монометаллическими наночастицами, биметаллические наноструктуры обладают большей каталитической активностью, лучшей устойчивостью к деактивации и большей каталитической селективностью. Они обычно представляют собой сплавы, структуры типа «ядро/оболочка» и смеси из монометаллических наночастиц.

Перспективными соединениями при создании сенсорных платформ для бесферментного определения

глюкозы являются оксиды металлов. Эти соединения проявляют высокую каталитическую активность, обеспечивают быстрый перенос электрона и адсорбцию глюкозы на поверхности и при этом химически стабильны и биосовместимы.

Наиболее многообещающим оксидом на сегодняшний день можно считать CuO [32]. Описано использование в качестве сенсорной платформы оксида никеля NiO в форме трехмерной вспененной структуры и в форме микроволокон [33]. Показано, что этот оксид проявляет хорошие электрокаталитические свойства. Подобными характеристиками обладают и электроды на основе наноструктурированных оксидов железа, кобальта и рутения [34].

Таким образом, изучение публикаций последних лет показывает возрастающий интерес к способным детектировать биомолекулы электрохимическим сенсорам, в основе которых лежат наноструктурированные элементы. Современные исследования в области биосенсоров основаны на модификации электродов наноматериалами, так как это приводит к облегчению переноса заряда, предотвращению денатурации молекул на поверхности электрода, а также увеличению этой поверхности с помощью трехмерных структур.

Все вышесказанное обуславливает интерес к возможности создания биосенсоров на основе пористых проводящих металлических осадков, полученных лазерными методами. Лазерный синтез позволяет существенно упростить состав исходных реакционных смесей, сократить трудоемкость синтеза и увеличить выход целевого продукта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем обзоре кратко обобщены основные результаты работ авторов статьи в данной области за последние десять лет.

Получение сенсорно- и каталитически активных материалов с помощью лазерного излучения является одним из основных современных научных трендов. Первые работы в этой области проводились методом лазерной абляции (Pulsed Laser Deposition).

Облучение твердых материалов лазерными импульсами высокой энергии может приводить к их поверхностной деструкции, отрыву и переносу структурных фрагментов веществ. Это явление называется лазерной абляцией и широко используется в различных областях науки и техники [35–37].

Поглощение поверхностью мишени импульсов лазерного излучения генерирует абляционную плазму. Процесс лазерной абляции состоит из трех этапов. Первый включает в себя поглощение фотонов поверхностью мишени, в ходе которого [38] энергия излучения преобразуется в энергию возбужденных электронных состояний, а затем – в тепловую, химическую и механическую. На этой стадии температура вокруг облученной области поверхности мишени возрастает до нескольких тысяч градусов Кельвина при скорости нагрева, достигающей под действием ультрафиолетового облучения 10^{11} градусов в секунду.

Второй этап представляет собой испарение материала мишени и образование плазмы. Фрагменты разогретой поверхности выбиваются из мишени в процессе многофотонной ионизации газовой фазы, создавая непрерывные потоки (факел). Этот факел непрерывно поглощает лазерное излучение. В результате сильного взаимодействия между ними возникает повторный нагрев шлейфа. Помимо этого, в атмосфере окружающих продуктов абляции генерируется ударная волна, которая также влияет на общий процесс [39–41].

Третий этап включает в себя расширение факела под действием лазерного импульса. Этап характеризуется массовым выбросом атомов, молекул, электронов, ионов, кластеров и микронного размера частиц большой массы из поверхности мишени.

Во многих случаях образуется разнородная по составу и размеру смесь частиц, которые, попадая на относительно холодную подложку, могут формировать сильно разупорядоченные слои и пленки [42–44]. При лазерной абляции неорганических материалов эмиссия жидких и/или твердых частиц наблюдается для металлов полупроводников [45–47] и диэлектриков [48, 49]. При лазерной абляции полимерных порошков также может наблюдаться эмиссия заряженных частиц различных размеров, морфологии и состава [50].

Основные механизмы формирования частиц в процессе абляции следующие:

1. Конденсация в расширяющемся облаке [51–53]. Результатом является образование малых кластеров, которые включают от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов или молекул.
2. Фазовый взрыв. Материал на поверхности мишени нагревается мощным лазерным импульсом и переходит в состояние перегретой жидкости, вслед за чем следует быстрый фазовый переход к двухфазной смеси пара и жидкости [54–56].
3. Гидродинамическое распыление [57]. Возникновение гидродинамических неравновесных областей при облучении материала лазерными импульсами с высокой энергией и их последующее «выплескивание» с поверхностей металлических мишеней.
4. Фотомеханические эффекты, «разбухание» и откол. Эмиссия больших жидких капель и/или твердых частиц может быть следствием упругих термических деформаций, вызванных лазерным нагревом [58–61].

В реальных условиях вышеперечисленные явления, как правило, протекают одновременно. Каждое вносит свой вклад в формирование продуктов абляции (тонких слоев и пленок аблированного материала).

Исследования процессов роста и свойства пленок различных материалов, подвергнутых процедуре абляции, широко ведутся во всем мире. Взаимодействие лазерного импульса с мишенью является сильно неравновесным процессом, при котором поглощение энергии лазера ограничивается очень небольшим объемом. Стехиометрия мишени, как правило, хорошо сохраняется в осажденной пленке, даже для многокомпонентного сплава или легированного редкоземельным элементом композита.

В связи с хорошей воспроизводимостью состава PLD является очень эффективным методом для изготовления функциональных устройств, таких как ион-селективные тон-

копленочные мембраны на основе сложных материалов. Например, Pb-Ag-As-I-S, Cd-Ag-As-I-S, Cu-Ag-As-Se или Cu-Ag-As-Se-Te, Cu-Ag-As-Se, Tl-Ag-As-I-S.

Схема установки, использованная для импульсного лазерного осаждения композитов в виде многослойной тонкопленочной структуры, представлена на рис. 1.

Лазерное излучение при помощи оптической линзы фокусируется на поверхность мишени и создает поток («факел») испаряемого вещества нормально к поверхности мишени.

Угол падения лазерного луча составляет 45° к поверхности мишени. В качестве таковой используются сенсорно-активные полупроводниковые и металлические материалы, расположенные на вращающемся барабане с радиусом 20 миллиметров. Скорость вращения барабана может варьироваться в диапазоне 300–4000 оборотов в минуту.

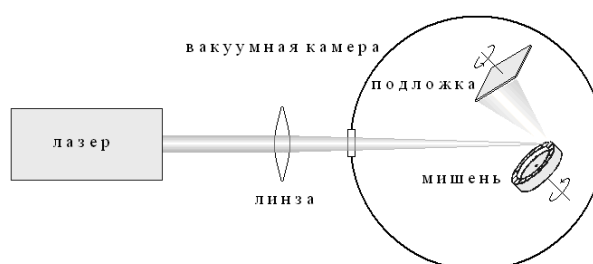


Рис. 1. Схема установки получения тонкопленочных структур методом лазерной абляции

Fig. 1. Schematic of the setup for obtaining thin-film structures by laser ablation

На пути факела помещается вращающаяся подогреваемая подложка. В качестве нее можно использовать, например, покровные стекла для оптической микроскопии размером $24 \times 24 \times 0,17$ мм³ и другие материалы. Нанесение пленок осуществляется в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-5} мм ртутного столба.

Количество вещества, распыляемого одним импульсом лазера, зависит не только от его энергии, но и от химического состава самого вещества. Поэтому, если необходимо получить многослойные структуры с определенным соотношением толщин слоев различного химического состава, предварительно экспериментальным путем определяют скорость напыления каждого из веществ в расчете на один импульс определенной мощности.

Толщину пленки можно варьировать путем задания определенного числа лазерных импульсов. Переключение лазерного луча с одной мишени на другую осуществляется через компьютер с помощью синхронизации импульсов эксимерного лазера и вращения барабана с мишенями. Такой метод позволяет создавать практически любые многослойные конфигурации (рис. 2).

При решении задачи получения пленок, однородных по толщине и составу, возникает проблема неоднородности потока испаряемого вещества по сечению. Она решается путем вращения подложки под углом 15° по отношению к направлению распространения потока плазмы.

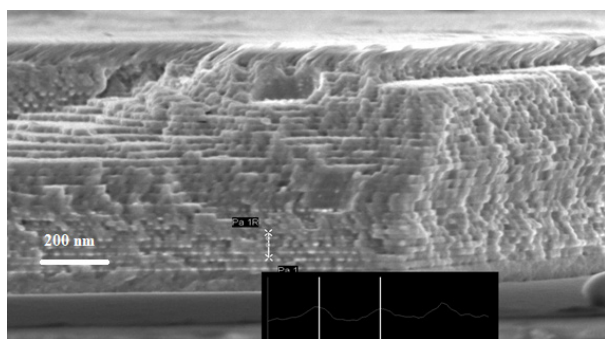


Рис. 2. Наноструктурированная слоистая пленка, состоящая из чередующихся полупроводниковых аморфных слоев германий-сурьма-селенового сплава и иодида серебра. Толщина слоя – 10 нм. Пленка получена методом PLD

Fig. 2. Nanostructured layered film consisting of alternating semiconductor amorphous layers of germanium-antimony-selenium alloy and silver iodide. The layer thickness is 10 nm. Film obtained by PLD method

Лазерно-индуцированное осаждение металлов из раствора (Laser-Conducted Liquid Deposition) представляет собой процесс инициации реакции восстановления ионов металла в растворе в фокусе лазерного луча, локализованного на диэлектрической подложке. Излучение лазера одновременно активирует поверхность диэлектрика и ускоряет реакцию металлизации в облученной области. Это происходит за счет увеличения температуры в локальном объеме, находящемся в фокусе луча, вследствие двухфотонных процессов [62]. Высокая интенсивность сфокусированного излучения создает локальную область с большими температурными и концентрационными градиентами.

Спецификой лазерно-индуцированного осаждения металла являются [63]:

- точечная локализация реакции в небольшом объеме раствора, незначительно превышающем размеры фокуса лазерного луча (5 мкм);
- высокая температура в зоне локализации (до 1000 °C и более);

- высокий температурный градиент между зоной реакции и объемом раствора (более 3,106 град/м);
- наличие в зоне реакции излучения с высокой плотностью потока энергии (порядка 105 Вт/см²);
- протекание в температурных зонах, образующихся вокруг точки фокусировки лазерного луча, различных побочных химических реакций, в которых участвуют компоненты раствора.

Особенности лазерно-индуцированного осаждения приводят к тому, что в ряде случаев открываются новые пути протекания химических реакций, а также могут протекать реакции, невозможные в обыкновенных классических химических системах, близких, например, к термодинамическому и химическому равновесию [64–66].

На результат LCLD влияют три основные группы факторов:

1. Физические: длина волны и мощность лазерного излучения, скорость сканирования, температура окружающей среды и раствора.
2. Химические: состав раствора, концентрации компонентов, pH, химические реакции, протекающие в растворе.
3. Свойства поверхности диэлектрической подложки: структура, наличие активированных и каталитических центров, дефектность, фазовый состав, химические свойства компонентов диэлектрика.

В реальности химические реакции в процессе лазерно-индуцированного осаждения металла, как правило, происходят благодаря одновременному действию фото- и термохимических факторов. Знак термодиффузионной постоянной в растворах таков, что положительно заряженные ионы металла перемещаются, как правило, из менее нагретой области в более нагретую. Что касается фотохимической составляющей процесса, то ее кинетика слабо связана с температурным фактором и в большей мере зависит от параметров лазерного излучения (мощность, длина волны) [67, 68].

В состав компонентов раствора для химического осаждения меди входят [69] растворимая соль металла, восстановитель, лиганд и регулятор pH.

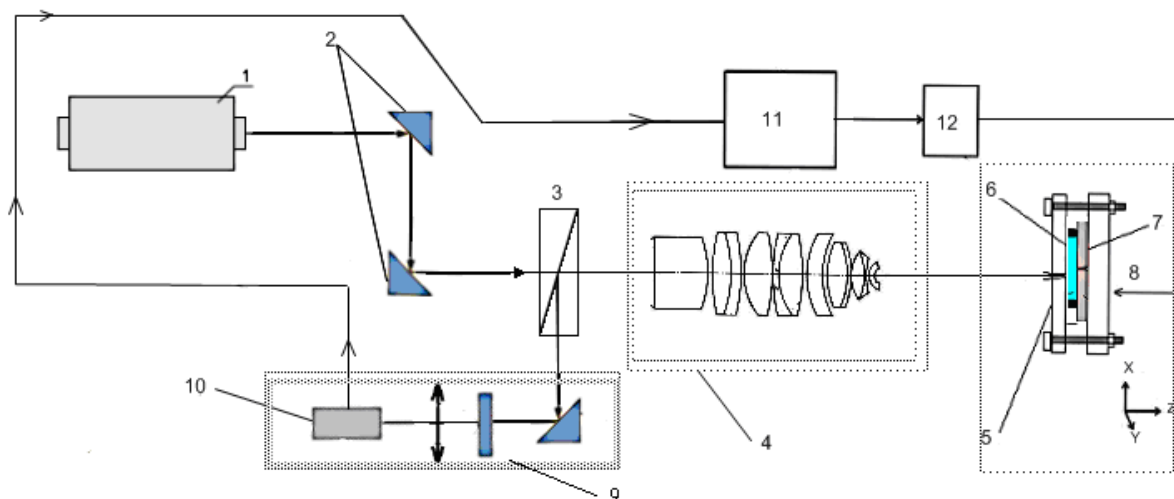


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для лазерно-индуцированного осаждения металлов из раствора (LCLD)
Fig. 3. Schematic of an experimental setup for laser-induced deposition of metals from solution (LCLD)

Применительно к лазерному осаждению изучено влияние анионного состава растворов на результат осаждения и показано [63], что анион не оказывает заметного влияния на скорость и результат осаждения. Лишь при использовании хлорид-иона образующиеся медные структуры имеют несколько более лучшую электрическую проводимость. В качестве восстановителя для меди в ранних работах традиционно использовался формальдегид, так как медь катализирует окисление формальдегида на своей поверхности. И для меди, и для иных металлов возможно использование других восстановителей, например гипофосфита или гидразина [70–72].

Методами LCLD могут быть осаждены на поверхности различных диэлектриков медь [70–72], серебро [73], палладий, платина, никель, золото, хром, вольфрам, молибден. Наибольшее практическое значение имеет осаждение меди и, в меньшей степени, никеля в силу их широкого применения в качестве проводящих и антикоррозионных материалов в микроэлектронике [69]. Известны работы по соосаждению наночастиц, состоящих из сплавов золота и платины, с помощью фемтосекундного лазера, а также по осаждению гетерометаллических структур Cu-Cr [74]. Однако перечень соосажденных гетерометаллических структур пока невелик.

Установка для лазерно-индуцированного осаждения изображена на рис. 3.

В соответствии со схемой, луч твердотельного лазера (1) попадает в систему коллимирующих зеркал (2), затем в светоделительный куб (3). Далее он попадает через прозрачное кварцевое стекло рабочей кюветы (5) и рабочий раствор (6) на диэлектрическую подложку (7), где фокусируется в пятно 5–10 мкм в диаметре с помощью 8-кратного объектива (4) на поверхности раздела диэлектрик-раствор. Отражаемый от подложки (7) свет проходит в обратном порядке через раствор, кварцевую стенку кюветы, объектив. На светоделительном кубе он делится таким образом, что часть излучения через систему фокусировки (9) попадает на web-камеру (10), используемую для наблюдения на экране монитора процесса осаждения металла *in situ* и процесса фокусировки исходного луча на подложке. Диэлектрик и раствор электролита помещены на моторизованную подвижку (8), управляемую контроллером (12). Для подачи управляющих команд с ПК (11) используется программное обеспечение Standa Ltd.

Геометрия облучения «со стороны подложки» с вертикальным размещением образца позволяет минимизировать негативное влияние газовых пузырей, образующихся при вскипании раствора, на фокусировку лазерного луча и облегчить их отрыв от поверхности диэлектрика. Для проведения процесса лазерного осаждения в микрокювету объемом около 0,5 мл помещается подложка (оксидное стекло, стеклокерамика Ситалл-СТ-50, керамика Поликор ВК-100, стеклотекстолит СТЭФ-1 или иные диэлектрики). Подложка закрепляется строго перпендикулярно направлению лазерного луча для удержания границы раздела диэлектрик-раствор в плоскости фокусировки лазера.

Ячейка для осаждения меди на подложку из кварцевого стекла (рис. 4) представляет собой две плоскопараллельные пластины (1), разделенные силиконовой прокладкой (3). Между пластинами помещается диэлектрическая подложка (5) (покровное стекло для оптической микроскопии). Силиконовая прокладка ограничивает объем, в который поме-

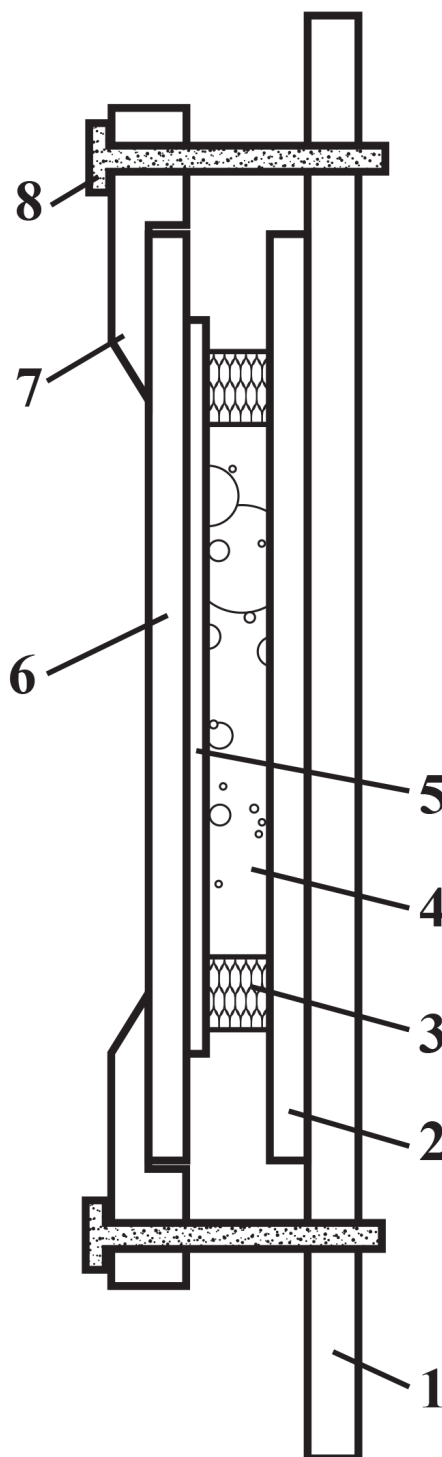


Рис. 4. Схематическое изображение ячейки для лазерного осаждения
Fig. 4. Schematic representation of a laser deposition cell

щается раствор (4), а также светофильтры (2 и 6). Числами 7 и 8 отмечены крепежные детали. Раствор для осаждения металла вводится в ячейку при помощи медицинского шприца с длинной иглой, что позволяет избежать попадания раствора в область между светофильтром и подложкой. Объем раствора, вводимого в ячейку для одного измерения, со-

ставляет около 0,5 миллилитра. Результаты осаждения проиллюстрированы на рис. 5.

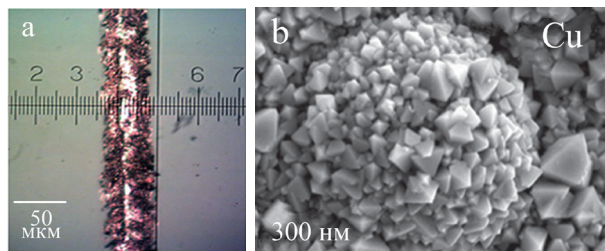


Рис. 5. Оптическая (а) и электронно-микроскопическая (б) фотографии медного осадка, полученного методом LCLD
Fig. 5. Optical (a) and electron microscopic (b) photographs of a copper deposit obtained by the LCLD method

Образование гетерогенных наноструктур, обладающих протяженными областями межфазного взаимодействия, является причиной высокой сенсорной активности лазерных микротрекков. Опишем модель, объясняющую этот эффект.

В зоне контакта двух фаз α и β работа выхода электрона измеряется разностью потенциалов между уровнем Ферми и потенциалом электрона в вакууме W . Пусть в α -фазе она меньше, чем в β -фазе ($A_1 < A_2$). Это означает, что сродство к электрону (или кислотность) у первой фазы меньше. Поэтому при приведении в соприкосновение двух фаз между ними происходит обмен зарядами, и α -фаза заряжается положительно, а β -фаза заряжается отрицательно. В результате энергии выхода электрона из обеих фаз выравниваются (они становятся единой термодинамической системой с общей энергией Ферми), а на границе раздела фаз формируется двойной электрический слой. При этом для β -фазы, получившей избыточный отрицательный заряд, работа выхода электрона уменьшается (рис. 6). В том месте, где граница раздела фаз выходит на поверхность подложки, формируются расположенные близко друг к другу отрицательный и положительный заряды. Двойные центры, образованные близко расположенными кислотным и основным центрами, являются каталитически активными.

Пространственный заряд меняет поверхностные потенциалы на границе двух фаз, что приводит к возникновению гальванической пары

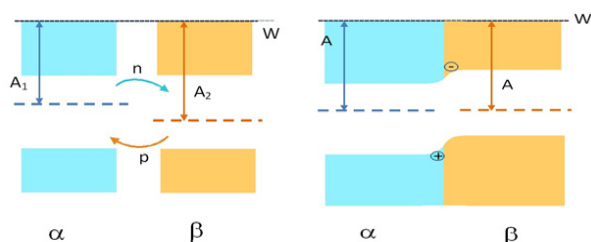
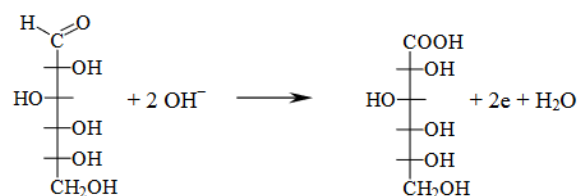


Рис. 6. Зонная структура межфазного контакта
Fig. 6. Zone structure of interphase contact

«Металл1» (+) | раствор глюкозы | «Металл2» (-),

разность потенциалов на которой может достигать величины 0,6 В. Этого достаточно, например, для протекания электрокаталитической реакции окисления глюкозы до глюконовой кислоты [75].



При непосредственном контакте между твердым катализатором и компонентами раствора траектория электронов реагирующих молекул меняется вследствие взаимодействия с электрическим полем катализатора [76]. Благодаря этому компоненты реакции получают способность легче вступать во взаимодействие. В результате за счет изменения энергии и смещения силовых полей происходит образование метастабильных систем, являющихся продуктом взаимодействия катализатора с активированными молекулами. Межфазная граница также может характеризоваться взаимопроникновением атомов контактирующих фаз, образуя нанослой, в котором реализуются механизмы нанокатализа.

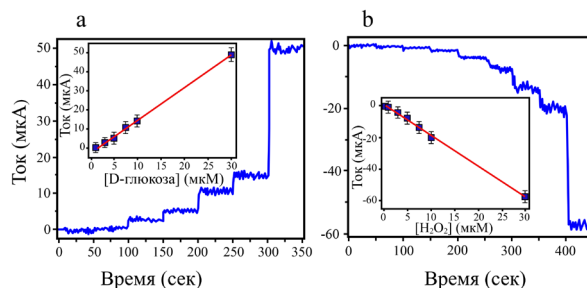


Рис. 7. Амперометрический отклик медь-кобальтового микротрека LCLD на содержание перекиси водорода и глюкозы в водных растворах

Fig. 7. Amperometric response of a copper-cobalt LCLD microtrack to the content of hydrogen peroxide and glucose in aqueous solutions

Рис. 7 иллюстрирует типичный амперометрический отклик гетерогенно наноструктурированного медно-кобальтового электрода на последовательные добавления перекиси водорода при постоянном потенциале 900 мВ и D-глюкозы при потенциале 200 мВ соответственно. Видно, что по мере увеличения концентрации обоих аналитов в фоновом растворе также происходит увеличение отклика по току. Кроме того, на рис. 7 представлены линейные зависимости измеренного фарадеевского тока от концентрации аналита. Предел обнаружения, полученный для медно-кобальтового электрода, рассчитывали согласно уравнению:

$$\text{LOD} = 3S/b,$$

где S – стандартное отклонение сигнала, b – наклон калибровочной кривой.

Рассчитанный LOD составляет 0,2 мкМ, а максимальная чувствительность – 1941 мкА мМ⁻¹ см² ($R_2 = 0,991$) по отношению к обнаружению перекиси водорода. С другой стороны, оценочный предел обнаружения D-глюкозы составляет 2,2 мкМ, а максимальная чувствительность – 1711 мкА мМ⁻¹ см² ($R_2 = 0,999$). Низкий предел обнаружения в отношении ис-

следованных анализом, обнаруженный медными структурами, легированными кобальтом, можно объяснить большой удельной площадью поверхности синтезируемого материала. Кроме того, хорошая чувствительность медно-кобальтового электрода может быть объяснена электрокаталитическим взаимодействием меди и кобальта.

Сопоставляя результаты исследований влияния добавок хлоридов металлов в раствор для LCLD на свойства LCLD осадков с бинарными диаграммами состояния металлических систем [77] (рис. 8), можно предположить, что высокий уровень сенсорных характеристик осадков медь-кобальт и медь-серебро связаны с тем [78], что эв-

тектические системы обладают наибольшей неупорядоченностью. Это приводит к скачкообразному увеличению удельной поверхности осадка и связанным с этим увеличением отклика по току на вольтамперограммах осадка в щелочном растворе. Кроме того, происходит возникновение протяженных областей контактной разности потенциалов на границах раздела двух фаз, электрокаталитическая активность которых значительно выше по сравнению с гомогенными осадками. Необходимым условием сенсорной и каталитической активности эвтектической системы также является отсутствие протяженных областей твердых растворов, как это имеет место в эвтектической системе Cu-Fe.

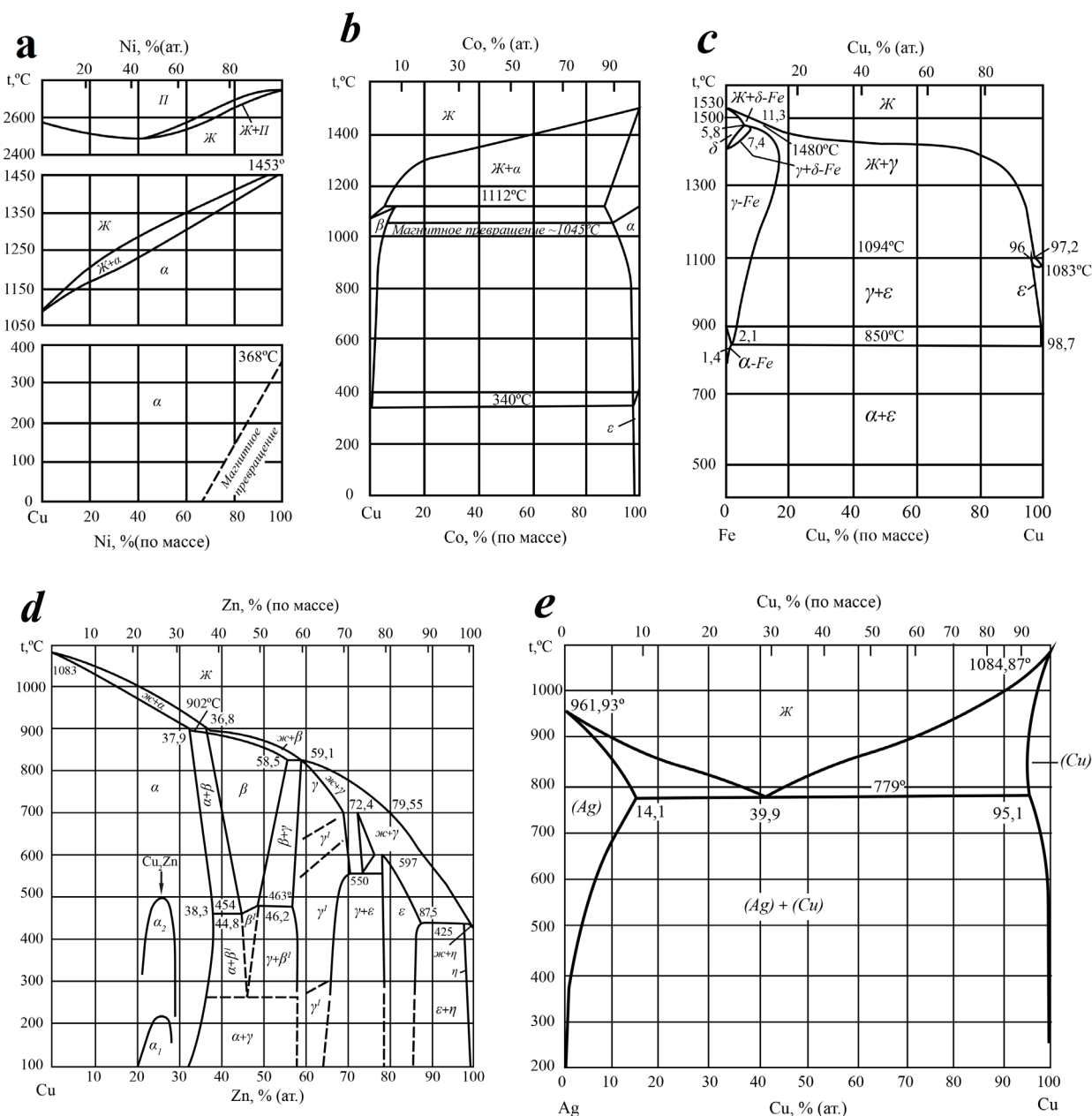


Рис. 8. Диаграммы состояния систем (a) Cu-Ni, (b) Cu-Co, (c) Cu-Fe, (d) Cu-Zn, (e) Cu-Ag
Fig. 8. Diagrams of state of systems (a) Cu-Ni, (b) Cu-Co, (c) Cu-Fe, (d) Cu-Zn, (e) Cu-Ag

Синергетический эффект лазерных композитов системы Cu-Co, Cu-Ag в реакциях органического катализа и электрокатализа можно проиллюстрировать сравнением с результатами работ-аналогов, выполненных химическими методами.

Чувствительность, линейный диапазон и LOD медно-кобальтового и медно-серебряного электрода

демонстрируют хорошие характеристики при сопоставлении с теми же параметрами аналогичных металлических, гетерометаллических, оксидных, нано- и микрокомпозитных электродов, известных на сегодняшний день (табл. 1–3). Одновременно с этим способ получения электродов имеет ряд дополнительных преимуществ перед аналогами.

Сравнение сенсорных свойств по отношению к глюкозе, полученных на медно-кобальтовом электроде, изготовленном методом LCLD и альтернативными методами

Табл. 1.

Comparison of sensory properties in relation to glucose obtained on a copper-cobalt electrode made by the LCLD method and alternative methods

Table 1.

Тип электрода	Метод измерений	Предел обнаружения (мкМ)	Чувствительность (мкА см ⁻² мМ ⁻¹)	Линейный диапазон
Cu+Co [79]	Амперометрия	2,2	1711	до 30 мкМ (R ² =0,999)
Cu+Ag [80]	Амперометрия	2,8	31000	до 10 мкМ
CuO-NRs [81]	Амперометрия	4	371	0,004–8 мМ (R ² =0,991)
Pd&CuO –Pd [82]	Амперометрия	4	666	до 3 мМ
Cu-CoNS ₅ /CHIT-RGO [83]	Амперометрия	10	1921	0,015–6,95 мМ
Ni ₃ N NS/Ti [84]	Амперометрия	0,06	7688	0,2 мкМ–1,5 мМ
Cu-CoNS ₅ [83]	Амперометрия	10	1171	0,015–1,21 мМ
Нанопористый PtCu сплав (NPC-Pt) [85]	Амперометрия	100	143	0,6–15 мМ (R ² =0,995)
Биметаллический PtCu модифицированный электрод (Pt ₇₅ Cu ₂₅) [86]	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия (DPVs)	2,5	135	при 545 мВ, до 2,0 мМ (R ² =0,990) при 10 мВ, 1,0 × 10 ⁻² –14 мМ (R ² =0,99)

Сравнение сенсорных свойств по отношению к пероксиду водорода медно-кобальтового электрода, изготовленного методом LCLD и другими методами

Табл. 2.

Comparison of sensory properties with respect to hydrogen peroxide, copper-cobalt electrode made by LCLD and other methods

Table 2.

Тип электрода	Метод измерений	Предел обнаружения (мкМ)	Чувствительность (мкА см ⁻² мМ ⁻¹)	Линейный диапазон
Cu+Co [79]	Амперометрия	0,2	1941	0,3–30 мкМ (R ² =0,991)
NM-PdCu [87]	Амперометрия	0,1	-	до 8,0 мМ (R ² =0,997)
Медные наночастицы, иммобилизованные пленкой f-MWCNT+CHIT с помощью GC электрода (Cu&f-MWCNT + CHIT/GCE) [88]	Амперометрия	-	463	до 125 мкМ (R ² =0,998)
Co3O4 нанопроволока/восстановленный оксид графена [89]	Амперометрия	2,4	1140	15–675 мкМ
Cu-Co [90]	Амперометрия	0,75 ± 0,15	-	1,0–11,0 мМ

Сравнение сенсорных свойств по отношению к глюкозе медно-серебряного электрода, изготовленного методом последовательного осаждения LCLD и другими методами

Табл. 3.

Comparison of the glucose sensory properties of a copper-silver electrode made by LCLD sequential deposition and other methods

Table 3.

Тип электрода	Метод измерений	Предел обнаружения (мкМ)	Чувствительность (мкА см ⁻² мм ⁻¹)	Линейный диапазон
Cu+Ag (настоящая работа)	Амперометрия	0,32	54000	0,5–10 мкМ
CuO-NRs [91]	Амперометрия	4	371	0,004–8 мМ
GO-MnO ₂ -MWCNT [92]	Амперометрия	3	24,2	0,1–3,2 мМ
TiO ₂ NRA [93]	Амперометрия	3,2	201,5	0,01–0,20 мМ
Ni/Cu/CNTs [94]	Амперометрия	2	1836,5	0,02–4,5 мМ
Ni-куркумин модифицированный стеклоуглеродный электрод [95]	Хроноамперометрия	1	6,50-6,70 × 10 ³ М ⁻¹ с ⁻¹	1 мкМ–10 мМ
GC/Ni и GC/NiCu [96]	ЦВА (CV) и хроноамперометрия (CA)	1 мМ	1 × 10 ⁻⁵ см ⁻² с ⁻¹	1–9 мМ
поли(пирол-2-аминобензойная кислота) (PP2ABA) на платине [97]	Амперометрия	0,5 мМ	0,058	3–40 мМ
(MS) частицы, осажденные на (Pt-DENs) [98]	Амперометрия	4	отношение сигнал/шум (S/N) равно 3	0,02–10 мМ
Сверхдлинные Cu микродендриты (MDs) [99]	Амперометрия	1,4	(S/N=3)	1,4 мкМ–3,8 мМ
Амперометрический сенсор на основе графита, модифицированного функционализированным графеном [100]	Амперометрия	10	28,4	0,5×10 ⁻³ –7,5×10 ⁻³ М
RuO ₂ -PVC-Нафийон композит [101]	Хроноамперометрия	1 мМ	0,917×10 ⁻¹⁰ , 0,111×10 ⁻⁹ и 0,702×10 ⁻⁹ М см ⁻²	100 мкМ–100 мМ
Cu/Ni сплав[102]	Амперометрия	0,25 мМ м ⁻¹	216±3,262±2 и 354±6	
(NiO-SWCNTs) модифицированный стеклоуглеродный электрод (GCE) [103]	Вольтамперометрия	0,056	2,980	0,5–1,300 мкМ
NiO x /MnO x /GC бинарный катализатор [104]				
NiO x /MnO x /GC бинарный катализатор [104]	Амперометрия	20 мМ		
Ni(OH) ₂ /C нанокомпозит [105]	Амперометрия	1	1004,6	1 мкМ–15 мМ
Неупорядоченные (аморфные) NiO наноструктуры [106]	Амперометрия	0,7	1915	0,1–5,0 мМ
CuO иерархические наноструктуры [107]	Амперометрия	6,9 × 10 ⁻⁶ М м ⁻¹	1.71	4,5 × 10 ⁻⁵ –1,3 × 10 ⁻³ М м ⁻¹
Наночастицы меди в структуре стекла [108]	Амперометрия	2,47	145,521	0,01–0,2 мМ

ВЫВОДЫ

Обзор материалов современной микроэлектродной техники, построенных на принципах электрокатализа, показывает возможность применения в этой области методов лазерной абляции и лазерно-индуцированного осаждения металлов.

Преимущество лазерных методов перед традиционными химическими методами синтеза наноматериалов заключается в экономичности и экологической чистоте.

Экономичность методов обусловлена тем, что синтез идет в одну стадию, полностью автоматизирован, выход целевых продуктов реакции близок к 100%.

Экологичность связана с тем, что методы безотходны. При этом целевой продукт реакции (нанослоистый или нанодисперсный материал), исчерпавший свой ре-

сурс в качестве сенсора или катализатора, может быть полностью возвращен в повторный цикл производства. Для этого достаточно растворить, переплавить или спрессовать его. Выделяющиеся при реакции газовые фазы, в т. ч. водород и непредельные углеводороды, могут представлять самостоятельный интерес для промышленного органического синтеза [66, 109, 110].

Возможность получать уникальные наноматериалы лазерными методами позволяет решать научно-технические задачи при разработке материалов микроскопических сенсоров для медицины, охраны труда и экологии, авиационной техники и микроэлектроники, непрерывно возобновляемых катализаторов для промышленности и энергетики. Дальнейшее развитие предложенных технологий приведет к созданию микроразмерного «электронного языка» для анализа сложных водно-органических смесей, в т. ч. человеческой крови, и повышению чувствительности и селективности экспресс-анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шец, А.К. Ионика твердого тела / А.К. Иванов, И.В. Мурин. – Санкт-Петербург: Издательство СПбГУ, 2010. – Т. 2. – 999 с.
2. Brown NJ, García-Trenco A, Weiner J, et al. From organometallic zinc and copper complexes to highly active colloidal catalysts for the conversion of CO₂ to methanol. *ACS Catalysis*. 2015; 5 (5): 2895-2902.
3. Sun X, Du F. Synthesis under mild conditions and high catalytic property of bimetal Ni –Cu/SiO₂ hollow spheres. *RSC Advances*. 2015; 124: 102436.
4. Clark LC Jr, Lyons C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1962; 102: 29-45.
5. Updike SJ, Hicks GP. The enzyme electrode. *Nature*. 1967; 214: 986-8.
6. Warsinke A. Biosensors for food analysis. In: Scheller FW, Schubert F, Fedrowitz J, editors. *Frontiers in biosensorics II. Practical applications*. Basel: Birkhauser Verlag; 1997; 121-39.
7. Pfeiffer D. Commercial biosensors for medical application. In: Scheller FW, Schubert F, Fedrowitz J, editors. *Frontiers in biosensorics II. Practical applications*. Basel: Birkhauser Verlag; 1997; 49-60.
8. Mizutani F, Yamanaka T, Tanabe Y, et al. An enzyme electrode for L-lactate with chemically amplified electrode. *Analytica Chimica Acta*. 1985; 177: 153-66.
9. Bardeletti G, Sechaud F, Coulet PR. A reliable L-lactate electrode with a new membrane for enzyme immobilization for amperometric assay of lactate. *Analytica Chimica Acta*. 1985; 187: 47-54.
10. Matsumoto K, Seijo H, Karube I, Suzuki S. Amperometric determination of choline with use of immobilized choline oxidase. *Biotechnology and Bioengineering*. 1980; 22: 1071-86.
11. Miyamoto S, Murakami T, Saito A, et al. Development of an amperometric alcohol sensor based on immobilized alcohol-dehydrogenase and entrapped NAD⁺. *Biosensors and Bioelectronics*. 1991; 6: 563-7.
12. Blaedel WJ, Engstrom RC. Reagentless enzyme electrode for ethanol, lactate, and malate. *Analytical Chemistry*. 1980; 52: 1691-7.
13. Bartlett PN, Whitaker RG. Strategies for the development of amperometric enzyme electrodes. *Biosensors*. 1987; 88 (3): 359-79.
14. Jaraba P, Agui L, Yanez-Sedeno P, et al. NADH amperometric sensor based on poly(3-methylthiophene)-coated cylindrical carbon fiber microelectrodes: application to the enzymatic determination of L-lactate. *Electrochimica Acta*. 1997; 43: 3555-65.
15. Albery WJ, Bartlett PN, Cass AEG. Amperometric enzyme electrodes. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 1987; 316: 107-19.
16. Abad JM, Gass M, Bleloch A, et al. Direct electron transfer to a metalloenzyme redox center coordinated to a monolayer-protected cluster. *Journal of the American Chemical Society*. 2009; 131: 10229-36.
17. Barton S, Gallaway J, Atanassov P. Enzymatic Biofuel Cells for Implantable and Microscale Devices. *Chemical Reviews*. 2004; 104 (10): 4867-86.
18. Cooney M, Svoboda V, Lau C, et al. Enzyme catalysed biofuel cells. *Energy and Environmental Science*. 2008; 1: 320-37.
19. Davis F, Higson S. Biofuel Cells - Recent Advances and Applications. *Biosensors and Bioelectronics*. 2007; 22 (7): 1224-35.
20. Wang P. Electrochemical glucose biosensors. *Chemical Reviews*. 2008; 108 (2): 57-67.

21. Saei AA, Najafi-Marandi P, Abhari A. Electrochemical biosensors for glucose based on metal nanoparticles. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*. 2013; 42: 216-27.
22. Chen W, Cai S, Ren QQ, et al. Recent Advances in Electrochemical Sensing for Hydrogen Peroxide. *Analyst*. 2012; 137: 49-58.
23. Zheng M, Li P, Yang C, et al. Ferric ion immobilized on three-dimensional nanoporous gold films modified with self-assembled monolayers for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Analyst*. 2012; 137: 1182-9.
24. Zhang Q, Ren Q, Miao Y, et al. One-step synthesis of graphene/polyallylamine –Au nanocomposites and their electrocatalysis toward oxygen reduction. *Talanta*. 2012; 89: 391-5.
25. Kurniawan F, Tsakova V, Mirsky VM. Gold Nanoparticles in Nonenzymatic Electrochemical Detection of Sugars. *Electroanalysis*. 2006; 18 (19-20): 1937-42.
26. Wendeln C, Heile A, Arlinghaus HF, et al. Carbohydrate Microarrays by Microcontact Printing. *Langmuir*. 2010; 26 (7): 4933-40.
27. Qiu R, Cha HG, Noh HB, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009; 113 (36): 15891-6.
28. Zhanga Y, Sub L, Manuzzi D, et al. *Biosensors and Bioelectronics*. 2012; 31 (1): 426-32.
29. Niu X, Lan M, Zhao H, et al. Highly Sensitive and Selective Nonenzymatic Detection of Glucose Using Three-Dimensional Porous Nickel Nanostructures. *Analytical Chemistry*. 2013; 85 (7): 3561-9.
30. Chen K-J, Pillai KC, Rick J, et al. Bimetallic PtM (M = Pd, Ir) nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotube enzyme-free, mediator-less amperometric sensor for H₂O₂. *Biosensors and Bioelectronics*. 2012; 33 (1): 120-7.
31. Niu X, Li Y, Tang J, et al. Electrochemical sensing interfaces with tunable porosity for nonenzymatic glucose detection: A Cu foam case. *Biosensors and Bioelectronics*. 2014; 51: 22-28.
32. Guo C, Wang Y, Zhao Y, et al. Non-enzymatic glucose sensor based on three dimensional nickel oxide for enhanced sensitivity. *Analytical Methods*. 2013; 5 (7): 1644-7.
33. Kung CW, Lin CY, Lai YH, et al. Cobalt oxide acicular nanorods with high sensitivity for the non-enzymatic detection of glucose. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011; 27 (1): 125-31.
34. Zenkina OV, editor. *Nanomaterials Design for Sensing Applications*. Amsterdam: Elsevier; 2019.
35. Bäuerle P, Dieter W. *Laser Processing and Chemistry*. Berlin: Springer; 2011.
36. Stafe M. *Pulsed Laser Ablation of Solids*. Berlin: Springer-Verlag; 2014.
37. Zafiropulos V. *Laser Ablation in Cleaning of Artworks*. London: World Scientific; 2002.
38. Kuech T. *Handbook of Crystal Growth Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques*. Amsterdam: Elsevier; 2014; 3.
39. Harilal SS, Miloshevsky GV, Diwakar PK, et al. Influence of spot size on extreme ultraviolet efficiency of laser-produced Sn plasmas. *Journal of Applied Physics*. 2009; 95: 221501.
40. Zeng X, Mao X, Mao SS, et al. Laser-induced shockwave propagation from ablation in a cavity. *Applied physics letters*. 2006; 88 (6): 061502.
41. Wei W, Wua J, Li X, Jia Sh, Qi A. Study of nanosecond laser-produced plasmas in atmosphere by spatially resolved optical emission spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 2013; 114: 113304.
42. Song KH, Xu X. Explosive phase transformation in excimer laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* Vs. 1998; 111-6, 127-9.
43. Zhang X, Chu SS, Ho JR, et al. Excimer laser ablation of thin gold films on a quartz crystal microbalance at various argon background pressures. *Appl. Phys. A*. 1997; 64: 545-52.
44. Porneala C, Willis DA. Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminum. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 89: 211121.
45. Yoo JH, Jeong SH, Mao XL. Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon. *Ibid.* 2000; 76: 783-5.
46. Yoo JH, Jeong SH, Greif R, et al. Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon. *J. Appl. Phys.* 2000; 88: 1638-49.
47. Tull BR, Carey JE, Sheehy MA, et al. Formation of silicon nanoparticles and web-like aggregates by femtosecond laser ablation in a background gas. *Appl. Phys. A*. 2006; 83: 341-6.
48. Козлов, Б.Н. Масс-спектрометрический анализ кластеров, образующихся при лазерном распылении образца / Б.Н. Козлов, Б.А. Мамырин // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69. – № 9. – С. 81–84.
49. Webb RL, Dickinson JT, Exarhos GJ. Characterization of particulates accompanying laser ablation of NaNO₃. *Appl. Spectrosc.* 1997; 51: 707-17.
50. Heitz J, Dickinson JT. Characterization of particulates accompanying laser ablation of pressed polytetrafluorethylene (PTFE) targets. *Appl. Phys. A*. 1999; 68: 515-23.
51. Mizuseki H, Jin Y, Kawazoe Y, et al. Cluster growth processes by direct simulation Monte Carlo method. *Ibid.* 2001; 73: 731-5.
52. Kuwata M, Luk'yanchuk B, Yabe T. Nanocluster's formation within the vapor plume, produced by ns-laser ablation: effects of the initial density and pressure distributions. *Proc. SPIE*. 2000; 4065: 441-51.
53. Schittenhelm H, Berger P, Hügel H. Modeling of the expansion of laser evaporated matter in argon, helium and nitrogen and the condensation of clusters. *Appl. Surf. Sci.* 1998; 127-9, 134-41.

54. Kelly R, Miotello A. Does normal boiling exist due to laser-pulse or ion bombardment? *J. Appl. Phys.* 2000; 87: 3177-9.
55. Bulgakova NM, Bulgakov AV. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion. *Appl. Phys. A.* 2001; 73: 199-208.
56. Burakov IM, Meshcheryakov YP, Stoian R, et al. Theoretical models and qualitative interpretations of fs laser material processing. *J. Laser Micro/Nanoeng.* 2007; 2: 76-86.
57. Brailovsky AB, Gaponov SV, Luchin VI. Mechanisms of melt droplets and solidparticle ejection from a target surface by pulsed laser action. *Appl. Phys. A.* 1995; 61: 81-6.
58. Hare DE, Franken J, Dlott DD. Coherent Raman measurements of polymer thin-film pressure and temperature during picosecond laser ablation. *J. Appl. Phys.* 1995; 77: 5950-60.
59. Vogel A, Venugopalan V. Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues. *Chem. Rev.* 2003; 103: 577-644.
60. Zhigilei LV, Garrison BJ. Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration. *Appl. Phys. A.* 1999; 69: 75-80.
61. Zhigilei LV, Kodali PBS, Garrison BJ. On the threshold behavior in the laser ablation of organic solids. *Chemical Physics Letters*, 1997; 276 (3-4): 269-73.
62. Kochemirovsky VA, Fateev SA, Logunov LS, Tumkin II, Safonov SV. Laser-induced copper deposition with weak reducing agent. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014; 9: 644-58.
63. Тверьянович, Ю.С. Лазерно-индуцированное осаждение золота и меди из растворов / Ю.С. Тверьянович, В.А. Кочемировский, А.А. Маньшина [и др.] – Санкт-Петербург: ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2010. – 132 с.
64. Kordás P, Békési J, Vajtai R, et al. Laser-assisted metal deposition from liquid-phase precursors on polymer. *Applied Surface Science.* 2001; 172: 178-89.
65. Smikhovskaia AB, Kochemirovskaya SV, Novomlinskii MO, et al. Laser-induced continuous generation of Ni nanoparticles for organic synthesis. *Russian Chemical Bulletin.* 2019; 68 (11): 2020-7.
66. Tver'yanovich YS, Kuzmin AG, Menchikov LG, et al. Composition of the gas phase formed upon laser-induced copper deposition from solutions. *Mendeleev Communications.* 2011; 21: 34-5.
67. Kordás K, Leppävuori S, Békési J, et al. Nickel deposition on porous silicon utilizing lasers. *Applied Surface Science.* 2002; 186(1-4): 232-6.
68. Карлов, Н.В. Лазерная термохимия / Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко, Б.С. Лукьянчук. – Москва: Наука, 1992. – 296 с.
69. Kochemirovsky VA, Menchikov LG, Safonov SV, et al. Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces. *Russian Chemical Reviews.* 2011; 80: 869-82.
70. Шалаускас, М.И. Металлизация пластмасс / М.И. Шалаускас. – Москва: Знание, 1983. – 64 с.
71. Петрова, Т.П. Химические покрытия / Т.П. Петрова // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 11. – С. 57–62.
72. Свиридов, В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов [и др.] – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
73. Yokoyama H, Kishida S, Washio K. Laser induced metal deposition from organometallic solution. *Appl. Phys. Lett.* 1984; 44: 755.
74. Маньшина, А.А. Лазерно-индуцированный синтез металлических и гибридных металл/углеродных наноматериалов: специальность 02.00.21 – химия твердого тела: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / А.А. Маньшина; ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». – Санкт-Петербург, 2016. – 336 с.
75. Toghiani KE, Compton RG. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation. *International Journal of Electrochemical Science.* 2010; 5: 1246-1301.
76. Liu W, Zhang H, Yang B, et al. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on vertical NiO nanosheets supported on the graphite sheet. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2015; 749 (15): 62-7.
77. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин [и др.] – Москва: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
78. Биронт, С. Материаловедение / С. Биронт, Т.А. Орелкина, Т.Н. Дроздова [и др.] – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 454 с.
79. Smikhovskaia AV, Panov MS, Tumkin II, et al. In situ laser-induced codeposition of copper and different metals for fabrication of microcomposite sensor-active materials. *Analytica Chimica Acta.* 2018; 1044: 138-46.
80. Smikhovskaia AV, Novomlinsky MO, Fogel AA, et al. Laser method of microscopic sensor synthesis for liquid and gas analysis using glucose and H₂S as an example. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2019; 23: 3173-85.
81. Lin LY, Karakocak BB, Kavadiya S, et al. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on Cu/Cu₂O/CuO ternary composite hollow spheres prepared in a furnace aerosol reactor. *Sensors and Actuators, B, Chemistry.* 2018; 259: 745-52.
82. Wang X, Ge C, Chen K, et al. An ultrasensitive non-enzymatic glucose sensors based on controlled petal-like CuO nanostructure. *Electrochimica Acta.* 2018; 259: 225-32.
83. Wang L, Zheng Y, Lu X, et al. Dendritic copper-cobalt nanostructures/reduced graphene oxide-chitosan modified glassy carbon electrode for glucose sensing. *Sensors and Actuators, B, Chemistry.* 2014; 195: 1-7.

84. Xie F, Liu T, Xie L, et al. Metallic nickel nitride nanosheet: an efficient catalyst electrode for sensitive and selective non-enzymatic glucose sensing. *Sensors and Actuators, B, Chemistry*. 2018; 255: 2794-9.
85. Xu C, Liu Y, Su F, et al. Nanoporous PtAg and PtCu alloys with hollow ligaments for enhanced electrocatalysis and glucose biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*. 2011; 27: 160-6.
86. Cao X, Wang N, Jia S, et al. Detection of glucose based on bimetallic PtCu nanochains modified electrodes. *Analytical Chemistry*, V. 85, 5040-5046 (2013).
87. Uzunoglu A, Scherbarth AD, Stanciu LA. Bimetallic PdCu/SPCE nonenzymatic hydrogen peroxide sensors. *Sensors and Actuators, B, Chemistry*. 2015; 220: 968-76.
88. Wang Z, Cao X, Liu D, et al. Copper nitride nanowires array: an efficient dual-functional catalyst electrode for sensitive and selective non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide sensing. *Chemistry – A European Journal*. 2017; 23: 4986-89.
89. Kong L, Ren Z, Zheng N, et al. Interconnected 1D Co₃O₄ nanowires on reduced graphene oxide for enzymeless H₂O₂ detection. *Nano Researc*. 2015; 8: 469-80.
90. Xie F, Cao X, Qu F, et al. Cobalt nitride nanowire array as an efficient electrochemical sensor for glucose and H₂O₂ detection. *Sensor. Actuator. B Chem*. 2018; 255: 1254-61.
91. Wang X, Hu C, Liu H, et al. Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing. *Sensors and Actuators, B, Chemical*. 2010; 144: 220-5.
92. Vesali-Naseh M, Khodadadi AA, Mortazavi Y, et al. H₂O₂/air plasma-functionalized carbon nanotubes decorated with MnO₂ for glucose Sensing. *RSC Advances*. 2016; 6: 31807-15.
93. He L, Liu Q, Zhang S, et al. High sensitivity of TiO₂ nanorod array electrode for photoelectrochemical glucose sensor and its photo fuel cell application. *Electrochemistry Communications*. 2018; 94: 18-22.
94. Ammara S, Shamaila S, Zafar N, et al. Nonenzymatic glucose sensor with high performance electrodeposited nickel/copper/carbon nanotubes nanocomposite electrode. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018; 120: 12-9.
95. Yousef Elahi M, Heli H, Bathaie SZ. Electrocatalytic oxidation of glucose at Ni-curcumin modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2007; 11: 273-82.
96. Jafarian M, Forouzandeh F, Danaee I. Electrocatalytic oxidation of glucose on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009; 13 (8): 1171-9.
97. Berkkan A, Seçkin AI, Pekmez K, et al. Amperometric enzyme electrode for glucose determination based on poly (pyrrole-2-aminobenzoic acid). *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010; 14 (6): 975-80.
98. Han X, Zhu Y, Yang X, et al. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles on mesoporous silica for glucose detection. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011; 15 (3): 511-7.
99. Chen D-J, Lu Y-H, Wang A-J, et al. Facile synthesis of ultra-long Cu microdendrites for the electrochemical detection of glucose. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012; 16 (4): 1313-21.
100. Mallesha M, Manjunatha R, Suresh GS, et al. Direct electrochemical non-enzymatic assay of glucose using functionalized graphene. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012; 16 (8): 2675-81.
101. Narayanan JS, Anjalidevi C, Dharuman V. Nonenzymatic glucose sensing at ruthenium dioxide-poly (vinyl chloride)-Nafion composite electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013; 17 (4): 937-47.
102. Wolfart, F, Maciel A, Nagata N, et al. Electrocatalytical properties presented by Cu/Ni alloy modified electrodes toward the oxidation of glucose. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013; 17 (5): 1333-8.
103. Yi W, Yang D, Chen H, et al. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on nickel oxide-carbon nanotube hybrid nanobelts. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014; 18 (4): 899-908.
104. El-Refaei SM, Saleh MM, Awad MI. Tolerance of glucose electrocatalytic oxidation on NiO x/MnO x/GC electrode to poisoning by halides. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2014; 18 (1): 5-12.
105. Wang L, Tang Y, Wang L, et al. Fast conversion of redox couple on Ni(OH)₂/C nanocomposite electrode for high-performance nonenzymatic glucose sensor. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015; 19 (3): 851-60.
106. Soomro RA, Ibupoto ZH, Sirajuddina Abro MI, et al. Controlled synthesis and electrochemical application of skein-shaped NiO nanostructures. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015; 19 (3): 913-22.
107. Medeiros NG, Ribas VC, Lavayen V, et al. Synthesis of flower-like cuo hierarchical nanostructures as an electrochemical platform for glucose sensing. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2016; 20 (9): 2419-26.
108. Yadav HM, Lee J-J. One-pot synthesis of copper nanoparticles on glass: applications for non-enzymatic glucose detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019; 23 (2): 503-12.
109. Gordeychuk D, Kochemirovsky V, Sorokoumov V, et al. Copper particles generated during in situ laser-induced synthesis exhibit catalytic activity towards formation of gas phase. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. 2017; 12 (2): 57-61.
110. Gordeychuk DI, Sorokoumov VN, Mikhaylov VN, et al. Copper-based nanocatalysts produced via laser-induced ex situ generation for homo- and cross-coupling reactions. *Chemical Engineering Science*. 2020; 227: 115940.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Светлана Валерьевна Кочемировская, канд. хим. наук, ассистент кафедры прикладной химии Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: svetlanav.fokina@gmail.com

Максим Олегович Новомлинский, магистрант Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: ooc41hmo@mail.ru

Алена Александровна Фогель, канд. техн. наук, инженер-исследователь малого инновационного предприятия «Нелокальные плазменные технологии», Санкт-Петербург, Россия; e-mail: alena.fogel22@gmail.com

Владимир Алексеевич Кочемировский, канд. хим. наук, доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: vako4@yandex.ru

ADDITIONAL INFORMATION ABOUT AUTHORS

Svetlana V. Kochemirovskaya, Ph.D. in Chemistry, Assistant at the Department of Applied Chemistry, Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia; e-mail: svetlanav.fokina@gmail.com

Maxim O. Novomlinsky, Master's student, Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia; e-mail: ooc41hmo@mail.ru

Alena A. Fogel, Ph.D. in Technical Sciences, Research Engineer of the "Nonlocal Plasma Technologies" LTD, Saint Petersburg, Russia; e-mail: alena.fogel22@gmail.com

Vladimir A. Kochemirovsky, Ph.D. in Chemistry, Associate Professor, Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia; e-mail: vako4@yandex.ru

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Laser synthesis of nanomaterials to develop a new family of electrochemical microbiosensors

©2020. S.V. Kochemirovskaya¹, M.O. Novomlinsky¹, A.A. Fogel², S.V. Kochemirovsky^{1*}

¹ Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

² "Non-localized plasma technologies" LTD, Saint Petersburg,

* e-mail: lasergroupspb@gmail.com

Received August 03, 2020;

Revised September 09, 2020;

Accepted September 11, 2020

A brief review of modern methods for creating materials for enzymeless microbiosensors intended for express analysis of the content of components of biological fluids, including human blood, has been made. New directions of the synthesis of such materials have been described: laser ablation (PLD) and laser-induced deposition (LCLD). The comparison of laser methods for the synthesis of materials of non-enzymatic microbiosensors with the known methods for creating nanostructured materials has been carried out. Using bimetallic LCLD microtracks as an example, the mechanism of enhancing the electrochemical response of the sensor to the content of glucose and hydrogen peroxide in complex organic and biological mixtures has been shown. It is associated with the creation of nano- and microstructured materials with a highly developed surface, on which there are extended boundaries of the interphase contact zones. This creates numerous activated acid-base centers. They facilitate the transfer of charge from the oxidizing agent to the reducing agent in the solution in contact with the sensor surface. A comparison of the sensory properties of microcomposite bimetallic deposits synthesized by the laser method and their analogs synthesized by traditional methods has been carried out. The advantages of laser methods for the synthesis of microcomposite sensor-active materials are discussed: the miniature size of the sensors, the possibility of using inexpensive metals instead of precious ones, the environmental friendliness of the methods, and the absence of the need to pre-activate the surface.

KEYWORDS: laser synthesis; laser-induced deposition; laser ablation; enzyme-free biosensors; microbiosensors; nanocomposite materials; microelectronics; scientific and technical problems in medicine; ecology