



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматике и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук
(ИАПУ ДВО РАН)

Радио ул., д. 5, Владивосток, 690041
Телефон (423) 2310439, факс (423) 2310452
E-mail: director@iacp.dvo.ru, http: www.iacp.dvo.ru
ОКПО 02698217, ОГРН 1022502127878

ИНН/КПП 2539007627/253901001

24.10.2024 № 16141/521

На _____ от _____

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской
академии наук,
д.ф.-м. н.
член-корреспондент РАН

«24» октября 2024 г.
/ Ромашко Р.В.



Отзыв

ведущей организации на диссертацию Хайруллиной Евгении Мусаевны на тему «Лазерно-индуцированный синтез металлических наноструктурированных электродов для бесферментных сенсоров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы

Важной задачей современной препаративной химии твердого тела является разработка новых методов синтеза функциональных материалов, в том числе для сенсорных приложений, что связано с необходимостью создания высокочувствительных устройств для экспрессного анализа биологически значимых веществ. Все большее внимание ученых привлекают бесферментные электрохимические сенсоры, так как они по сравнению с ферментными аналогами, обеспечивают более высокую чувствительность и в меньшей степени подвержены деструктивному влиянию окружающей среды, что открывает возможности их для многократного использования. Актуальность исследования также подчеркивается перспективностью создания гибких электрохимических сенсоров, обладающих высокой механической адаптивностью и способностью выдерживать различные деформации без потери функциональности. Гибкие сенсоры могут быть использованы в носимых и портативных устройствах для непрерывного мониторинга состояния исследуемой системы. При этом, рабочие электроды, синтезированные из переходных металлов, таких как медь и никель, представляют собой экономически эффективные альтернативы электродам на основе благородных металлов. Однако, для

достижения высокой чувствительности и селективности бесферментных сенсоров требуется тщательный выбор методов синтеза и материалов электродов.

Основным методом получения наноструктурированных электродных материалов в представленной диссертационной работе является лазерно-индуцированный синтез (ЛИС). ЛИС позволяет точно контролировать параметры воздействия на реакционную систему, такие как мощность, длительность импульса и скорость сканирования, что обеспечивает возможность получения материалов с заданными морфологическими и физико-химическими свойствами. Кроме того, лазерное излучение позволяет осуществлять селективное воздействие на границу раздела подложка – реакция среда, что обеспечивает синтез наноструктурированных материалов с высокой пространственной локализацией. Важно отметить, что ЛИС позволяет не только синтезировать материалы с заданными свойствами, но и модифицировать поверхность подложки, что существенно влияет на функциональные характеристики конечного материала и способствует увеличению адгезии к подложке. Перечисленные преимущества делают ЛИС уникальным подходом для получения современных электрохимических сенсоров, подчеркивая актуальность и значимость проведенного исследования лазерно-индуцированных процессов на границе раздела подложка – реакция среда, в результате которого были выявлены закономерности, влияющие на морфологию и электрокаталитическую активность синтезируемых материалов. Таким образом, на основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Хайруллиной Е.М. **обладает высокой актуальностью** и затрагивает важные современные проблемы лазерного материаловедения и химии твердого тела.

Научная новизна представленной диссертации заключается в комплексном исследовании лазерно-индуцированного синтеза сенсорноактивных материалов на границе раздела подложка – реакция среда. Впервые в работе систематически рассмотрены процессы восстановления переходных металлов с образованием проводящих структур, а также их влияние на функциональные характеристики получаемых материалов на границе раздела подложка – воздух/раствор/твердая реакция среда. В диссертации разработаны новые методики синтеза моно- и полиметаллических электродов (Cu, Ni, Cu-Au, Ni-Pt, Ni-Au), а также существенно расширен список подложек, на которых возможно проведение ЛИС (стекло, стеклокерамика, полиэтиленнафталат, полиэтилентерефталат, полиимид). Кроме того, было показано, что лазерное воздействие на поверхность подложки играет ключевую роль в формировании электродных материалов с высокой адгезией, что открывает новые горизонты для создания гибких электрохимических

сенсоров, которые сохраняют функциональные свойства при многократном изгибе (порядка 10000 циклов). Также показано, что интеграция лазерно-индуцированного синтеза с методами мокрой химии для модификации поверхности электродов значительно улучшает аналитические свойства сенсоров, приводя к увеличению чувствительности и снижению пределов обнаружения.

Практическая значимость работы подтверждается успешным электрохимическим детектированием глюкозы, пероксида водорода и дофамина с использованием синтезированных ЛИС электродов. Так, например, Cu-Au электрод, полученный ЛИС на границе раздела подложка-воздух позволяет определять глюкозу в диапазоне концентраций 0,1 - 1000 мкМ с чувствительностью $8640,0 \text{ мкА мМ}^{-1}\text{см}^{-2}$, что сопоставимо с литературными аналогами. Таким образом экспериментально показано, что синтезированные электроды могут использоваться в качестве рабочих при детектировании биологически значимых веществ.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа изложена на 155 страницах машинописного текста, состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения, благодарностей, списка использованных сокращений и литературы.

Во введении исчерпывающе описаны актуальность и научная новизна работы, а также практическая значимость полученных результатов, кроме того приведены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит обзор литературы по тематике работы, в котором отражены как вопросы, касающиеся современного состояния исследований в области лазерно-индуцированных процессов на границе раздела фаз, так и бесферментных электрохимических сенсоров. Проведенный анализ литературы демонстрирует, что лазерно-индуцированный синтез представляет собой перспективный метод для создания наноструктурированных материалов с уникальными функциональными свойствами. Исследования подтверждают, что лазерное излучение, благодаря своей способности создавать уникальные условия в локальной области позволяет эффективно инициировать химические реакции на границах раздела фаз. Существующие работы подчеркивают важность различных границ раздела подложка – воздух, жидкая и твердая реакционная

среда, и необходимость адаптации подходов к ЛИС в зависимости от этих условий. Кроме того, показано, что бесферментные электрохимические сенсоры, основанные на материалах, полученных методом ЛИС, обладают значительными преимуществами по сравнению с традиционными ферментными системами. Они обеспечивают высокую чувствительность и стабильность, что делает их особенно привлекательными для применения в различных областях, включая медицину и экологический мониторинг. Важным аспектом является также развитие гибких электрохимических сенсоров, которые могут быть интегрированы в носимую электронику. Эти устройства требуют надежного электрического контакта и высокой адгезии активных материалов к подложкам, что подчеркивает значимость лазерно-индуцированных методов синтеза для достижения этих целей. Таким образом, результаты анализа литературы указывают на необходимость дальнейших исследований в области ЛИС, направленных на оптимизацию процессов синтеза и расширение сферы применения получаемых материалов в области электрохимических сенсоров. Литературный обзор, составленный на основе значительного количества современных источников (166 ссылок), предоставляет исчерпывающее представление о процессах, исследуемых в данной работе. Он охватывает ключевые аспекты лазерно-индуцированного синтеза и его применения в создании наноструктурированных материалов, а также анализирует существующие методы и подходы, используемые в этой области. Приведенный литературный обзор полностью подтверждает актуальность и новизну проведенного исследования в рамках диссертационной работы.

В **Главе 2** представлено детальное описание примененных экспериментальных методик. Подробно представлены разработанные Евгенией Мусаевной методики лазерно-индуцированного синтеза на различных границах раздела подложка – реакция среда. При ЛИС на границе подложка – воздух основное внимание уделяется локальной модификации поверхности подложки с целью подготовки ее к последующей химической металлизации. Лазерное облучение приводит к локальному изменению морфологии поверхности, которое зависит от параметров лазерного воздействия. В случае ЛИС на границе подложка – жидкая реакция среда лазерное излучение используется для активирования поверхности подложки и одновременного формирования металлической фазы из жидкого прекурсора. Этот метод позволяет интегрировать стадии активации и металлизации в один процесс, что значительно упрощает процесс и позволяет синтезировать широкий спектр материалов. Методика ЛИС на границе подложка – твердая реакция среда включает использование оксидных наночастиц в качестве прекурсоров, которые восстанавливаются под действием лазерного излучения. Лазерное

воздействие инициирует термохимические реакции, приводящие к спеканию наночастиц и формированию проводящих структур. Каждая из разработанных методик демонстрирует уникальные преимущества и открывает новые горизонты для создания высокоэффективных бесферментных сенсоров методом ЛИС, подчеркивая значимость работы Евгении Мусаевны в области лазерной химии и материаловедения.

Кроме того, в диссертации исчерпывающе описаны методы исследования состава и морфологии материалов, а также их электрохимических свойств. Проведенная комплексная характеристика с использованием современных методов, таких как рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и другие, позволяет понять взаимосвязи состав-структура-свойства для исследуемых материалов. Изучение электрохимических свойств материалов производилось с использованием методов циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и импедансной спектроскопии, что позволило оценить сенсорную активность синтезированных электродов. Таким образом, проведенная комплексная характеристика материалов с использованием современных методов анализа подтверждает соответствие работы актуальным научным требованиям и демонстрирует высокий уровень исследования, а также обеспечивает **достоверность** полученных результатов.

Глава 3 диссертации посвящена обсуждению результатов исследования лазерно-индуцированного синтеза наноструктурированных сенсорно-активных материалов. Основное внимание уделено анализу процессов, происходящих на границе раздела подложка – реакционная среда, что является ключевой особенностью исследования. В первом разделе главы описаны результаты лазерно-индуцированной модификации поверхности подложки на воздухе с последующим меднением. Основное внимание уделено первой стадии процесса – взаимодействию лазерного излучения с поверхностью подложки, так как именно она определяет функциональные свойства медных электродов. Исследование влияния параметров лазерного излучения на морфологию и электрохимические характеристики синтезированных материалов позволило установить закономерности состав – структура – свойство для полученных твердофазных материалов. Оптимизация параметров лазерного воздействия, таких как плотность мощности, частота следования импульсов, скорость сканирования и расстояние между линиями сканирования, позволила достичь высокой адгезии и низкого сопротивления медных структур. Для улучшения аналитических характеристик синтезированных материалов была произведена модификация медных электродов, при этом исследованы два подхода: синтез золотых наноструктур на поверхности электродов и электрохимическое окисление

поверхности медного электрода для создания поверхностного слоя оксидов и гидроксидов меди. Оптимальные условия синтеза обеспечили формирование наноструктур золота с развитой морфологией, что способствует улучшению электрокаталитических свойств материала. Электроды продемонстрировали высокую чувствительность и селективность по отношению к D-глюкозе и пероксиду водорода. В частности, модификация медных электродов наноструктурами на основе золота привела к более чем восьмикратному увеличению чувствительности к D-глюкозе и снижению предела обнаружения до 0,1 мкМ, что свидетельствует о высокой эффективности предложенных подходов и их потенциале для применения при решении реальных аналитических задач.

Следующий раздел посвящен ЛИС на границе раздела подложка – жидкая реакционная среда. В данном случае, лазерное излучение инициирует процессы восстановления металлических ионов из раствора прекурсора в следствие локального нагрева системы в фокусе лазерного луча. В результате работы были синтезированы биметаллические электроды на основе никеля, модифицированные золотом и платиной, которые продемонстрировали высокую сенсорную активность по отношению к глюкозе.

Также, проведено исследование ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда, которое показало, что под воздействием лазерного излучения происходит восстановление и спекание оксидных наночастиц, приводя к формированию металлических структур. В оптимизированных условиях ЛИС на границе раздела подложка – твердая реакционная среда были получены электроды на основе меди и никеля на поверхности как жестких, так и гибких полимерных подложек. Полученные материалы показали высокую сенсорную активность и селективность по отношению к глюкозе.

Также в рамках данного исследования особое внимание было уделено выявлению ключевых закономерностей, характеризующих лазерно-индуцированный синтез на границе раздела подложка-реакционная среда. Детальное рассмотрение процессов, протекающих при ЛИС, обеспечило понимание влияния лазерного воздействия на модификацию поверхности и как следствие адгезию материалов. Проведенный сравнительный анализ разработанных методов позволил детально изучить их уникальные особенности, на основе чего были сформулированы практические рекомендации, которые могут быть полезны как для дальнейших фундаментальных исследований, так и для их практического применения.

На основе обсуждения полученных данных можно заключить, что цель диссертационной работы успешно выполнена, а также все поставленные задачи были решены. Проведенные исследования продемонстрировали эффективность лазерно-

индуцированного синтеза на границе раздела подложка – реакция среда для создания наноструктурированных сенсорно активных материалов. Результаты подтвердили, что лазерное воздействие позволяет контролировать морфологию и адгезию синтезируемых электродов, что является критически важным для их дальнейшего применения в бесферментных сенсорах. Обсуждение результатов показало, что оптимизация параметров лазерного излучения, таких как плотность мощности и скорость сканирования, существенно влияет на характеристики получаемых материалов и позволяет успешно управлять их функциональными свойствами.

При ознакомлении с работой возникли **следующие замечания и вопросы.**

1. Как изменение концентрации прекурсоров в растворе может повлиять на скорость синтеза металлических структур? Возможно ли увеличение скорости синтеза при использовании более концентрированных растворов для проведения ЛИС на границе раздела раствор – подложка.

2. Во всех приведенных случаях рассмотрена поверхностная модификация электродов, возможна ли их объемная модификация? Например, соосаждение металлов при синтезе на границе подложка - раствор?

3. В работе представлен широчайший список использованных методов, как лазерного синтеза, так и химической модификации. Как осуществлялся выбор подхода для химической модификации для каждого случая ЛИС.

4. Для более полного представления данных следует привести разложение фотоэлектронных спектров (рис. 40).

Представленные замечания носят проясняющий и рекомендательный характер и не затрагивают основных результатов работы, а также не снижают научной и практической ценности проведенного исследования.

Заключение

Диссертация представляет собой завершенное научное исследование, которое вносит значительный вклад в понимание лазерно-индуцированных процессов и их применения в материаловедении. В ходе работы были установлены критически важные закономерности лазерно-индуцированного синтеза на границе раздела раствор – подложка, а также выявлены ключевые параметры, влияющие на формирование наноструктурированных сенсорно активных материалов. Результаты работы представлены в 5-ти публикациях в индексируемых (WoS, Scopus) международных профильных изданиях и в 10 тезисах международных конференций. Диссертация на тему

«Лазерно-индуцированный синтез металлических наноструктурированных электродов для бесферментных сенсоров» соответствует основным требованиям, установленным приказом от 19.11.2021 номер 11181/1 «О порядке присуждения учёных степеней в Санкт-Петербургском Государственном Университете». Соискатель Евгения Мусаевна Хайруллина заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твёрдого тела.

Диссертация и отзыв на нее заслушан и утверждён на заседании научного семинара "Физика и управление" под руководством академика Ю.Н. Кульчина и профессора А.С. Девятисильного Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института автоматики и процессов управления ДВО РАН (протокол № 3 от 24.10.24).

Отзыв подготовил:


к.ф-м.н., ведущий научный сотрудник

Лаборатории синхротронных методов изучения свойств новых функциональных наноматериалов оптоэлектроники, нанофотоники и тераностики (№25)

 А.А. Кучмижак

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматики и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Почтовый адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5
Телефон: 8-423-231-04-39
Адрес электронный почты: director@iacp.dvo.ru
Web-сайт организации: <https://www.iacp.dvo.ru/>

Верно
Специалист отдела
кадров


24.10.24

