

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ

CHEMICAL SENSORS

PACS: 78.60.-b, 82.45.-h, 61.46.+w

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333194>

ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНІ СЕНСОРИ: ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ ТА АНАЛІТИЧНІ МОЖЛИВОСТІ. ОГЛЯД

Д. Ю. Мартинов^{1,2}, <https://orcid.org/0009-0009-0330-5321>

Є. В. Шлейн^{3,4}, <https://orcid.org/0009-0004-7463-8901>

Д. В. Сніжко¹, <https://orcid.org/0000-0002-5239-5695>

Я. М. Гнілицький^{5,6}, <https://orcid.org/0000-0001-8718-1526>

І. І. Беспалова², <https://orcid.org/0000-0002-9923-7563>

М. І. Сліпченко^{2,3}, <https://orcid.org/0000-0002-4242-4800>

Ю. Т. Жолудов¹, <https://orcid.org/0000-0002-3143-5280>

¹ Харківський національний університет радіоелектроніки,
просп. Науки 14, Харків, 61166, Україна
e-mail: martynov.d.yu@gmail.com, dmytro.snizhko@nure.ua, yuriy.zholudov@nure.ua

² Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України,
просп. Науки 60, Харків, 61072, Україна
e-mail: ganina@isma.kharkiv.ua, naukovets.big@gmail.com,

³ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова 26, Харків, 61002, Україна
e-mail: schlein.elena@gmail.com

⁴ Ганноверський університет Лейбніца, Велфенгартен 1, Ганновер, 30167, Німеччина

⁵ LLC Novinanolab, вул. Пастернака 5, Львів, 79015, Україна
e-mail: iaroslav.gnilitskyi@novinano.com

⁶ Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери 12, Львів, 79013, Україна

Анотація. В статті представлено комплексний огляд сучасних досліджень та технологічних підходів у розробці електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) сенсорів, що ґрунтується на даних з літератури та результатах власних досліджень. Аналізуються основні принципи роботи даних пристроїв, конструктивні особливості електродних систем, методи модифікації їхніх поверхонь із застосуванням наноматеріалів та композитів, а також різноманітні технології нанесення активних шарів. Окреслено взаємозв'язок між структурою сенсора та його аналітичною ефективністю, зокрема підвищення чутливості та селективності, що має ключове значення для використання у біомедицині, екологічному моніторингу та промисловій аналітиці. Стаття також містить порівняльний аналіз сучасних методик генерації ЕХЛ сигналу та пропонує перспективні напрямки подальших досліджень з інтеграції інноваційних матеріалів і технологій для оптимі-

зації роботи сенсорних систем. Представлена робота спрямована на систематизацію наявних знань у галузі і визначення основних викликів, що стоять на шляху розширення застосувань ЕХЛ сенсорів.

Ключові слова: електрохемілюмінесцентні сенсори, нанотехнології, біомедична діагностика, метод Ленгюмра-Блоджетт, лазерно-індуковані періодичні структури, перовскіти

Вступ

Упродовж останнього століття науково-технічний прогрес істотно трансформував суспільство, зумовивши появу нових напрямів досліджень і водночас породивши низку викликів. Розвиток експериментальних і теоретичних методів у фізиці, хімії та біології сприяв виявленню нових явищ і закономірностей, заклавши підґрунтя для подальшого технічного та прикладного поступу. Значні досягнення в молекулярній біології, геноміці та біомедичній інженерії поглибили розуміння структурно-функціональної організації біологічних систем, відкривши можливості для їх цілеспрямованої модифікації. Паралельно, удосконалення інструментальних методів аналітичної хімії розширило спектр детектованих сполук, знизило межі виявлення та підвищило точність кількісного аналізу. Це сприяло оптимізації контролю якості, розробці лікарських засобів і вдосконаленню діагностичних процедур. Ускладнення біомедичних завдань та інтенсифікація хімічного синтезу зумовлюють потребу в нових аналітичних підходах із підвищеними метрологічними характеристиками. У цьому контексті електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ) розглядається як перспективна технологія, що поєднує високу чутливість люмінесцентного аналізу з точністю та керованістю електрохімічних процесів [1]. Такий синтез забезпечує ефективне виявлення та кількісне визначення аналітів у складних матрицях, зокрема в біологічних і екологічних зразках. ЕХЛ-методи демонструють високу ефективність у медичній діагностиці, біосенсориці та екологічному моніторингу, де критичними є швидкість і достовірність аналітичних результатів [2]. Наступні розділи присвячено фізико-хімічним засадам ЕХЛ, механізмам її генерації та практичним аспектам застосування в аналітичній хімії, з акцентом на медичну діагностику та скринінг.

1. Електрогенерована хемілюмінесценція як метод аналізу

Електрогенерована хемілюмінесценція (ЕХЛ) — це люмінесцентний процес, ініційований електрохімічними реакціями, що приводять до утворення збуджених станів, які випромінюють фотони. На відміну від класичної хемілюмінесценції, ЕХЛ передбачає генерацію активних частинок безпосередньо на електродах, що забезпечує високу керованість і відтворюваність процесу [3, 4]. Завдяки цим властивостям метод набув широкого застосування в аналітичних технологіях [5], зокрема в біосенсориці [6] та діагностиці [7]. Біосенсори на основі ЕХЛ відзначаються надзвичайною чутливістю та здатністю виявляти аналіти в ультранизьких концентраціях, що зумовлено ефективною генерацією збуджених станів і можливістю посилення сигналу [8]. Важливою перевагою є можливість просторово-часового регулювання світлового сигналу через зміну електричного потенціалу, що актуально для задач з високою роздільною здатністю [9]. Крім того, деякі ЕХЛ-емітери регенеруються після випромінювання, дозволяючи повторні вимірювання та довготривалий моніторинг [10]. Методика універсальна: завдяки широкому вибору елементів розпізнавання можлива детекція різноманітних аналітів — від білків і нуклеїнових кислот до малих молекул [11]. Інтеграція ЕХЛ у мікрофлюїдні системи відкриває перспективи створення портативних, ефективних діагностичних пристроїв для використання безпосередньо в місцях надання медичної допомоги [12]. Попри переваги, ЕХЛ має і певні обмеження. Один із головних недоліків — вплив сореагентів, які можуть взаємодіяти з компонентами зразка, спричиняючи перешкоди й знижуючи точність аналізу, особливо в біологічних матрицях [13]. Крім того, стабільність сигналу може залежати від

стабільності іммобілізованих люмінофорів, змін електрохімічного середовища й характеристик поверхні електродів. Проектування ефективних ЕХЛ-систем є складним завданням, що вимагає ретельного вибору матеріалів, геометрії електродів і реагентів, що ускладнює стандартизацію [14]. Зовнішні фактори, як-от рН, температура та іонна сила, також впливають на інтенсивність люмінесценції, вимагаючи суворого контролю умов та точного калібрування [15].

1.1. Історія розвитку ЕХЛ-сенсорів та їхній аналітичний потенціал

Історія розвитку ЕХЛ охоплює понад століття досліджень, які пройшли шлях від випадкових лабораторних спостережень до становлення цієї технології як важливого інструмента аналітичної хімії, медичної діагностики та екологічного моніторингу [16]. Перші згадки про світловипромінювання під час електрохімічних процесів датуються початком ХХ століття [17], але лише в 1960-х роках розпочались систематичні дослідження механізмів явища [18]. Вагомий внесок зробили Д. Геркулес та А. Бард, які вивчали електрохімічну поведінку органічних сполук, зокрема поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) у неводних середовищах [19]. Вони встановили, що світло виникає внаслідок анігіляції електрогенерованих катіон- та аніон-радикалів, що формує збуджений стан молекули. Цей анігіляційний механізм став першим докладно описаним шляхом генерації ЕХЛ [3]. Для його реалізації потрібне чергування електродних потенціалів, утворення радикалів і їхня рекомбінація у дифузійному шарі, що супроводжується випромінюванням. Хоча цей підхід складно реалізувати у водних системах, він простий і не потребує додаткових реагентів [3, 6, 20]. Подальші дослідження були спрямовані на пошук нових люмінофорів, оптимізацію умов і вивчення механізмів для підвищення квантового виходу та стабільності сигналу. Ключовим етапом стало впровадження сореагентних механізмів, коли люмінофор взаємодіє з додатковим електрохімічно активним реагентом – сореагентом,

що *in situ* утворює сильні окисники або відновники. Це забезпечило ефективну ЕХЛ у водних розчинах, важливу для біомедичних застосувань [20]. У цьому механізмі люмінофор проходить електрохімічне окиснення чи відновлення з утворенням радикалів, які взаємодіють із жертвовою молекулою – сореагентом, ініціюючи збуджений стан люмінофора та випромінювання [3, 6, 20]. Найвідомішим прикладом є система $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ –трипропіламін (ТРА), де $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ окиснюється до $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, а ТРА – до TRA^+ . Їх взаємодія призводить до утворення збудженого $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$, який випромінює світло. Завдяки високій ефективності та вивченим властивостям ця система вважається «золотим стандартом» [21]. Окремий інтерес становить катодний механізм ЕХЛ, індукований гарячими електронами, які, генеруючись на катоді, збуджують люмінофор, викликаючи випромінювання. Цей підхід перспективний для біосенсорних застосувань, де критичними є стабільність електродів і сумісність із водним середовищем [22].

Аналітичний потенціал ЕХЛ швидко визнано завдяки високій чутливості, широкому динамічному діапазону, простоті апаратурного оформлення та можливості точного електрохімічного контролю [23]. Наприкінці 1980-х – на початку 1990-х років метод почали активно застосовувати для визначення органічних сполук і металів, здатних до ЕХЛ або взаємодії з люмінофорами й сореагентами. Важливим кроком стало впровадження ЕХЛ у біоаналітичні системи [6, 8, 11], що забезпечило ефективне виявлення біомолекул у складних матрицях завдяки високій селективності та чутливості [7]. Маркування антитіл і нуклеїнових кислот ЕХЛ-активними комплексами, зокрема на основі $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, дозволило створити високоефективні методи імуноаналізу та ДНК-детекції [9], що сприяло комерціалізації ЕХЛ-систем у клінічній діагностиці, фармацевтичному контролі та харчовому аналізі [24].

Останніми десятиліттями активно розвиваються ЕХЛ-сенсори та мініатюризовані прилади [25]. Поєднання високої чутливості, короткого часу відгуку й можливості інтеграції

у компактні системи робить ЕХЛ перспективною технологією для сенсорних платформ [26]. Розробляються сенсори для виявлення іонів металів, органічних забруднювачів, біомаркерів, патогенів і газів [27]. Подальші перспективи пов'язані з інтеграцією ЕХЛ у мікрофлюїдні системи та друковану електроніку, що веде до створення портативних пристроїв за концепцією «лабораторія на чипі» [28]. Такі системи дозволяють швидкий аналіз, мінімальне використання реагентів і застосування в точковій діагностиці чи моніторингу в реальному часі [29]. Розвиваються різні формати сенсорів: триелектродні системи, плівкові електроди (зокрема трафаретного друку [30]), а також мікро- та наноструктуровані електроди для локалізованого аналізу й мініатюризації. Удосконалення люмінофорів, сореагентів і матеріалів електродів розширює застосування ЕХЛ у хімічному аналізі, біосенсоріці та медичних технологіях. Сучасні дослідження зосереджені на підвищенні чутливості, селективності, швидкодії, мультиплексуванні та інтеграції ЕХЛ-сенсорів у портативні платформи шляхом оптимізації матеріалів, модифікації поверхонь і поєднання ЕХЛ з іншими аналітичними методами [31, 32].

1.2. Принцип дії ЕХЛ-сенсорів

Основний принцип роботи ЕХЛ-сенсорів полягає у кореляції присутності або концентрації аналіту зі змінами інтенсивності чи кінетики ЕХЛ-сигналу. Це забезпечується наявністю рецепторного елемента, здатного до специфічної взаємодії з аналітом. У більшості випадків реалізується модуляція світлового випромінювання внаслідок такої взаємодії [6]. Найпростіший варіант — пряме детектування ЕХЛ-активного аналіту [24]. Якщо аналіт сам є люмінофором або сореагентом, його концентрацію вимірюють за інтенсивністю випромінювання, наприклад, у випадку з деякими металами чи органічними забруднювачами [33]. Інший підхід — фіксація ЕХЛ-активного аналіту на електроді та використання стандартного сореагента (наприклад, трипропіламіну або тетрафенілборату натрію) [34].

Якщо аналіт не є джерелом сигналу, він може змінювати властивості люмінофора або сореагента, спричиняючи посилення [13], так і гасіння [15] ЕХЛ-сигналу. Наприклад, аналіти можуть каталізувати розклад сореагентів або зв'язувати люмінофори. Пероксиди ефективно гасять ЕХЛ-сигнал $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, перехоплюючи радикали, відповідальні за збудження. У таких випадках інтенсивність сигналу обернено пропорційна концентрації аналіту [35].

У біоаналітичних застосуваннях найпоширеніші — конкурентні та «сендвіч» формати [6, 10]. У конкурентному — мічений люмінофором аналіт та немічений аналіт із проби змагаються за рецепторні ділянки, і сигнал зменшується зі зростанням концентрації аналіту [36]. У «сендвіч» форматі аналіт зв'язується з двома рецепторами: один — на електроді, інший — мічений. Інтенсивність сигналу прямо пропорційна концентрації аналіту [37].

Оптимізація сигналу здійснюється різними стратегіями. Через залежність прямого детектування від енергетичних характеристик аналіту й люмінофора розробляються нові люмінофори (комплекси іридію, осмію, органічні барвники, квантові точки), що мають вищу квантову ефективність і стабільність [38]. Це дозволяє розширити спектр застосувань поза межами біоаналізу. Сигнал також модулюється через зміну фізико-хімічних або кінетичних характеристик системи. Важливу роль відіграє інтеграція наноматеріалів (вуглецеві нанотрубки, графен, металеві й магнітні наночастинки, пористі носії), які підвищують електрокаталітичну активність, полегшують іммобілізацію біомолекул та покращують перенесення електронів. Наприклад, наночастинки золота посилюють сигнал завдяки плазмонним ефектам, що використовуються для виявлення ракових клітин [39] або аналізу серцевого тропоніну І [40]. Ще один механізм підвищення селективності — модифікація аналіту внаслідок взаємодії з рецептором. Застосовуються як біологічні рецептори (антитіла, аптамери, ферменти, клітинні рецептори), так і штучні — молекулярно імпринтовані полімери [41]. Їх іммобілізація можлива методами адсорбції, ковалентного

зв'язування, інкапсуляції або через біотин-авідінові зв'язки [42].

ЕХЛ-сенсори класифікуються на дві основні групи: біологічні та хімічні. До першої належать:

Імуносенсори, що використовують антитіла для специфічної взаємодії з антигенами. Застосовуються в діагностиці біомаркерів, гормонів і збудників інфекцій [9, 43].

ДНК-сенсори, засновані на гібридизації нуклеїнових кислот з комплементарними послідовностями. Ефективні у виявленні генетичних захворювань та патогенів [11].

Аптасенсори, які використовують синтетичні аптамери з високою спорідненістю до мішеней. Вони розглядаються як альтернатива антитілам завдяки стабільності й технологічній доступності [32].

Ферментативні сенсори, що базуються на ферментативних реакціях з утворенням або споживанням ЕХЛ-активних речовин. Використовуються, зокрема, для детекції глюкози або холестерину [44].

Хімічні ЕХЛ-сенсори застосовують рецепторні матеріали, що специфічно взаємодіють із хімічними аналітами. До них належать іоноселективні мембрани, молекулярно імпринтовані полімери з комплементарними порожнинами, а також ліганди, селективні до іонів металів. Такі сенсори використовуються для виявлення іонів металів, органічних забруднювачів та газів [45].

2. Структурні частини ЕХЛ-сенсорів та їхні особливості

Отже, ЕХЛ-сенсори функціонують шляхом кореляції між інтенсивністю сигналу та концентрацією аналіту. Це досягається шляхом нанесення люмінофора на поверхню електрода у формі плівки, виготовленої на основі різноманітних матриць – від мономерів і полімерів до наноматеріалів, як зазначено вище. Тип плівки визначає фізико-хімічні, термодинамічні та кінетичні параметри ЕХЛ-процесу. Структурно ЕХЛ-сенсор можна розглядати як систему з трьох функціональних компонентів: електрод, плівкове покриття та пара

люмінофор-аналіт. Останньому елементу було присвячено основну частину попереднього аналізу. Водночас, характеристики кожного з цих компонентів є критичними для функціональних властивостей сенсора. Подальший розгляд зосереджено на їх взаємозв'язку та впливі на ефективність системи.

2.1. Електрод як складова ЕХЛ-сенсору

2.1.1. Матеріал електрода

У ЕХЛ-системах електрод виконує дві основні функції: слугує платформою для електрохімічних реакцій, що генерують люмінесценцію, та забезпечує іммобілізацію люмінофорів, сореагентів і рецепторних елементів [46]. Електричний струм проходить крізь матеріал електрода, спричиняючи перенесення електронів до межі подвійного електричного шару. Матеріал, геометрія та поверхнева модифікація електрода значно впливають на ефективність генерації сигналу, чутливість, стабільність і селективність системи [47]. Аналогічно класичній електрохімії, від ЕХЛ-електродів вимагається стабільність і відтворюваність поверхні – еталоном є ртутна крапля у полярографії. У випадку ЕХЛ це досягають через вибір інертних матеріалів, механічне полірування/шліфування або хімічне очищення електродної поверхні.

Матеріали електродів класифікують на три основні групи: металеві, тверді вуглецеві та пастоподібні вуглецеві [46].

Металеві електроди. Благородні метали, зокрема золото та платина, є традиційними матеріалами в електрохімії завдяки високій хімічній інертності та добрим електропровідним властивостям. Їх поверхні забезпечують високу відтворюваність і сприяють утворенню самозбірних моношарів (SAMs) або ковалентному приєднанню біомолекул. Золото також здатне до плазмонного посилення ЕХЛ-сигналу. Крім дорогоцінних металів, використовують також сталеві електроди [48]. Основним недоліком металевих електродів є гасіння ЕХЛ, зумовлене ефективним перехопленням енергії збудження люмінофорів металевою поверхнею [15]. До окремого підкласу належать прозо-

рі електроди ІТО та ФТО, що складаються зі скла, вкриті плівкою оксиду індію-олова або фторованого оксиду олова відповідно. Їхня прозорість забезпечує ефективне поєднання з оптичними детекторами [49], однак такі електроди непридатні для роботи в катодному діапазоні потенціалів і схильні до деградації через втрату індію та олова [50].

Тверді вуглецеві електроди. До цієї групи належать скловуглець, високоорієнтований піролітичний графіт (HOPG), вуглецеві нанотрубки (CNT) і графен. Скловуглецеві електроди є поширеними завдяки хімічній стабільності, широкому потенційному вікну та низькій вартості. Їх глянцева поверхня добре відбиває світло, легко полірується та модифікується, а також не сприяє гасінню ЕХЛ. Вони придатні для роботи в анодному та катодному діапазонах і характеризуються майже інертною вольтамперною кривою. Поверхня скловуглецю підтримує адсорбцію плівок [46], хоча на ній можуть бути присутні хемisorбовані кисень-вмісні групи (напр., $C=O$), що іноді впливають на електрохімічні процеси [51]. Інші вуглецеві матеріали часто використовуються як поверхневі модифікатори або як основа для композитних електродів, зокрема на базі CNT чи графену [52].

Пастоподібні вуглецеві електроди. До цієї категорії належать електроди трафаретного друку (SPE) та композитні системи на основі вуглецевих паст. Вони відзначаються низькою вартістю, одноразовістю та можливістю варіативного складу (включно з наноматеріалами), що робить їх придатними для портативних ЕХЛ-сенсорів і діагностики у польових умовах. Гнучкість дизайну дозволяє адаптувати матеріали та конфігурації для специфічних аналітичних задач. Проте якість друку та одноразовість SPE можуть обмежувати їх застосування в умовах тривалого моніторингу [53]. Композитні електроди виготовляють шляхом змішування електропровідного наповнювача (наприклад, графітового порошку або наноматеріалів) із сполучною речовиною, такою як мінеральна олія. Модифікація складу пасти шляхом додавання каталізаторів, люмінофорів

або наночастинок дозволяє регулювати електрохімічні характеристики поблизу поверхні електрода [54].

2.1.2. Геометрія електроду

Геометрія електродів істотно впливає на ЕХЛ-процеси через зміни масопереносу та розподілу електричного поля, що визначає ефективність транспорту реагентів, кінетику реакцій і характеристики ЕХЛ-сигналу [55]. У макроелектродах домінує лінійна дифузія, що призводить до товстого дифузійного шару та локального виснаження реагентів за високих швидкостей реакції, обмежуючи інтенсивність ЕХЛ. Натомість мікроелектроди забезпечують радіальну або напівсферичну дифузію, що сприяє ефективному поновленню реагентів і формуванню стаціонарних струмів навіть при низьких перенапругах [56]. Це робить їх придатними для часово-роздільних вимірювань. Масиви мікроелектродів дозволяють збільшити активну площу без втрати переваг локального масопереносу, підвищуючи ефективність компактних сенсорних систем [57, 58]. Крім масштабування, досліджуються альтернативні геометрії. Планарні конфігурації залишаються найпоширенішими, однак вивчаються також циліндричні, сферичні та тороїдальні електроди [59]. Циліндричні створюють однорідніше електричне поле, ефективні в мікрофлюїдних системах. Сферичні формують потенційні ями, що покращує захоплення іонів. Тороїдальні геометрії мають специфічний розподіл поля, корисний у спеціалізованих системах [59, 60]. Кільцеві електроди, особливо в обертовій конфігурації, дозволяють контролювати масоперенос і детектувати проміжні продукти реакції [61]. Окрему увагу приділено зустрічно-гребінчастим електродам (IDEs), які складаються з двох переплетених масивів мікроелектродів: один генерує окиснені форми, інший – відновлені. Їхнє близьке розташування мінімізує дифузійну відстань, сприяючи ефективній анігіляції або генерації сореагентів та значному підсиленню ЕХЛ-сигналу [62]. Таким чином, оптимізація геометрії електродів є критичним чинником для покращення чутливості, швидкості та відтворюваності ЕХЛ-аналізу.

2.1.3. Модифікація поверхні

Підвищення продуктивності ЕХЛ можливе не лише через іммобілізацію рецепторів або функціональних плівок, а й шляхом зміни об'ємного складу електродів і формування специфічної топографії поверхні. Це сприяє зростанню каталітичної активності, покращує міжфазний перенос електронів і збільшує кількість активних центрів. Поверхневу модифікацію здійснюють хімічними або фізичними методами.

Хімічна модифікація передбачає інтеграцію активних частинок у структуру електрода. Наприклад, у вуглецеві пасти чи трафаретно-друковані електроди (SPE) вводять наноматеріали (вуглецеві нанотрубки, графен, наночастинки золота або срібла), які, частково експоновані на поверхні, покращують електрокаталітичні властивості й електронний перенос, посилюючи генерацію ЕХЛ-активних видів та інтенсивність сигналу [63].

Фізичні методи спрямовані на модифікацію архітектури поверхні з метою збільшення її ефективної площі, що полегшує доступ реагентів та сприяє іммобілізації. Одним з поширених підходів є хімічне травлення, яке використовує контрольовані електрохімічні процеси для створення мікро- або наноструктурованої пористої поверхні. Така морфологія покращує масоперенос, зменшує дифузійні відстані та підвищує ефективність ЕХЛ [64]. Темплатний синтез передбачає використання пористих шаблонів, після видалення яких формується інвертована пориста структура. Отримані електроди забезпечують ефективну іммобілізацію біомолекул і прискорюють дифузію реагентів, що сприяє посиленню люмінесцентного сигналу [65, 66]. Сучасні підходи поєднують фізичні й хімічні стратегії з прогресивними технологіями виготовлення. Зокрема, застосування SPE дозволило створити портативні сенсорні платформи з високою чутливістю та стабільністю [30]. Крім того, використання матеріалів, що змінюють властивості у відповідь на зовнішні стимули (рН, світло, електричний потенціал), забезпечує можливість динамічного контролю

ЕХЛ-відповіді, що відкриває перспективи для створення адаптивних сенсорних систем [67]. Ці складні маніпуляції підкреслюють постійний розвиток електродної техніки, просуваючи інновації в біосенсористиці та аналітичній хімії.

Іншим варіантом зміни фізичного стану поверхні є дія лазером. Лазерна абляція дозволяє формувати топографічні структури, зокрема мікроканавки та пори, змінюючи умови масопереносу та локальний розподіл електричного поля, що забезпечує просторовий контроль над ЕХЛ-випромінюванням [68]. Особливо цікавим та перспективним в цьому є використання більш вдосконаленої форми лазерної абляції із утворенням лазерно-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС). Так, до прикладу, існують ретельні дослідження розподілення електричного поля на електродах з ЛППС [69], що демонструє потенційну зміну поведінки ЕХЛ систем із можливим покращенням сигналу. Обробка плазмою забезпечує як хімічну, так і фізичну модифікацію поверхні, зокрема шляхом введення функціональних груп (наприклад, кисневих або азотовмісних), підвищення шорсткості та поліпшення змочуваності. Це сприяє кращій адгезії наступних шарів і підвищує ефективність електронного переносу. [70] В рамках нашої роботи досліджувався вплив нанесення ЛППС на поверхню електродів різних матеріалів [71, 72]. Застосування плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці полівінілбутиралю на скловуглецевих і сталевих електродах зумовлює зростання сигналу ЕХЛ з тетрафенілборатом натрію порівняно з плівками, нанесеними на немодифіковані електроди з аналогічних матеріалів. Збільшення концентрації люмінофору в плівці не супроводжується відповідним зростанням інтенсивності сигналу, що свідчить про наявність оптимальної концентрації, за якої досягається максимальна ефективність. Крім того, модифікація електродної поверхні змінює характер ЕХЛ-сигналу: якщо на немодифікованих електродах спостерігається двохпікова форма, то на електродах із нанесеним ЛППС сигнал стає однохвильовим, більш уширеним та виникає при менших анодних потен-

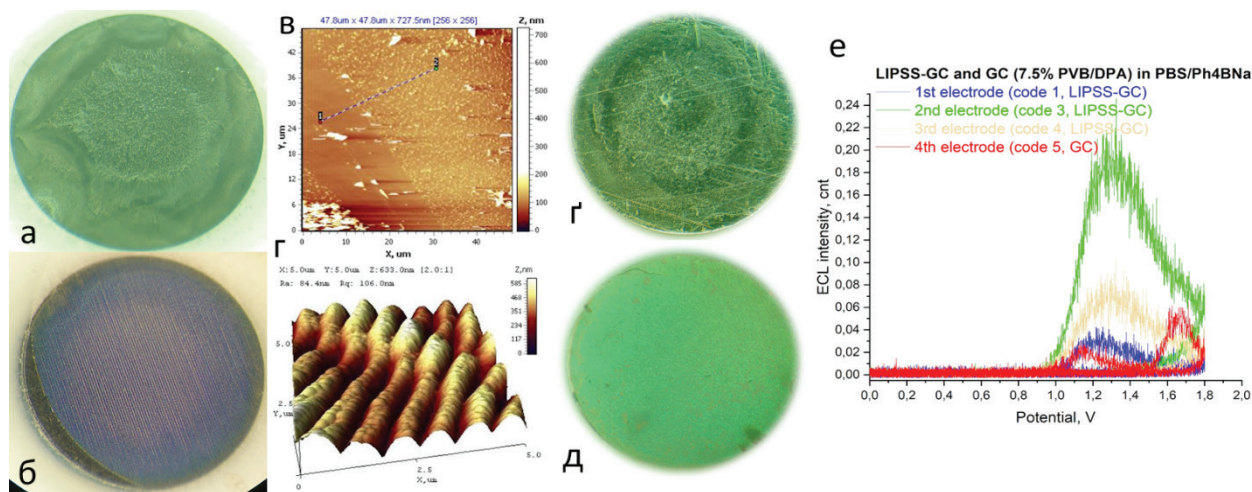


Рис. 1. Фотографії плівок 9,10-дифенілантрацену в матриці полівінілбутирально на немодифікованому скловуглецевому електроді (а) та модифікованому ЛППС (б). АСМ знімки плівок ДФА/ПВБ на модифікованому ЛППС скловуглецевому електроді у масштабі 47.8x47.8 мкм (в) та 5x5 мкм (г). Фотографії плівок діхлоротрис(1,10-фенантролін)рутенію (II) в матриці полівінілбутирально на немодифікованому сталевому електроді (г) та модифікованому ЛППС (д). Графік ЕХЛ для сенсорів модифікованих ЛППС скловуглецевих електродів та полірованого (червоним) із плівкою 7.5% ДФА в матриці ПВБ для 0.108 ммоль/л розчину Ph_4BNa у середовищі фосфатного буферу (0.2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с (г).

ціалах у випадку скловуглецевих електродів. Використання комплексу дихлоротрис(1,10-фенантролін)рутенію(II) у матриці полівінілбутирально з трипропіламіном як сореагентом виявило суттєві розбіжності залежно від типу електрода. На немодифікованому сталевому електроді електрохемілюмінесценція не реєструється взагалі, тоді як на модифікованих ЛППС сенсорах фіксується інтенсивний сигнал, який перевищує рівень шуму у 100 разів. Для скловуглецевих електродів спостерігається семикратне підвищення інтенсивності сигналу порівняно з немодифікованими аналогами, причому інтенсивність зростає на нещодавно модифікованих електродах із ЛППС.

2.2. Плівка як складова ЕХЛ-сенсору

Функціоналізація електродної поверхні є ключовим етапом у створенні високоефективних ЕХЛ-сенсорів, оскільки визначає їх аналітичні характеристики. Одним із найпоширеніших методів є формування тонких плівок безпосередньо на електроді, що забезпечує контроль над чутливістю, селективністю та стабільністю [73]. Регулювання товщини, по-

ристості та гідрофільно-гідрофобної рівноваги плівки дозволяє оптимізувати масоперенос аналітів і ефективність електронного переносу [74]. Такі плівки слугують матрицею для іммобілізації ЕХЛ-активних компонентів або біорецепторів і зменшують неспецифічні взаємодії. Різноманіття матеріалів і методів осадження дозволяє точно налаштовувати межу електрод/розчин [75].

Фізико-хімічні параметри плівки – хімічний склад, пористість, товщина та функціоналізація – істотно впливають на роботу сенсора. Електрони, згенеровані на електроді, проходять через плівку до приелектродного шару, де відбувається накопичення аналітів і генерація ЕХЛ-сигналу. Морфологія плівки критично впливає на ефективність цього процесу. Хімічний склад визначає електропровідність, стабільність і здатність до іммобілізації біомолекул. Функціональні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) забезпечують специфічну взаємодію з рецепторами й аналітами [76]. Інтеграція наноматеріалів (зокрема, вуглецевих нанотрубок, графену) покращує електропровідність і підсилює електрокаталітичну активність, що

сприяє посиленню ЕХЛ-сигналу [63]. Пористість плівки впливає на ефективність дифузії реагентів (аналітів, люмінофорів, сореагентів) до електрода. Оптимальна пористість забезпечує належний масоперенос без втрати механічної стабільності, збільшуючи активну площу і чутливість сенсора [77]. Товщина плівки визначає баланс між масопереносом і концентрацією іммобілізованих компонентів: тонкі плівки забезпечують швидкий доступ реагентів, тоді як товсті – більше активних центрів, але створюють дифузійні бар'єри [78]. Функціоналізація плівки передбачає введення специфічних хімічних груп або молекул, що покращують її взаємодію з аналітами. Цей процес може здійснюватися під час синтезу плівки або як етап постмодифікації. Вона забезпечує специфічне зв'язування (наприклад, ковалентну іммобілізацію антитіл) і знижує неспецифічну адсорбцію завдяки створенню пасивуючих шарів [79].

2.2.1. Плівкотворні матеріали

Люмінофор не завжди може утворювати стабільні плівки на поверхні електрода, оскільки при контакті з рідиною вони можуть руйнуватися. Тому в структуру плівки вводять матричні компоненти, які утримують люмінофор на поверхні, забезпечуючи ефективний електронний транспорт, посилення світлового сигналу та надійну іммобілізацію біоактивних компонентів. Для цього використовують органічні мономерні та полімери, неорганічні прекурсори, наноматеріали та біомолекули.

Полімерні плівки є основою багатьох сенсорних систем. Поліпірол (PPy) та полі(3,4-етилendioкситіофен) (PEDOT) утворюються шляхом електрополімеризації мономерів (піролу, аніліну, тіофену) безпосередньо на електроді, створюючи провідну матрицю для іммобілізації люмінофорів [80]. Ізоляційні полімери, зокрема Nafion та полістирол, використовуються для контролю масопереносу та зменшення неспецифічних взаємодій [61]. Біополімери, такі як хітозан і альгінат, забезпечують біосумісність і містять функціональні групи для приєднання біомолекул, що підвищує специ-

фічність та стабільність сенсора [82]. Неорганічні прекурсори, зокрема алкоксида металів і солі, використовуються в золь-гель синтезі для створення структурно стабільних плівок з контрольованою пористістю. Такі матриці сприяють дифузії реагентів і можуть виконувати каталітичні функції завдяки додаванню іонів металів [81, 82].

Інтеграція наноматеріалів значно розширює функціональні можливості сенсорних плівок. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ), графен та його оксидні форми підвищують провідність та активну поверхню, що полегшує електронний транспорт і адсорбцію аналітів [83]. Наночастинки металів (Au, Pt, Ag) використовуються як електронні медіатори та сигнальні маркери [84], тоді як квантові точки і металоорганічні каркаси (MOF) забезпечують інтенсивну та стабільну люмінесценцію, а також можливість інкапсуляції чутливих реагентів [85]. Біомолекули, такі як ферменти, антитіла, аптамери та олігонуклеотиди, визначають селективність сенсора. Їх можна іммобілізувати в матриці плівки або формувати окремі функціональні шари, що забезпечує селективне розпізнавання аналітів і формування специфічного ЕХЛ-відгуку [32].

2.2.2. Методи нанесення

Вибір методу осадження плівки визначає її товщину, морфологію, пористість, однорідність та адгезію до електрода, що суттєво впливає на аналітичні характеристики сенсора. Одним із простих і економічних методів є сушіння з краплі (drop-coating), при якому розчин або суспензію наносять на електрод, а після випаровування розчинника утворюється плівка. Метод забезпечує швидке формування покриття, але обмежений щодо однорідності, товщини та можливого утворення кільцевих структур через нерівномірне висихання. Доцільний на ранніх етапах розробки або коли точність не є критичною. У деяких випадках він дозволяє отримати кристалічні структури люмінофорів та плівкотвірних речовин [47]. Для однорідніших плівок застосовують центрифугування (spin-coating), при якому розчин

наносять на центр електрода й обертають на високій швидкості, що забезпечує рівномірний розподіл матеріалу [86]. Метод дає змогу точно контролювати товщину, але вимагає спеціального обладнання та менш ефективний для непланарних чи пористих поверхонь. Відтворюваність залежить від об'єму, в'язкості розчину та температури нанесення. Інші методи осадження включають покриття зануренням (dip coating) і напиленням (spray coating); останній дозволяє формувати тонші плівки завдяки диспергуванню крапель [47].

Метод «шар за шаром» (Layer-by-Layer, LbL) дає змогу створювати багатошарові плівки з точним контролем товщини на молекулярному рівні шляхом чергування матеріалів з протилежними зарядами. Це дозволяє інкорпорувати різні функціональні компоненти, зокрема наночастинки чи біомолекули. Процес є багастадійним і потребує значного часу для формування плівки необхідної товщини [87]. Електрофоретичне осадження (EPD) використовує електричне поле для спрямованого руху заряджених часток із суспензії та їх осадження на поверхні електрода. Цей метод дозволяє досягти гарного контролю товщини плівки і є ефективним для осадження на складних поверхнях, однак вимагає стабільності часток у суспензії та може потребувати високої напруги, що сприяє агрегації часток під час осадження [88].

Самозбірні моношари (Self-Assembled Monolayers, SAMs) формуються через спонтанну адсорбцію молекул (наприклад, тіолів на золоті або силанів на оксидах) з розчину, утворюючи впорядкований мономолекулярний шар. Ці шари можуть бути функціоналізовані для ковалентного закріплення біомолекул або створення бар'єрів від неспецифічної адсорбції. Завдяки своїй впорядкованості та хімічній інертності SAMs використовуються як платформи для орієнтованої іммобілізації біорецепторів, що підвищує чутливість ЕХЛ-сенсорів [89]. Мікроконтактний друк (microcontact printing, μ CP) є важливим методом мікроструктурування, що використовує еластомерний штамп для перенесення молеку-

лярних візерунків на поверхню. Ця техніка дає змогу створювати функціональні мікроматриці біорецепторів, що є корисним для мультиплексного аналізу в ЕХЛ-сенсорах, де потрібно визначати кілька аналітів одночасно [90, 91].

Струменевий друк (inkjet printing) дозволяє точно наносити функціональні чорнила (наноматеріали, біомолекули, люмінофори) на поверхню електрода за цифровим шаблоном. Цей підхід, завдяки своїй гнучкості та низькій вартості, відкриває можливості для створення одноразових сенсорів та інтеграції в портативні пристрої [92]. Адсорбція та ковалентна іммобілізація залишаються основними методами фіксації біологічних розпізнавальних елементів. Фізична адсорбція є менш стабільною, однак спрямована взаємодія білків з поверхнею або їх ковалентне закріплення дозволяють формувати стабільні функціональні шари на електродах [93, 94]. Плазмова модифікація включає плазмову полімеризацію та обробку, що дозволяє змінювати хімічний склад, енергію поверхні та шорсткість, генеруючи реакційноздатні групи для подальшої іммобілізації або оптимізуючи змочуваність поверхні. Полімерні плівки, отримані таким чином, є стабільними, тонкими і підходять для створення функціональних інтерфейсів з регульованими властивостями [95].

Методи Ленгмюра–Блоджетта (LB) та Ленгмюра–Шефера (LS) дозволяють отримувати високоупорядковані моношарові плівки з амфіфільних молекул на межі розділу рідин-повітря, забезпечуючи точний контроль молекулярної орієнтації та товщини плівки. Метод дозволяє наносити мономолекулярні шари, змінювати орієнтацію молекул кожного шару, контролювати архітектуру поверхні плівок. Однак ці методи потребують спеціалізованого обладнання та обмежуються використанням амфіфільних матеріалів, що вирішується використанням сумішей з плівкотворними речовинами, наприклад, полімерами [96]. Електрополімеризація є методом, що включає електрохімічне окиснення або відновлення мономерів для ініціювання їх полімеризації на поверхні електрода. Цей процес дозволяє формувати

стабільні плівки з контролем їх властивостей, таких як провідність і пористість. Однак він обмежений використанням мономерів, які здатні до електрохімічної полімеризації [97, 98]. Окрім того, електрохімія може бути використана для осадження неорганічних матеріалів або композитів на поверхню електрода, а також для електрохімічно індукованого осадження композитних плівок, що містять наноматеріали або біомолекули. У рамках роботи нашої лабораторії було досліджено сенсори на основі плівок Ленгмюра-Блоджетт на ІТО-електродах, модифікованих плівками поліметилметакрилату або стеаринової кислоти з іммобілізованими люмінофорами (9,10-дифенілантрацен або рубрен) [34, 96]. Встановлено, що ПММА забезпечує ефективне перенесення люмінофора та формує стабільні плівки, на відміну від плівок на основі стеаринової кислоти. Електрохімічна активність таких систем зменшується зі збільшенням кількості нанесених шарів. Водночас інтенсивність ЕХЛ-сигналу демонструє різке зростання при переході до двошарових плівок, тоді як подальше нарощування кількості шарів не дає пропорційного приросту сигналу. Згідно з даними, отриманими методом атомно-силової мікроскопії (АСМ), двошарові плівки Y-типу мають глобулярну морфологію та виявляють кращу зернистість у порівнянні з одно- та тришаровими аналогами (Рис. 16–в). Крім того, отримано лінійну логарифмічну залежність ін-

тенсивності ЕХЛ від концентрації тетрафенілборату натрію в інтервалі $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однак для тетрафенілборату, як сореагенту, властива особливість утворювати сенсibiliзуючі продукти електроокиснення, що характерно видно зміщенням сигналу ЕХЛ в область більших потенціалів з тенденцією до зростання інтенсивності (рис. 2г). Таким чином, використання методу ЛБ дозволяє цілеспрямовано модифікувати поведінку ЕХЛ-систем. Сенсори, створені на основі таких плівок, демонструють високі аналітичні характеристики, причому найвищу ефективність виявляють двошарові плівки Y-типу. Це зумовлено як їхньою оптимальною архітектурою, так і сприятливими електрохімічними властивостями в умовах гетерогенної ЕХЛ.

2.2.3. Методи пост-модифікації

Після формування функціонального шару на поверхні електрода для забезпечення оптимальної роботи ЕХЛ-сенсорів часто необхідна пост-депозиційна модифікація. Цей етап дозволяє більш точно налаштувати хімічні, фізичні та біологічні властивості плівки, які не завжди можна повністю контролювати під час первинного осадження. Пост-депозиційні модифікації є важливими для стабілізації плівки, функціоналізації її поверхні, інтеграції додаткових активних компонентів та ефективного закріплення біомолекул [47]. Основними цілями пост-депозиційної модифікації є: вве-

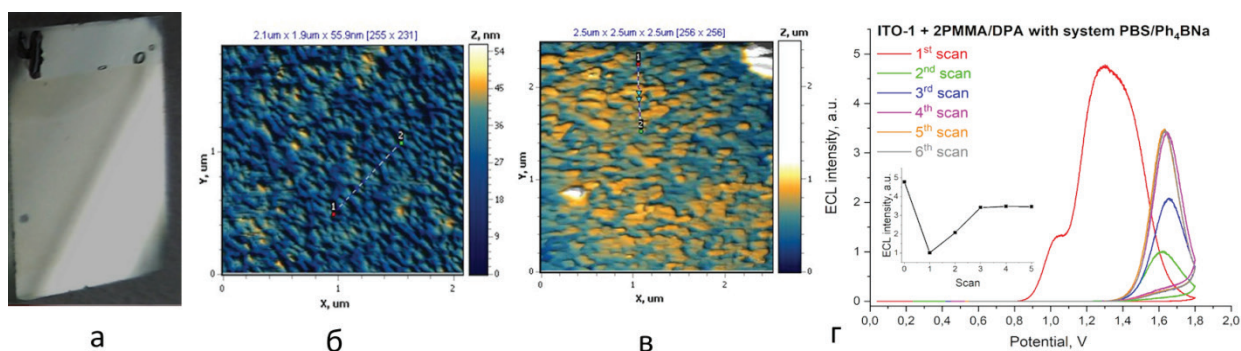


Рис. 2. Фотографія сенсору ІТО з нанесеною плівкою поліметилметакрилату з 9,10-дифенілантрацену (а). Порівняння знімків АСМ ІТО-електроду без плівки (б) та з двошаровою плівкою Y-типу ПММА/ДФА (в). Графік ЕХЛ для сенсора на основі двошарової плівки ПММА/ДФА Y-типу для 0.6 ммоль/л розчину Ph_4BNa у середовищі фосфатного буферу (0.2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с (г).

дення специфічних функціональних груп для спрямованої іммобілізації біорецепторів [99]; підвищення хімічної та механічної стабільності плівки шляхом зшивання, регулювання пористості задля оптимального масопереносу аналіту до зони реакції, включення додаткових наноструктур або каталізаторів, не інтегрованих у процесі осадження [100]; а також зниження неспецифічної адсорбції, що особливо важливо при роботі з біологічними зразками [101].

Одним із поширених підходів є хімічна активація та функціоналізація плівки, що включає реакції введення реакційноздатних груп (наприклад, амінування або активація карбоксильних груп через карбодііміди), що створює умови для подальшого ковалентного зв'язування біомолекул. Ця стратегія забезпечує вищу стабільність порівняно з фізичною адсорбцією. Для підвищення міцності плівки застосовують зшивання, яке може бути ініційоване хімічно, фотохімічно або термічно, забезпечуючи стабільність до розчинення та набухання у водному середовищі [75, 99, 102]. Іншим ефективним методом є плазмова обробка, що дозволяє очищати поверхню, модифікувати її хімічні властивості та збільшувати шорсткість. Плазма вводить полярні функціональні групи, покращує змочуваність і реакційну здатність поверхні, при цьому метод є «сухим», тобто не потребує органічних розчинників [103]. Фотохімічна модифікація, включаючи фотолітографію, використовується для локальних змін під дією світла, зокрема для створення візерункових поверхонь із вибірковою функціональністю, що відкриває можливості для мультиплексного детектування [104, 105].

Додаткові функціональні компоненти, такі як наночастинки або каталізатори, можуть бути фізично адсорбовані або інкорпоровані в пористу структуру плівки, що дозволяє тонко налаштувати функціональність сенсора без порушення базової структури плівки [64]. Іммобілізація біорецепторів зазвичай здійснюється після підготовки функціональної поверхні. Для цього використовують ковалентне зв'язування

(через активні групи на плівці), афінні взаємодії (наприклад, біотин-стрептавідин) або фізичну адсорбцію. Вибір методу залежить від необхідного рівня стабільності, специфічності та умов експлуатації сенсора [43].

2.3. Люмінофор як складова ЕХЛ-сенсору

Люмінофор є функціональною основою будь-якої ЕХЛ-системи, оскільки саме він відповідає за генерацію світла після електрохімічного збудження. Його вибір визначає довжину хвилі випромінювання, інтенсивність сигналу, квантову ефективність, стабільність системи та її сумісність із аналітичними платформами [5]. Різноманіття органічних, неорганічних і гібридних люмінофорів забезпечує гнучкість ЕХЛ-платформ у широкому спектрі застосувань – від хімічного аналізу до медичної діагностики [38].

2.3.1. Комплекси перехідних металів

Серед найефективніших люмінофорів ЕХЛ-систем – катіонні комплекси рутенію(II), іридію(III) та осмію(II), які відзначаються високою фото- та електрохімічною стабільністю. Найпоширенішим є $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, що випромінює в помаранчевому діапазоні (~620 нм) [6]. Його спектральні характеристики можуть бути модифіковані шляхом варіації лігандного середовища. Цей комплекс застосовується в сенсорах для визначення низки речовин, зокрема: ген р53, гепатит С, простат-специфічний антиген (PSA), бичачий сироватковий альбумін (BSA), антиімуноглобулін G (IgG), кокаїн, аденозинтрифосфат, тромбін, лізоцим, доксорубіцин, даунорубіцин [106]. Іридієві та осмієві комплекси, хоч і менш поширені, часто мають вищу квантову ефективність та інші характеристики випромінювання.

2.3.2. Органічні люмінофори

Ця категорія охоплює поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), гетероциклічні сполуки та барвники, що зазвичай функціонують за анігіляційним механізмом – взаємодії між катіон- і аніон-радикалами, зге-

нерованими електрохімічно [6]. Типовими прикладами є 9,10-дифенілантрацен (ДФА), який випромінює в синій області, та рубрен (5,6,11,12-тетрафенілтетрацен), що генерує червоно-помаранчеве світло з високою ЕХЛ-ефективністю. ДФА застосовувався для детекції мікроДНК-141 [107], афлатоксину В1 [108], тоді як рубрен – для виявлення мікроДНК-141 [109], цистатину С у сироватці крові [110], вірусу Денге (DENV4) та Зіка (ZIKV) [111]. До інших представників цієї групи належать антрацен, перилен та їх похідні, а також деякі флуоресцентні білки.

2.3.3. Напівпровідникові нанокристали (квантові точки, КТ)

Квантові точки (КТ) на основі CdSe, CdS, ZnS мають розмірозалежні спектральні властивості, що дозволяє точно налаштовувати довжину хвилі випромінювання. Їх ЕХЛ-активність зазвичай реалізується за участі кореактантів, наприклад персульфатів. Із міркувань біобезпеки розробляються безкадмієві аналоги на основі InP, кремнію та вуглецевих наноструктур [112]. ЕХЛ-сенсори на базі квантових точок використовують для визначення холіну, ацетилхоліну, цистеїну, глюкози, простат-специфічного антигену (PSA), серцевого маркера тропоніну Т (сTnT), онкомаркера карциноємбріонального антигену (СЕА), матричної металопротеїнази-2 та інших [113].

2.3.4. Перовскітні нанокристали та інші неорганічні матеріали

Перовскітні нанокристали, зокрема CsPbBr₃, характеризуються високою квантовою ефективністю, вузькими смугами випромінювання та можливістю спектрального налаштування. Їх хімічна стабільність у водних середовищах та при електрохімічному збудженні залишається предметом активного вивчення. Наразі їх застосування переважно обмежується системами з традиційними кореактантами (трипропіламін, пероксидисульфат, бензоїлпероксид) [114]. Водночас з'являються дослідження щодо виявлення біологічних аналітів, таких як тетрациклін [115], токсину Т-2 [116] та прометрину [117].

Наші дослідження перовскітних матеріалів проводились як в анодній області, так і в катодній. Плівки формувались без стабілізаторів безпосередньо на електроді [118], умови формування кристалічної плівки (метод висихання, температура, наявність залишкового розчинника) критично впливали на її морфологію та ЕХЛ-властивості. Було встановлено, що плівки, отримані методом природного висихання мають високу фотолюмінесценцію, але слабку та нестабільну ЕХЛ, яка значною мірою залежить від природи сореагентів. Натомість плівки після швидкого нагріву в термостаті мали меншу зернистість плівки та кращу ЕХЛ-відповідь. Розроблено кілька стратегій стабілізації ЕХЛ: нанесення під- та надшарів, механічне часткове видалення плівки (шкрябання), зокрема з використанням модифікованої техніки із методом центрифугування. Ці підходи дозволили підвищити інтенсивність ЕХЛ у 2 рази в окремих випадках. Також показано вплив концентрації прекурсорів на ЕХЛ – оптимальним виявилось значення 0.8 г/л.

Виявлено, що в анодній області перовскітні плівки є нестабільними, а ефективність ЕХЛ зумовлена балансом між деградацією плівки та утворенням активних радикалів. Дослідження катодних сореагентів показало перспективність використання пероксидисульфату, з яким ЕХЛ зберігалась понад 30 циклів, з тенденцією до збільшення сигналу до певного плато, що може пояснюватись поступовою зміною рихлості плівки, яка спостерігалась візуально (рис. 3е). Наші дослідження вказують на вплив розчиненого кисню, який виступає в ролі сенсифікатора і передає енергію перовскітним кристалом.

Висновки

У статті здійснено систематизований аналіз сучасних матеріалознавчих і технологічних підходів до створення електрохемілюмінесцентних (ЕХЛ) сенсорів. Особливу увагу зосереджено на конструктивних елементах сенсорних систем, а саме на матеріалах електроду, їхньої геометрії, методів модифікації їхніх поверхонь (лазерна абляція з утворенням впо-

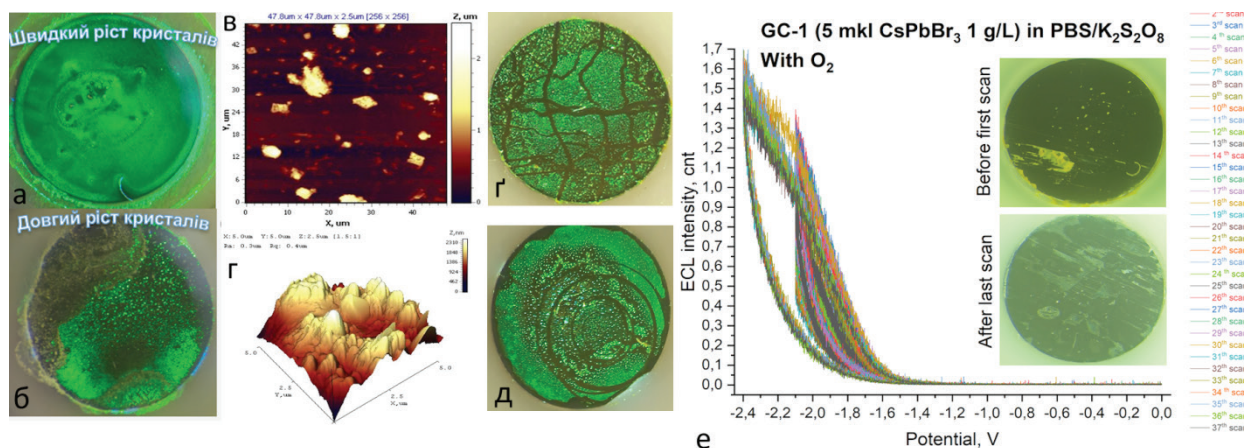


Рис. 3. Фотографії плівок CsPbBr_3 на скловуглєці зі швидким ростом кристалів – вирощування в термостаті при 60°C (а), та довгим ростом кристалів – при кімнатній температурі до повного висихання (б) в світлі УФ лампи. АСМ знімки плівок CsPbBr_3 на скловуглєці з природнім висиханням при масштабі 47.8×47.8 мкм (в) та 5.0×5.0 мкм (г). Фотографії плівок CsPbBr_3 на скловуглєці після часткового видалення плівки голкою вручну (г) та автоматичним механізмом (д) в світлі УФ лампи. Графік ЕХЛ 37 сканувань для сенсору із плівкою CsPbBr_3 (5 мкл 1 г/л) для 0.0968 моль/л розчину $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у середовищі фосфатного буферу (0.2 моль/л), при швидкості сканування 100 мВ/с (е), а також вкладені фотографії плівки перед першим скануванням та після 37 сканування.

рядкованих поверхневих структур – ЛППС, хімічне травлення), на застосуванні різних плівок, з різними плівкотворними матеріалами та методами нанесення (техніки Ленгмюра-Блоджетт, методу «шар за шаром»), із різноманітними люмінофорами (наноматеріали, органічні люмінофори, перовскіти). Такі підходи сприяють підвищенню чутливості та селективності, що використовується в біологічному, імунному аналізі для створення аптасенсорів, ДНК-, ферментативних, «сендвіч» чи конкурентних ЕХЛ-сенсорів та хімічному аналізі.

Аналіз літературних джерел свідчить про розмаїття стратегій модифікації ЕХЛ-сенсорів, спрямованих на регулювання фізико-хімічної поведінки ЕХЛ-систем з метою оптимізації аналітичних характеристик при визначенні біологічно активних сполук, зокрема білків, ферментів, олігонуклеотидів, антигенів, вуглеводів та амінокислот. Детальне вивчення структурних компонентів сенсорів дозволяє цілеспрямовано проектувати експериментальні системи й підвищувати ефективність аналітичних процедур. Приклади власних напрацювань колективу авторів дозволяють наочно проде-

монструвати практичні зміни в роботі сенсорів завдяки застосуванню відповідних підходів. Ці підходи роблять можливим створення універсальних сенсорних платформ із високими показниками стабільності, чутливості та адаптивності до умов *in situ*.

Запропонований аналіз формує наукову основу для спрямування подальших досліджень, сприяє узагальненню наявних знань і визначає ключові орієнтири для трансформації фундаментальних розробок у прикладні сенсорні технології, а описані власні результати відповідних розділів додатково підкреслюють особливості змін в поведінці ЕХЛ систем.

Подяка

Роботу було виконано в рамках проєктів Національного фонду досліджень України «Підтримка досліджень провідних та молодих учених» (№ 2020.02/0390), держбюджетної НДР (№0124U000601), програми ВМВФ по створенню спільних Україно-Німецьких центрів передових досліджень в Україні (NanoScint).

Список використаної літератури

- [1]. W. Zheng, Y. Yang, C. Liu, W. Zhou, Recent advancements in sensor technologies for healthcare and biomedical applications, *Sensors*, 23(6), art. 3218 (2023).
- [2]. H. Yang, J.K. Leland, D. Yost, R.J. Massey, Electrochemiluminescence: a new diagnostic and research tool', *Nat. Biotechnol.*, 12(2), pp. 193–194 (1994).
- [3]. .. Electrogenerated Chemiluminescence, Ed. A.J. Bard, CRC Press (2004).
- [4]. M . M . R i c h t e r , Electrochemiluminescence (ECL), *Chem. Rev.*, 104(6), pp. 3003–3036 (2004).
- [5]. G. Giagu et al., From theory to practice: understanding the challenges in the implementation of electrogenerated chemiluminescence for analytical applications, *Microchim. Acta*, 191(6), art. 359 (2024).
- [6]. W. Miao, Electrogenerated chemiluminescence and its biorelated applications, *Chem. Rev.*, 108(7), pp. 2506–2553 (2008).
- [7]. E. M. Gross, S. S. Maddipati, S. M. Snyder, A review of electrogenerated chemiluminescent biosensors for assays in biological matrices, *Bioanalysis*, 8(19), pp. 2071–2089 (2016).
- [8]. Y. Huang et al., Strategies for enhancing the sensitivity of electrochemiluminescence biosensors, *Biosensors*, 12(9), art. 750 (2022).
- [9]. J. Yu, D. Stankovic, J. Vidic, N. Sojic, Recent advances in electrochemiluminescence immunosensing, *Sens. Diagn.*, 3(12), pp. 1887–1898 (2024).
- [10]. L. Yang, J. Li, Recent advances in electrochemiluminescence emitters for biosensing and imaging of protein biomarkers, *Chemosensors*, 11(8), art. 432 (2023).
- [11]. J. Zhang, J. Zhu, J. Chao, Recent advances in DNA-based electrogenerated chemiluminescence biosensors, *Sens. Diagn.*, 2(3), pp. 582–599 (2023).
- [12]. P. P. Behera, N. Kumar, M. Kumari, S. Kumar, P. K. Mondal, R. K. Arun, Integrated microfluidic devices for point-of-care detection of bio-analytes and disease, *Sens. Diagn.*, 2(6), pp. 1437–1459 (2023).
- [13]. L. Hu, Y. Wu, M. Xu, W. Gu, C. Zhu, Recent advances in co-reaction accelerators for sensitive electrochemiluminescence analysis, *Chem. Commun.*, 56(75), pp. 10989–10999 (2020).
- [14]. Z. Han, H. Ding, D. Jiang, Recent advances in luminophores for enhanced electrochemiluminescence analysis, *Molecules*, 29(20), art. 4857 (2024).
- [15]. S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, G. Xu, Quenching of ECL, in *Electrogenerated Chemiluminescence. SpringerBriefs in Molecular Science*, pp. 107–121, Berlin, Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [16]. M. M. Richter, *Electrochemical Light, From Laboratory Curiosity to Useful Analytical Technique*', *Chem. Educ.*, vol. 7, no. 4, pp. 195–199, 2002.
- [17]. S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, G. Xu, Introduction, in *Electrogenerated Chemiluminescence. SpringerBriefs in Molecular Science*, pp. 1–14, Berlin, Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [18]. G. Inzelt, Future of electrochemistry in light of history and the present conditions, *J. Solid State Electrochem.*, 24(9), pp. 2089–2092 (2020).
- [19]. D. M. Hercules, Chemiluminescence resulting from electrochemically generated species, *Science*, 145(3634), pp. 808–809 (1964).
- [20]. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd Ed. New York Weinheim: Wiley (2001).
- [21]. M. Sornambigai, L. Bouffier, N. Sojic, S.S. Kumar, Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) complex as a universal reagent for the fabrication of heterogeneous electrochemiluminescence platforms and its recent analytical applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, 415(24), pp. 5875–5898 (2023).
- [22]. J. Suomi, S. Kulmala, Hot electron-induced electrogenerated chemiluminescence, in *Reviews in Fluorescence 2009*, Ed. C.D. Geddes, pp. 47–73, NY: Springer New York (2011).
- [23]. A . W . K n i g h t , G . M . Greenway, Occurrence, mechanisms and

analytical applications of electrogenerated chemiluminescence. A review, *Analyst*, 119(5), pp. 879–890 (1994).

[24]. N. Sojic, S. Arbault, L. Bouffier, A. Kuhn, Applications of electrogenerated chemiluminescence in analytical chemistry, in *Luminescence in Electrochemistry*, Eds. F. Miomandre, P. Audebert, , pp. 257–291, Cham: Springer International Publishing (2017).

[25]. R. Abbasi, J. Liu, S. Suarasan, S. Wachsmann-Hogiu, SE-ECL on CMOS: a miniaturized electrochemiluminescence biosensor, *Lab. Chip*, 22(5), pp. 994–1005 (2022).

[26]. F. Mariani, I. Gualandi, W. Schuhmann, E. Scavetta, Micro- and nano-devices for electrochemical sensing, *Microchim. Acta*, 189(12), art. 459 (2022).

[27]. Y. Chen, H. Jiang, X. Liu, X. Wang, Engineered electrochemiluminescence biosensors for monitoring heavy metal ions: current status and prospects, *Biosensors*, 14(1), art. 9 (2023).

[28]. N. Lovecchio, F. Costantini, A. Nascetti, R. Petrucci, G. De Cesare, D. Caputo, Development of an electrochemiluminescence-based lab-on-chip using thin/thick film technologies', in 2019 IEEE 8th International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces (IWASI), Otranto, Italy: IEEE, pp. 79–83 (2019).

[29]. X. Ying, L. Zhou, W. Fu, Y. Wang, B. Su, Electrochemiluminescence devices for point-of-care testing, *Sens. Diagn.*, 2(3), pp. 480–491 (2023).

[30]. P. Núñez-Marinero, R.K.R. Gajjala, F.J. Del Campo, Screen-printed glassy carbon electrodes for electrogenerated chemiluminescence, *Electrochim. Acta*, 500, art. 144725 (2024).

[31]. Y. Shen, S. Zhao, F. Chen, Y. Lv, L. Fu, Enhancing sensitivity and selectivity: current trends in electrochemical immunosensors for organophosphate analysis, *Biosensors*, 14(10), art. 496 (2024).

[32]. A.-E. Radi, Electrochemical aptamer-based biosensors: recent advances and perspectives, *Int. J. Electrochem.*, 2011(1), pp. 1–17 (2011).

[33]. G. Valenti et al., Electrogenerated chemiluminescence from metal complexes-

based nanoparticles for highly sensitive sensors applications, *Coord. Chem. Rev.*, 367, pp. 65–81 (2018).

[34]. K. Muzyka, Y. Zholudov, A. Kukoba, D. Martynov, S. Misochenko, G. Khaled, Coreactant-change based strategy towards selective electrochemiluminescent detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous media, in 2020 IEEE 5th Middle East and Africa Conference on Biomedical Engineering (MECBME), Amman, Jordan: IEEE, pp. 1–4 (2020).

[35]. Z. Jia, H. Zhang, Y. Chen, Y. Fang, J. Zhang, S. Hu, Perovskite-based electrochemiluminescence analysis of H₂O₂, *RSC Adv.*, 14(28), pp. 19744–19751 (2024).

[36]. W.-B. Liang et al., Competitive method-based electrochemiluminescent assay with protein–nucleotide conversion for ratio detection to efficiently monitor the drug resistance of cancer cells, *Chem. Sci.*, 7(12), pp. 7094–7100 (2016).

[37]. Y. Hu, Y. Chen, Q. Tang, H. Liu, A sandwich-type ECL immunosensor for the sensitive determination of CEA content based on red emission carbon quantum dots as luminophores, *New J. Chem.*, 45(28), pp. 12613–12621 (2021).

[38]. A. Abdussalam, G. Xu, Recent advances in electrochemiluminescence luminophores, *Anal. Bioanal. Chem.*, 414(1), pp. 131–146 (2022).

[39]. G. Jie, G. Jie, Sensitive electrochemiluminescence detection of cancer cells based on a CdSe/ZnS quantum dot nanocluster by multibranched hybridization chain reaction on gold nanoparticles, *RSC Adv.*, 6(29), pp. 24780–24785 (2016).

[40]. J.-T. Cao, X.-L. Fu, F.-R. Liu, S.-W. Ren, Y.-M. Liu, Reduced graphene oxide-gold nanoparticles-catalase-based dual signal amplification strategy in a spatial-resolved ratiometric electrochemiluminescence immunoassay, *Analyst*, 145(1), pp. 91–96 (2020).

[41]. Y. Wei, H. Qi, C. Zhang, Recent advances and challenges in developing electrochemiluminescence biosensors for health

- analysis, *Chem. Commun.*, 59(24), pp. 3507–3522 (2023).
- [42]. Y. Zhang, M. Ma, H.A. Aisa, L. Chen, Oriented immobilization of IgG for immunosensor development, *Chemosensors*, 13(2), art. 50 (2025).
- [43]. A. Poschenrieder, M. Thaler, R. Junker, P.B. Luppá, Recent advances in immunodiagnosics based on biosensor technologies—from central laboratory to the point of care, *Anal. Bioanal. Chem.*, 411(29), pp. 7607–7621 (2019).
- [44]. I. Rahmawati, Y. Einaga, T. A. Ivandini, A. Fiorani, Enzymatic biosensors with electrochemiluminescence transduction, *ChemElectroChem*, 9(12), art. e202200175 (2022).
- [45]. T. M. Swager, K. A. Mirica, Introduction: chemical sensors, *Chem. Rev.*, 119(1), pp. 1–2 (2019).
- [46]. G. Valenti, A. Fiorani, E. Villani, A. Zanut, F. Paolucci, The essential role of electrode materials in ECL applications, Chapt. 6 in *Detection Science*, Ed. N. Sojic, pp. 159–175, Cambridge: Royal Society of Chemistry (2019).
- [47]. M. Pimpilova, A brief review on methods and materials for electrode modification: electroanalytical applications towards biologically relevant compounds, *Discov. Electrochem.*, 1(1), art. 12 (2024).
- [48]. S. A. Kitte et al., Stainless steel electrode for sensitive luminol electrochemiluminescent detection of H₂O₂, glucose, and glucose oxidase activity, *Anal. Chem.*, 89(18), pp. 9864–9869 (2017).
- [49]. C. Habis, J. Zaraket, M. Aillerie, Transparent conductive oxides. Part II. Specific focus on ITO, ZnO-AZO, SnO₂-FTO families for photovoltaics applications, *Defect Diffus. Forum*, 417, pp. 257–272 (2022).
- [50]. Y. Wang, S. Lin, H. Pang, Y. Wu, D. Yang, D. Li, Suppressing degradation of ITO electrode for electroluminescence device by transparent MoO₃ barrier layer, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 35(23), art. 1603 (2024).
- [51]. X. Yu, Q. Shen, M. Yu, W. Zhang, Q. Kang, D. Shen, An intense cathodic electrochemiluminescence from carbon-nanosheets in situ grown on glassy carbon electrode and application in immunoanalysis via biometallization strategy, *Microchim. Acta*, 191(9), art. 549 (2024).
- [52]. R. R. Pandey, C. C. Chusuei, Carbon nanotubes, graphene, and carbon dots as electrochemical biosensing composites, *Molecules*, 26(21), art. 6674 (2021).
- [53]. E. Martínez-Periñán, C. Gutiérrez-Sánchez, T. García-Mendiola, E. Lorenzo, Electrochemiluminescence biosensors using screen-printed electrodes, *Biosensors*, 10(9), art. 118 (2020).
- [54]. K. Vytrās, I. Svancara, R. Metelka, Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry, *J. Serbian Chem. Soc.*, 74(10), pp. 1021–1033 (2009).
- [55]. G. Valenti, A. Fiorani, H. Li, N. Sojic, F. Paolucci, Essential role of electrode materials in electrochemiluminescence applications, *ChemElectroChem*, 3(12), pp. 1990–1997 (2016).
- [56]. A. Yu. Arbenin et al., Prospects of application of ultramicroelectrode ensembles for voltammetric determination of compounds with close standard electrode potentials and different diffusion coefficients, *Chemosensors*, 10(10), art. 433 (2022).
- [57]. M.M. Collinson, P. Pastore, K.M. Maness, R.M. Wightman, Electrochemiluminescence interferometry at microelectrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(9), pp. 4095–4096 (1994).
- [58]. S. J. Fredrick, E. M. Gross, Use of microelectrodes for electrochemiluminescent detection in microfluidic devices, *Bioanalysis*, 1(1), pp. 31–36 (2009).
- [59]. J. K. Arthur, M. A. Roueini, A numerical study of geometric and flow factors influencing the performance of micropillar electrode biosensors, *Discov. Appl. Sci.*, 6(10), art. 535 (2024).
- [60]. B. Ledden, J. Bruton, Ring electrode geometry for microfluidic electrochemistry, *Sens. Actuators B: Chem.*, 297, art. 126735 (2019).
- [61]. S. F. Douman, E. Brennan, E. I. Iwuoha, R. J. Forster, Wireless electrochemiluminescence at nafion–carbon

microparticle composite films, *Anal. Chem.*, 89(21), pp. 11614–11619 (2017).

[62]. H. Yuan et al., Rapid and sensitive electrochemiluminescence detection using easily fabricated sensor with an integrated two-electrode system, *RSC Adv.*, 14(5), pp. 3241–3249 (2024).

[63]. H. Qi, Y. Peng, Q. Gao, C. Zhang, Applications of nanomaterials in electrogenerated chemiluminescence biosensors, *Sensors*, 9(1), pp. 674–695 (2009).

[64]. H. Chen, J. Huang, R. Zhang, F. Yan, Dual-mode electrochemiluminescence and electrochemical sensor for alpha-fetoprotein detection in human serum based on vertically ordered mesoporous silica films, *Front. Chem.*, 10, art. 1023998 (2022).

[65]. A. Walcarius, Template-directed porous electrodes in electroanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 396(1), pp. 261–272 (2010).

[66]. J. Miao, T. Ren, L. Dong, J. Zhu, H. Chen, 'Double-template synthesis of CdS nanotubes with strong electrogenerated chemiluminescence', *Small*, 1(8–9), pp. 802–805 (2005).

[67]. E. Katz, S. Minko, J. Halámek, K. MacVittie, K. Yancey, Electrode interfaces switchable by physical and chemical signals for biosensing, biofuel, and biocomputing applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, 405(11), pp. 3659–3672 (2013).

[68]. S. E. Rosenwald, W. B. Nowall, N. Dontha, W. G. Kuhr, Laser interference pattern ablation of a carbon fiber microelectrode: biosensor signal enhancement after enzyme attachment, *Anal. Chem.*, 72 (20), pp. 4914–4920 (2000).

[69]. C. S. Saraj et al., Laser-induced periodic surface structured electrodes with 45% energy saving in electrochemical fuel generation through field localization, *Opto-Electron. Adv.*, 5(11), art. 210105 (2022).

[70]. A. A. Kava, C. S. Henry, Exploring carbon particle type and plasma treatment to improve electrochemical properties of stencil-printed carbon electrodes, *Talanta*, 221, art. 121553 (2021).

[71]. V. Vasylykovskyi, I. Gnilitskyi, D. Snizhko, Y. Zholudov, K. Muzyka, Glossy carbon

electrodes with laser-induced periodic surface structures for electrochemiluminescent analysis, *Sens. Elektron. Mikrosist. Tehnol.*, 20(3), pp. 51–58 (2023).

[72]. W. Alnusirat, M. Kyrychok, S. Bellucci, I. Gnilitskyi, Impact of ultrashort laser nanostructuring on friction properties of AISI 314 LVC, *Symmetry*, 13(6), art. 1049 (2021).

[73]. K. L. Brown, Electrochemical preparation and characterization of chemically modified electrodes, in *Voltammetry*, Eds. N. Maxakato, S. Gwebu, G. Mhlongo, IntechOpen (2019).

[74]. Y. Pan et al., Mass transport control over a conductive MOF 3D thin film to improve gas sensing, *J. Mater. Chem. A*, 12(39), pp. 26902–26908 (2024).

[75]. O. Oluwatosin Abegunde et al., Overview of thin film deposition techniques, *AIMS Mater. Sci.*, 6(2), pp. 174–199 (2019).

[76]. B. Della Ventura et al., Biosensor surface functionalization by a simple photochemical immobilization of antibodies: experimental characterization by mass spectrometry and surface enhanced Raman spectroscopy, *Analyst*, 144(23), pp. 6871–6880 (2019).

[77]. A. Sharma, S.B. Eadi, H. Noothalapati, M. Otyepka, H.-D. Lee, K. Jayaramulu, Porous materials as effective chemiresistive gas sensors, *Chem. Soc. Rev.*, 53(5), pp. 2530–2577 (2024).

[78]. C. Mariani, S. Bogialli, F. Paolucci, P. Pastore, A. Zanutt, G. Valenti, Enhancing electrochemiluminescence intensity through emission layer control, *Electrochim. Acta*, 489, art. 144256 (2024).

[79]. L. Yang, X. Gu, J. Liu, L. Wu, Y. Qin, Functionalized nanomaterials-based electrochemiluminescent biosensors and their application in cancer biomarkers detection, *Talanta*, 267, art. 125237 (2024).

[80]. Y. Wang, W. Feng, Conductive polymers and their composites for biological application, in *Conductive polymers and their composites*, pp. 153–203, Singapore: Springer Nature Singapore (2022).

- [81]. L. Zhu, Y. Li, F. Tian, B. Xu, G. Zhu, Electrochemiluminescent determination of glucose with a sol–gel derived ceramic–carbon composite electrode as a renewable optical fiber biosensor, *Sens. Actuators B: Chem.*, 84(2–3), pp. 265–270 (2002).
- [82]. G. I. Dzhardimalieva, I.E. Uflyand, Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices, *J. Polym. Res.*, 25(12), art. 255 (2018).
- [83]. S. Wang, K. Cao, L. Xu, D. Zhao, Y. Tong, Carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrode materials for supercapacitors, *Appl. Phys. A*, 128(1), art. 81 (2022).
- [84]. J. Wang, Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles, *Microchim. Acta*, 177(3–4), pp. 245–270, (2012).
- [85]. B. Mohan, S. Kumar, V. Kumar, T. Jiao, H.K. Sharma, Q. Chen, Electrochemiluminescence metal-organic frameworks biosensing materials for detecting cancer biomarkers, *Trends Anal. Chem.*, 157, art. 116735, (2022).
- [86]. Y. Pan, Z. Wang, X. Zhao, W. Deng, H. Xia, On axisymmetric dynamic spin coating with a single drop of ethanol, *J. Fluid Mech.*, 951, art. A30 (2022).
- [87]. E. Guzmán, F. Ortega, R.G. Rubio, Layer-by-layer materials for the fabrication of devices with electrochemical applications, *Energies*, 15(9), art. 3399 (2022).
- [88]. W. Yang et al., Electrophoretic deposition of Ru(bpy)₃²⁺ in vertically-ordered silica nanochannels: a solid-state electrochemiluminescence sensor for prolidase assay, *Biosens. Bioelectron.*, 247, art. 115967 (2024).
- [89]. D. Mandler, S. Kraus-Ophir, Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing, *J. Solid State Electrochem.*, 15(7–8), pp. 1535–1558, (2011).
- [90]. M. Rizwan, M.U. Ahmed, G. Xu, Eds., *Low-cost Diagnostics: Fabrication, Materials, and Applications*. Royal Society of Chemistry (2024).
- [91]. A. Garcia-Cruz et al., Controlled poly(pyrrole) patterning by microcontact printing on glass and poly(ethylene terephthalate) substrates, *Microelectron. Eng.*, 121, pp. 167–174 (2014).
- [92]. R. Tortorich, H. Shamkhalichenar, J.-W. Choi, Inkjet-printed and paper-based electrochemical sensors, *Appl. Sci.*, 8(2), art. 288 (2018).
- [93]. A. Hayat, L. Barthelmebs, A. Sassolas, J.-L. Marty, An electrochemical immunosensor based on covalent immobilization of okadaic acid onto screen printed carbon electrode via diazotization-coupling reaction, *Talanta*, 85(1), pp. 513–518 (2011).
- [94]. J. Wang, Y. Xu, M. Liu, F. Niu, J. Liu, ‘Facile fabrication of solid-state electrochemiluminescence sensor via non-covalent π - π stacking and covalent bonding on graphite electrode, *Electroanalysis*, 28(5), pp. 936–939 (2016).
- [95]. E. Waidely, A.-R. O. Al-Yuobi, A. S. Bashammakh, M. S. El-Shahawi, R. M. Leblanc, Serum protein biomarkers relevant to hepatocellular carcinoma and their detection, *Analyst*, 141(1), pp. 36–44 (2016).
- [96]. D. Martynov, D. Snizhko, M. Slipchenko, Y. Zholudov, Technology of electrochemiluminescence sensors based on Langmuir-Blodgett films with polycyclic organic phosphors’, in 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology, Kharkiv, Ukraine: IEEE, pp. 1–5 (2023).
- [97]. I. Rendón-Enríquez et al., Thin polymer films by oxidative or reductive electropolymerization and their application in electrochromic windows and thin-film sensors, *Molecules*, 28(2), art. 883 (2023).
- [98]. S. Hu, Z. Cao, L. Zhou, R. Ma, B. Su, Electrochemiluminescence imaging of latent fingerprints by electropolymerized luminol, *J. Electroanal. Chem.*, 870, art. 114238, (2020).
- [99]. A. Pasquarelli, Bioreceptor immobilization, in *Biosensors and Biochips. Learning Materials in Biosciences*, pp. 161–184, Cham: Springer International Publishing (2021).
- [100]. A. H. Mostafavi et al., Advances in surface modification and functionalization

for tailoring the characteristics of thin films and membranes via chemical vapor deposition techniques, *J. Appl. Polym. Sci.*, 140(15), art. e53720 (2023).

[101]. W. Putzbach, N. Ronkainen, Immobilization techniques in the fabrication of nanomaterial-based electrochemical biosensors: a review, *Sensors*, 13(4), pp. 4811–4840 (2013).

[102]. J. H. Kim, J. Kim, Post-synthesis modification of photoluminescent and electrochemiluminescent Au nanoclusters with dopamine, *Nanomaterials*, 11(1), art. 46, (2020).

[103]. A. M. Trimukhe, K. N. Pandiyaraj, A. Tripathi, J. S. Melo, R. R. Deshmukh, Plasma surface modification of biomaterials for biomedical applications, in *Advances in Biomaterials for Biomedical Applications. Advanced Structured Materials*, Eds. A. Tripathi and J. S. Melo, 66, pp. 95–166, Singapore: Springer Singapore (2017).

[104]. Y. Zhao et al., Near-IR photoinduced electrochemiluminescence imaging with structured silicon photoanodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16(9), pp. 11722–11729 (2024).

[105]. V. Vasylykovskiy et al., ‘Electrochemiluminescence and stability of cesium lead halide perovskite nanocrystals’, *J. Lumin.*, 261, art. 119932 (2023).

[106]. H. Wei, E. Wang, Electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium and its applications in bioanalysis: a review, *Luminescence*, 26(2), pp. 77–85 (2011).

[107]. J.-L. Liu, Z.-L. Tang, J.-Q. Zhang, Y.-Q. Chai, Y. Zhuo, R. Yuan, Morphology-controlled 9,10-diphenylanthracene nanoblocks as electrochemiluminescence emitters for microRNA detection with one-step DNA walker amplification, *Anal. Chem.*, 90(8), pp. 5298–5305 (2018).

[108]. X. Lv et al., Aggregation-induced electrochemiluminescence immunosensor based on 9,10-diphenylanthracene cubic nanoparticles for ultrasensitive detection of aflatoxin B1, *ACS Appl. Bio Mater.*, 3(12), pp. 8933–8942 (2020).

[109]. J.-L. Liu, Z.-L. Tang, Y. Zhuo, Y.-Q. Chai, R. Yuan, Ternary electrochemiluminescence system based on rubrene microrods as luminophore and Pt nanomaterials as coreaction

accelerator for ultrasensitive detection of microRNA from cancer cells, *Anal. Chem.*, 89(17), pp. 9108–9115 (2017).

[110]. M. Zhao, L. Bai, W. Cheng, X. Duan, H. Wu, S. Ding, Monolayer rubrene functionalized graphene-based electrochemiluminescence biosensor for serum cystatin C detection with immunorecognition-induced 3D DNA machine, *Biosens. Bioelectron.*, 127, pp. 126–134 (2019).

[111]. D. Acharya et al., An ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence-based immunoassay for specific detection of Zika virus, *Sci. Rep.*, 6(1), art. 32227 (2016).

[112]. E. Yang, Y. Zhang, Y. Shen, Quantum dots for electrochemiluminescence bioanalysis - a review, *Anal. Chim. Acta*, 1209, art. 339140 (2022).

[113]. W.-W. Zhao, J. Wang, Y.-C. Zhu, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, Quantum dots: electrochemiluminescent and photoelectrochemical bioanalysis, *Anal. Chem.*, 87(19), pp. 9520–9531 (2015).

[114]. V. Vasylykovskiy, I. Bepalova, M. Slipchenko, O. Slipchenko, Y. Zholudov, B. Chichkov, Review: electrochemiluminescence of perovskite-related nanostructures, *Crystals*, 13(3), art. 455 (2023).

[115]. Y. Chen, X. Zhong, Q. Yang, H. Chen, N. Hao, S. Hu, A perovskite-based electrochemiluminescence aptasensor for tetracycline screening, *Luminescence*, 39(3), art. e4717 (2024).

[116]. J. Li et al., Stable halide perovskite CsPbBr₃ nanocrystals assisted by covalent-organic frameworks for electrochemiluminescence analysis in an aqueous medium, *Anal. Chem.*, 96(42), pp. 16783–16792 (2024).

[117]. R.-R. Zhang et al., Ultrasensitive electrochemiluminescence sensor based on perovskite quantum dots coated with molecularly imprinted polymer for prometryn determination, *Food Chem.*, 370, art. 131353 (2022).

[118]. T. Skrypnyk, I. Bepalova, L. Boesel, O. Sorokin, Enhancing the stability of perovskite nanocrystals in polyacrylate composites, *Funct. Mater.*, 31(2), pp. 252–259 (2024).

Стаття надійшла до редакції 24.04.2025 р.

PACS: 78.60.-b, 82.45.-h, 61.46.+w

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.2.333194>

ELECTROCHEMILUMINESCENT SENSORS: MANUFACTURING TECHNOLOGIES AND ANALYTICAL CAPABILITIES. REVIEW

*D. Yu. Martynov^{1,2}, E. V. Shlein^{3,4}, D. V. Snizhko¹, Ia. M. Gnilitskyi^{5,6}, I. I. Bespalova²,
M. I. Slipchenko^{2,3}, Yu. T. Zholudov¹*

¹ Kharkiv National University of Radio Electronics, 14 Nauky Ave, Kharkiv, 61166, Ukraine
e-mail: martynov.d.yu@gmail.com, dmytro.snizhko@nure.ua, yuriy.zholudov@nure.ua

² Institute for Scintillation Materials, National Academy of Sciences of Ukraine,
60 Nauky Ave, Kharkiv, 61072, Ukraine

e-mail: iiganinabespalova@gmail.com, naukovets.big@gmail.com,

³ National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”,
2b Kirpichova St, Kharkiv, 61002, Ukraine
e-mail: schlein.elena@gmail.com

⁴ Leibniz University Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover, Germany

⁵ LLC Novinanolab, 5 Pasternaka St, Lviv, 79015, Ukraine
e-mail: iaroslav.gnilitskyi@novinano.com

⁶ Lviv Polytechnic National University, 12 Stepan Bandera St, Lviv, 79013, Ukraine

Abstract. The paper presents a comprehensive review of current research and technological approaches in the development of electrochemiluminescent (ECL) sensors, based on data from the literature and the results of our own research. It analyzes the basic principles of operation of these devices, the design features of electrode systems, methods for modifying their surfaces using nanomaterials and composites, as well as various technologies for applying active layers. The relationship between the structure of the sensor and its analytical efficiency, in particular the increase in sensitivity and selectivity, which is of key importance for use in biomedicine, environmental monitoring, and industrial analytics, is outlined. The article also contains a comparative analysis of modern methods for generating ECL signals and suggests promising areas for further research on the integration of innovative materials and technologies to optimize the performance of sensor systems. The work aims to systematize existing knowledge in the field and identify the main challenges to the expansion of ECL sensor applications.

Keywords: electrochemiluminescent sensors, nanotechnology, biomedical diagnostics, Langmuir-Blodgett method, laser-induced periodic structures, perovskites