

## 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

**Актуальность темы.** Разработка миниатюрных электрохимических сенсоров для применения в медицине, пищевой промышленности, контроле окружающей среды и т.д. является актуальной задачей. Актуальность диссертационной работы Васильевой А.А. обуславливается исследованием новых сенсорных сред, в которых в качестве катализатора электрохимических процессов окисления-восстановления используются наночастицы металлов. Для увеличения площади поверхности сенсоров автор исследовала структуры на основе микропористого оксида алюминия, покрытого слоями полианилина. Актуальность темы подтверждается также многочисленными публикациями по аналогичным темам, имеющимися в литературе.

**Научная новизна.** Разработана методика синтеза слоев полианилина на поверхностях различной топологии, изучено влияние параметров синтеза на структуру и свойства получаемых полимерных покрытий. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии изучено влияние на структуру и морфологию ПАНИ тонких подслоев ZnO, ZnS, TiO<sub>2</sub>, гексаметилдисилазана – HMDS и (3-аминопропил)триэтоксисилана - APTES на поверхности подложки. Важным элементом новизны является получение методом лазерно-индуцированного осаждения из не применявшихся ранее прекурсоров наночастиц металлов - Cu, Ag, Pt, Au, Ru, AgPt, AgAu на слоях полианилина и исследование

полученных наноструктур Показано, что полученные наноструктуры активны в электрохимических процессах выделения водорода, окисления аскорбиновой кислоты и глюкозы.

**Положения, выносимы на защиту**, обоснованы экспериментальными результатами, полученными в рецензируемой диссертационной работе.

**Структура работы** традиционная. Работа начинается с обзора литературы, в котором описаны два объекта, существенные для последующего изложения – полианилин и наночастицы металлов, получаемые методом лазерного осаждения из комплексных соединений. К этим разделам добавлено описание электрохимических процессов для выбранных трех реакций описание процессов получения микропористого оксида алюминия с упорядоченной системой пор.

Во второй главе описаны методы исследования. Они включают получение подложек для синтеза полианилина. Подробно описаны, в частности, процессы получения мембран из микропористого оксида алюминия. Должное внимание уделено описанию методов микросинтеза слоев полианилина и осаждения наночастиц металлов на полученные слои полианилина. Полученные объекты исследования с помощью большого числа методов, позволяющих охарактеризовать структуру получаемых материалов и сенсорных сред. Электрохимические измерения выполнены с использованием циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

Экспериментальная часть работы изложена в третьей главе, которая при этом названа как обсуждение результатов. Описан процесса “in situ” микросинтеза слоев полианилина на планарных и наноструктурированных поверхностях. Описаны изменения структуры слоев при варьировании широкого набора параметров синтеза. В результате установлены оптимальные параметры синтеза полимерных слоев внутри пор



наномембран. Описаны результаты синтеза металлических наночастиц и наноструктур Cu, Ag, Au, Pt, Ru, AgPt, AgAu методом лазерноиндуцированного осаждения из коммерчески доступных прекурсоров. Продемонстрировано осаждение наночастиц металлов на слои, в том числе формирование наночастиц на поверхности полианилина внутри пор мембраны. Исследована возможность применения разработанных структур в качестве активной среды вольтамперометрических сенсоров на аскорбиновую кислоту в диапазоне концентраций от  $2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л и в качестве потенциометрических сенсоров на глюкозу. Применимость миниатюрных электродов на основе разработанных структур для детектирования глюкозы продемонстрирована на примере реальных биологических образцов.

Замечания и вопросы по тексту диссертации.

1. Насколько уместно сравнивать морфологию НЧ, полученных из растворов разной концентрации в различных растворителях? Очевидно, что от этих характеристик зависят скорости зародышеобразования и роста кристаллов из раствора комплексных соединений. Наверное, это требует отдельного исследования.

2. Как обеспечивалось экспонирование раствора внутри пор непрозрачной матрицы. Может быть, концентрирование НЧ вблизи выхода пор на поверхность обусловлено как раз непроникновением света внутрь пор.

3. Какова судьба продуктов восстановления лигандов при лазерном осаждении наночастиц металлов? Возможно ли, что именно они, а не наночастицы металлов обладают каталитическими свойствами.

4. Насколько уверенно на циклических вольтамперограммах можно разделить интересующий нас процесс от побочных электрохимических процессов?

Сделанные замечания не затрагивают существа работы и положений, выносимых на защиту. Публикации в полной мере описывают основное содержание диссертации.

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, профессор ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

02.11.2022 г.



Михайлов Михаил Дмитриевич

