

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Комолова Алексея Сергеевича на диссертационную работу Хайруллиной Евгении Мусаевны по теме  
**«Лазерно-индуцированный синтез металлических наноструктурированных электродов для бесферментных сенсоров»**,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа Хайруллиной Евгении Мусаевны посвящена исследованию химико-физических особенностей процессов лазерно-индуцированного синтеза металлических наноструктурированных материалов. Синтезированные материалы продемонстрировали свойства электрохимического сенсорного отклика на экспозицию к растворам глюкозы, пероксида водорода и дофамина. Рассмотрены варианты лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – воздух, границе раздела подложка – жидкая реакционная и на границе раздела подложка – твердая реакционная среда.

Применение лазерно-индуцированного синтеза для формирования компонент сенсорных устройств безусловно перспективно в плане дизайна новых электрохимических сенсорных систем. Лазерно-индуцированный синтез позволяет проводить модификацию морфологии подложки, в том числе для увеличения адгезии к ней вновь синтезированного слоя. Это является одним из выгодных отличий лазерно-индуцированного синтеза от других методов нанесения пленок, таких как осаждение из раствора, например, спин-коатинг. Таким образом, тема диссертационной работы, связанная с систематическим исследованием процесса лазерно-индуцированного синтеза металлических наноструктурированных материалов, обладающих электрохимическими сенсорными свойствами, является актуальной.

Цель работы состояла в изучении физических особенностей лазерно-индуцированных процессов на границе раздела подложка – реакционная среда для синтеза электрохимически-активных наноструктурированных материалов. Подробный анализ известных ранее литературных данных по теме проведенной работы представлен в **первой главе** диссертационной работы. Приведено сравнение подхода, используемого в данной работе, в котором источником формирующейся металлической фазы выступает прекурсор, и известного ранее подхода, где источником металлической фазы является непосредственно подложка. Рассмотрены известные методы улучшения адгезии сенсорных слоев к подложке. Среди них рассмотрены

методы глубокой очистки поверхности, плазменная обработка, травление, лазерное структурирование. В качестве аддитивного метода синтеза материалов рассмотрен лазерно-индуцированный синтез. По сравнению с субтрактивными подходами, где для получения электродов заданной формы используются процессы травления преднанесенной пленки по трафарету, аддитивный синтез позволяет непосредственно произвести локализованный синтез структуры требуемой геометрии и состава на поверхности подложки. Рассмотрены основные принципы функционирования электрохимических сенсорных устройств и преимущества использования в их составе наноструктурированных материалов.

Во **второй главе** описаны методы исследования, использованные в данной диссертационной работе, и представлено описание объектов исследования. Основой экспериментальной методикой являлся лазерно-индуцированный синтез. Для облучения границы раздела подложка – раствор применяли излучение непрерывного лазерного источника с длиной волны 532 нм. Для лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда использовали фемтосекундный лазер с длительностью импульса 120 фс, частотой следования 80 МГц на длине волны 780 нм. Для характеристики образцов использовали достаточно мощный комплекс методов. Среди них электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Электрохимические исследования сенсорных свойств полученных электродных материалов проводились в трехэлектродной ячейке, в которой в качестве рабочего электрода выступал вновь синтезированный материал, в качестве электрода сравнения – хлорсеребрянный и в качестве вспомогательного – платиновая проволока.

**Третья глава** посвящена рассмотрению установленных особенностей процесса лазерно-индуцированного синтеза и установленных свойств вновь синтезированных материалов, металлических сенсорных слоев. При синтезе на границе раздела подложка – воздух с последующим формированием слоя меди проводили предварительную лазерно-индуцированную модификацию поверхности. В качестве поверхностей подложек использовали стеклокерамику, стекло, полиимид, полиэтиленнафталат и полиэтилентерефталат. С целью оптимизации исходных Cu электродов была проведена их модификация путем синтеза Au наноструктур непосредственно на поверхности Cu электродов, где в качестве восстановителя выступала элементарная медь. Вторым методом оптимизации исходных электродов состоял в проведении электрохимического окисления поверхности исходного Cu электрода для создания поверхностного слоя оксида и гидроксида меди.

В результате лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда сформированы Ni-Au, Ni и Pt электроды. Исследована их сенсорная активность по отношению к D-глюкозе. Для этого применяли метод циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. В результате лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – твердая реакционная среда произведен синтез Ni и Cu электродов путем их восстановления из оксидов. Установлена их электрохимическая активность по отношению к D-глюкозе.

В ходе работы сформулированы основные выводы, обсуждение которых представлено в **третьей главе**. Среди наиболее важных результатов диссертационной работы отмечу следующее. Впервые установлены ключевые параметры лазерного воздействия на границу раздела подложка – реакционная среда в случае лазерной модификации поверхности на воздухе. Впервые проведен лазерно-индуцированный синтез Cu слоев структур на границе раздела подложка – воздух на поверхности подложек стекла, стеклокерамики, полиимида, полиэтиленафталата и полиэтилентерефталата. Cu слои, синтезированные на гибких подложках, обладают высокой адгезией и сохраняют функциональные свойства при 10000-кратном изгибе.

Предложен новый метод синтеза слоев на основе Ni в ходе процесса лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда. При варьировании состава прекурсора и использовании одного и того же лазерного источника произведен синтез слоев Ni-Au и Ni-Pt поверх слоев Ni.

Впервые методом лазерно-индуцированного синтеза сформирован слой нановискеров (наноигл) CuO на поверхности Cu электрода, слой нанокубов Ag с октаэдрическими ядрами Au, и слой наночастиц Au, иммобилизованных на поверхности Cu-Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Впервые установлены значения электрохимического сенсорного отклика слоев Cu-Au и Cu-CuO, сформированных методом лазерно-индуцированного синтеза, на экспозицию к растворам D-глюкозы. Показано, что модификация электродов наноструктурами на основе золота позволяет существенно улучшить аналитические характеристики сенсоров, а именно увеличить чувствительность анализа глюкозы более, чем в 8 раз, и снизить предел определения с 3 мкМ до 0,1 мкМ.

Все основные выводы и результаты, изложенные в диссертации, являются новыми, то есть получены впервые и вносят существенный вклад в химию твердого тела. Выводы вполне обоснованы, они базируются на комплексе научных экспериментов, проведенных автором, и теоретическом анализе полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного научного оборудования, в том

числе системы электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40VP с полевым катодом, дифрактометра Bruker «D2 Phaser».

Результаты диссертации прошли достойную апробацию на Российских и международных научных конференциях. По теме диссертации автором опубликовано 5 научных статей. Из них 5 статей опубликованы в журналах, которые входят в международные базы научного цитирования Web of Science и/или Scopus.

Некоторые частные аспекты обсуждаемой диссертационной работы, как и любой большой научной работы, требуют дополнительного пояснения, вследствие чего возникли следующие вопросы.

1. В Таблице 17 приведены условия лазерного воздействия при лазерно-индуцированном синтезе на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, а именно плотность мощности излучения для структур на основе стеклокерамики, полиимида, полиэтиленнафталата и полиэтилентерефталата. Скажите, как выбирались эти значения плотности мощности. Проводилось ли сравнение результатов синтеза при этих выбранных значениях и при каких-либо других? Были ли установлены пороговые значения лазерно-стимулированной десорбции с исследованных поверхностей, то есть таких значений плотности мощности, при которых будет происходить удаление материала с поверхности?

2. Прочтение диссертационной работы осложнено неконкретностью некоторых формулировок в начале работы. И хотя читатель может углубиться в содержание Главы 3 и суть формулировок для себя уточнить, в качестве ответа на вопрос прошу пояснить следующее. В Положении 3, выносимом на защиту, содержатся следующие отрывки текста: «в процессе формирования электродных материалов», «формирование металлических структур», «с устойчивым контактом с подложкой». Каких электродных материалов и каких металлических структур? Всех? Как оценивалась устойчивость контакта с подложкой?

В целом, диссертационная работа Хайруллиной Евгении Мусаевны «Лазерно-индуцированный синтез металлических наноструктурированных электродов для бесферментных сенсоров», является полной научно-квалификационной работой. Представленные в работе результаты вносят существенный вклад в решение фундаментальной научной проблемы установления условий лазерно-индуцированного синтеза наноструктурированных металлических слоев на поверхности твердого тела. Результаты работы могут быть применены при разработке электрохимических сенсорных устройств.

Все приведенные выше замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Считаю, что работа Хайруллиной Евгении Мусаевны на тему: «Лазерно-индуцированный синтез металлических наноструктурированных электродов для бесферментных сенсоров» полностью соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Хайруллина Евгения Мусаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета

доктор физико-математических наук, ученое звание – доцент,  
профессор кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского  
государственного университета

10 октября 2024 г.



/Комолов А.С./