

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Васильевой Анны Алексеевны на тему: «Синтез композитов на основе полианилина, допированного наночастицами металлов для электрохимических сенсоров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности

1.4.6. Электрохимия

Диссертационная работа Анны Алексеевны Васильевой посвящена созданию и исследованию электродных систем на основе металлических наночастиц, внедренных в полианилиновую матрицу. Разработка методики получения наноструктурированных электродов на основе электропроводящего полианилина (ПАНИ) открывает новые возможности для решения проблемы миниатюризации электрохимических устройств (в частности, бесферментных электрохимических сенсоров для определения ионов железа, аскорбиновой кислоты и др.), что крайне важно для (био)медицинских приложений. В связи с этим актуальность проведенного исследования бесспорна.

Анна Алексеевна провела подробные исследования реакции полимеризации *in situ* анилина в малых объемах реакционной зоны и получила *устойчивые* покрытия ПАНИ на поверхностях различной топологии: планарные (покровные стекла, медные пластины, покровные стекла со слоем оксида индия–олова, покровные стекла с напылением золота) и наноструктурированные подложки (мембраны анодированного оксида алюминия (АОА) с дополнительными модифицирующими подслоями: гексаметилдисилазан, (3-аминопропил)триэтоксисилан, ZnO, ZnS, TiO₂). Следует отметить, что одной из основных проблем, ограничивающей практическое использование ПАНИ является сложность нанесения этого полимера на подложки из-за низкой адгезии полимера к любым поверхностям. Разработка методики, позволяющей получать устойчивые покрытия ПАНИ непосредственно на поверхности подложек, является чрезвычайно важным результатом, который был достигнут в данной работе. При этом диссертант показал, что ПАНИ 3D архитектуры (наноструктурированные системы) более предпочтителен из-за бóльшей делокализации заряда по сравнению с ПАНИ 2D архитектуры. Установлено, что транспорт заряда по ПАНИ наиболее эффективен в случае синтеза на Alst/ZnS подложке из-за наибольшего содержания поляронных фрагментов.

В работе А.А. Васильева использовала перспективный метод лазерно-индуцированного осаждения (ЛИО) металлических наночастиц (МНЧ) для получения нанокомпозитов на основе ПАНИ. Синтез МНЧ методом ЛИО был проведен для ряда новых коммерчески доступных прекурсоров – солей органических кислот, металлоорганических комплексов, неорганических соединений платины, серебра, золота,

рутения. Диссертант разработал методики получения нанокомпозитов ПАНИ–МНЧ 2D и 3D архитектуры. Важной составляющей данного исследования является изучение взаимосвязи состава, структуры и свойств синтезируемых нанокомпозитов. Показано, что при ЛИО из раствора прекурсоров $C_7H_5AgO_2 + Pt(NH_3)_4(OH)_2$ образуются нанокристаллы платины и серебра с формированием биметаллического сплава в области контакта монометаллических фаз.

А.А. Васильева продемонстрировала *i)* применение синтезированных ею АОА–ПАНИ структур в качестве вольтамперометрических сенсоров на аскорбиновую кислоту в диапазоне концентраций от 2.5×10^{-3} до 5×10^{-2} моль/л; *ii)* применение композитов АОА–ПАНИ–Ag в качестве потенциометрических сенсоров на глюкозу; *iii)* применение миниатюрных электродов на основе АОА–ПАНИ–Ag для детектирования глюкозы в реальных биологических образцах – плазме крови лабораторных крыс.

Диссертационная работа изложена на 148 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы (160 ссылок) и приложения. Во введении кратко, но ёмко, сформулированы актуальность, основные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. В главе I (литературный обзор) содержатся данные о структуре, свойствах и методах получения полианилина, методах получения каталитически активных электродных поверхностей на основе МНЧ, электрохимических процессах на ПАНИ и ПАНИ–МНЧ нанокомпозитах. В главе II автор описывает экспериментальную часть, а именно все реагенты и материалы, методики синтеза и используемые в диссертационной работе физико-химические методы исследования (ИК и КРС спектроскопии, спектроскопия поглощения, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), спектроскопия импеданса, хроноамперометрия). В III главе диссертант приводит собственные исследования, основные результаты которых рассмотрены в отзыве выше.

Хотела бы подчеркнуть, что А.А. Васильева провела очень большую экспериментальную работу, диссертация добротная, хорошо написана и аккуратно оформлена. Полученные результаты значимы для развития фундаментальных представлений в электрохимии. Установленные в работе закономерности дают возможность прогнозировать области их практического применения, в частности, для создания новых материалов для биомедицины.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её практическая значимость и выводы существенных замечаний не вызывают. Содержание диссертации А.А. Васильевой полностью соответствует специальности 1.4.6. Электрохимия.

По работе есть следующие вопросы:

- 1) Автор использует в работе подложки структурированного алюминия (Alst) с различными дополнительными модифицирующими подслоями. Например, в случае подложек Alst/ZnO и Alst/ZnS отмечается относительно большой сдвиг одной из полос, ассоциированных с поляроном/биполяроном. Это изменение частоты колебаний может быть связано, как справедливо отмечает диссертант, с усилением локального взаимодействия за счет *n-p* перехода при контакте *p*-полупроводника (ПАНИ) с *n*-полупроводником (ZnO, ZnS). Однако, что автор ожидал получить при использовании в качестве подложек гексаметилдисилазана (HMDS) и (3-аминопропил)триэтоксисилана (APTES) не совсем понятно. Чем обусловлен выбор HMDS и APTES?
- 2) Для исследования ЛИО из соединений платины автор выбрал в качестве одного из прекурсоров достаточно дорогой катализатор Карstedта. Почему не использовали значительно более дешевую и доступную гексахлорплатиновую кислоту?
- 3) На стр. 110 диссертант пишет, что три вида электрохимических процессов (выделение водорода, окисление аскорбиновой кислоты, окисление глюкозы) были реализованы на полученных в рамках данной работы образцах ПАНИ, ПАНИ–Ru, ПАНИ–Ag, ПАНИ–AgPt, ПАНИ–AgAu. Почему не протестированы образцы с медью?

Замечания:

- 1) На стр. 36 диссертант приводит в Таблице 1 формулы и названия прекурсоров для ЛИО. В частности, *n*-дивинилбензол медный комплекс. Вместо структурной формулы дан комментарий: «Комплекс меди и сшитого сополимера дивинилбензола с анилином». При этом на стр. 63 этот комплекс назван как «полидивинилбензол медный комплекс», а на стр. 64 уже «*n*-дивинилбензол медный комплекс» (*n*, т.е. пара). Однако «поли» и «пара» – совершенно разные вещи, которые не следует путать. В идеале следовало привести названия всех использованных для ЛИО прекурсоров по ИЮПАК.

2) На мой взгляд, в таблицах 3–7 кроме качественных (растворяется или не растворяется), следовало привести количественные критерии растворимости выбранных прекурсоров в изученных растворителях. Автор делает вывод на стр. 88, что «чем выше растворимость прекурсора в выбранном растворителе, тем выше эффективность осаждения, так как чем выше растворимость, тем больше количество доступных для восстановления ионов металла». Однако концентрации автор упоминает только для ЛИО из соединений серебра (стр. 73 «... для ацетонитрильного раствора при тех же условиях осаждения наблюдается агломерация НЧ, что может быть вызвано различной растворимостью ацетата серебра в метаноле и ацетонитриле (1 мг/мл в метаноле и 1.8 мг/мл в ацетонитриле)»), тогда как остальных прекурсоров данная информация отсутствует.

Указанные вопросы и замечания ни в коей мере не затрагивают основных результатов и выводов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях и анализе, как собственных данных, так и имеющихся в литературе.

Публикации отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в журналах WoS (все Q1) и Scopus, а также тезисах 11 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертация Васильевой Анны Алексеевны на тему «Синтез композитов на основе полианилина, допированного наночастицами металлов для электрохимических сенсоров» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 г. № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Васильевна Анна Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент по специальности,
профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений
Института химии СПбГУ

02.11.2022 г.  Исламова Регина Маратовна