## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Криставчук Ольги Вячеславовны «Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Уникальные физико-химические свойства металлических наночастиц обуславливают их широкое применение во многих областях науки, медицины и техники. В частности, одной из интереснейших областей использования металлических наночастиц, находящейся на стыке таких наук, как физика, биология является создание сенсоров для детектирования эффекте гигантского основанных на биомеолекул, органических И комбинационного рассеяния. Активным элементом таких сенсоров являются серебра. Спектроскопия гигантского золота или наночастицы комбинационного рассеяния света является высокочувствительным методом анализа, позволяющим определять ультрамалые концентрации аналитов без стадии длительной пробоподготовки. Тем не менее, анализ биологических и природных объектов обуславливает необходимость предварительной очистки или же выделения аналита для последующего детектирования. Поэтому перспективным подходом, направленным на развитие методики ГКР является комбинирование пористой мембраны, позволяющей выделять молекулы аналита и оптически активного слоя, позволяющего его детектировать.

В связи с этим, работа Криставчук Ольги Вячеславовны, посвященная созданию композиционных материалов путем нанесения наночастиц серебра на полимерные трековые мембраны и дальнейшему изучению ГКР активности таких структур, отвечает критерию <u>актуальности</u>.

<u>Цель</u> данной диссертационной работы состояла в разработке методов создания композитных материалов на основе полиэфирных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра и изучение их поверхностных и оптических свойств.

Для достижения поставленной цели диссертантом решались следующие серебра устойчивых коллоидных растворов задачи: получение использованием электроискрового разряда. Разработка методов модификации мембран обеспечения эффективной трековых ДЛЯ поверхности иммобилизации наночастиц, а также изучение влияния поверхностных свойств мембраны на процессы адсорбции наночастиц серебра. Анализ оптических свойств полученных композиционных материалов и исследование возможности применения полученных структур в качестве сенсора с применением тестового аналита, устойчивого к лазерному облучению вблизи полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра.

Практическая значимость диссертационной работы О.В. Криставчук работе предложен подход К определяется тем, что В материала – наночастиц серебра, композиционного нанесенных поверхность трековой мембраны, который может выполнять одновременно аналитической пробы предочистка И оптическое функции детектирование целевого компонента. Все процессы создания масштабируемыми, материала являются поэтому композиционного предлагаемые в работе синтетические подходы могут быть легко совмещены с рулонной технологией изготовления трековых мембран.

Следует отметить **научную новизну** результатов, которая определяется тем, что:

- 1. Проведена комплексная характеризация растворов наночастиц серебра, полученных методом импульсного электроискрового разряда. При этом для анализа использованы как микроскопические методы просвечивающая электронная микроскопия, так и «валовые» методы динамическое светорассеяние, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и электроспрейная масс-спектроскопия.
- 2. Предложены способы модификации поверхности трековых мембран, позволяющие изменить знак заряда поверхности мембраны путем адсорбции полиэтиленамина или же за счет модификации поверхности линкерными

3. Для полученных композиционных материалов наночастицы/трековая мембрана исследованы оптические свойства, а также определены коэффициенты усиления по тестовому веществу — 4-аминотиофенол, при реализации эффектов гигантского комбинационного рассеяния.

Диссертационная работа представлена на 130 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка и 7 таблиц, библиографический список содержит 187 источников.

*Во введении* работы обосновывается её актуальность, а также формулируется цель исследования и основные задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

Первая глава, посвящена обзору литературных источников, в частности рассмотрены подходы к синтезу и модификации трековых мембран. Проведен обзор методов синтеза наночастиц серебра, а также произведено сопоставление метода синтеза наночастиц с их ГКР активностью. На основании этого анализа сделан вывод о целесообразности использовании электроискрового метода синтеза при использовании которого удается получить частицы, обладающие сравнительно чистой поверхностью. По результатам обзора литературы сформулирована цель работы, а также перечислены задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

Во второй главе, описаны методы синтеза коллоидных растворов наночастиц серебра, методы модификации трековых мембран, а также методы иммобилизации полученных наночастиц на их поверхности. Перечислены использованные в работе методы исследования. В частности, для характеризации коллоидных растворов наночастиц серебра использованы спектроскопические и микроскопические методы, а также метод малоуглового

рассеяния рентгеновского излучения и метод электроспрейной массспектроскопии. Для характеризации микроструктуры и свойств поверхности полимерных трековых мембран использованы методы растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также определение потенциала течения электролита через мембрану. Характеризация функциональных свойств полученных композиционных материалов: наночастицы серебра на поверхности полимерных трековых мембран проводилась путем измерения сигнала комбинационного рассеяния с использованием в качестве аналита раствора 4-аминотиофенола с различной концентрацией. Применения широкого комплекса физико-химических методов свидетельствует о достоверности полученных экспериментальных результатов.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению данных о химическом составе и структурно-морфологических свойствах наночастиц серебра, синтезированных методом импульсного электроискрового разряда. С использованием методов динамического светорассеяния, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и просвечивающей электронной микроскопии определен средний размер получаемых частиц. Показано хорошее согласование результатов, полученных с использованием различных методов. Синтезированные частицы имеют достаточно узкую полосу плазмонного резонанса с длиной волны 405 нм. Кроме того, определен дзетапотенциал получаемых частиц, который варьируется в диапазоне от -35 до -25 мВ, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости полученного раствора. Следует также отметить, что автором был проведен анализ не только дисперсной фазы, но и анализ ионного состава дисперсионной среды с использованием метода электроспрейной масс-спектроскопии.

В четвертой главе автор рассматривает процессы адсорбции наночастиц на исходные и модифицированные полиэфирные трековые мембраны в процессе фильтрации коллоидного раствора через них. Установлено, что для исходных трековых мембран не наблюдается

количественной адсорбции наночастиц на поверхности, что связано с одинаковым отрицательным зарядом, как мембраны, так и наночастиц. Для повышения эффективности адсорбции автором использован подход, связанный с изменением заряда поверхности мембраны за счет использования различных модификаторов. Данный подход позволил получить трековые мембраны, обладающие положительным зарядом, что существенно повысило степень адсорбции наночастиц на поверхности мембраны. Также, необходимо отметить, что автор работы для определения оптимальных условий адсорбции наночастиц, преимущественно на одной стороне мембраны, использовал теоретические соотношения между диффузионным и конвективным потоком и подтвердил правильность выбора условия на основании проведенных расчетов с использованием метода растровой электронной микроскопии.

В пятой главе автором, с использованием метода спектрофотометрии, исследованы оптические свойства модифицированных трековых мембран с адсорбированными частицами серебра. Исследование эффекта гигантского комбинационного рассеяния света проводили вблизи полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра и резонансного фотовозбуждения тестового вещества 4-аминотиофенола при нанесении на сенсор 5 мкл раствора с концентрациями 10<sup>-4</sup> и 10<sup>-6</sup> М. На основании проведенных исследований были определены абсолютные коэффициенты усиления сигнала комбинационного рассеяния и показано, что данное значение коррелирует с плотностью наночастиц серебра, иммобилизованных на поверхности мембраны. Также необходимо отметить, что полученные автором коэффициенты усиления комбинационного рассеяния превосходят таковые у коммерчески доступных подложек производства ИнСпектр.

В приложении к диссертационной работе приведены результаты экспериментов, в которых полученные трековые мембраны с иммобилизованными частицами серебра позволяли проводить предочистку пробы от полидисперсных загрязнений и последующий её анализ – крупные

загрязняющие частицы удерживались порами трековой мембраны, в то время как молекулы аналита проходили через поры.

В заключении работы на основании полученных экспериментальных результатов были сделаны выводы, обобщающие результаты работы. В целом работа производит впечатление законченного исследования, результатом которого является разработка подходов к формированию ГКР-активных подложек на основе трековых мембран, позволяющих проводить предочистку пробы с последующим её анализом. Однако к работе имеется ряд замечаний:

- 1. Недостаточно подробно описаны экспериментальные подходы по синтезу растворов наночастиц серебра. В частности, из экспериментальной части не очень понятно какой объем раствора получается за один синтез, какова продолжительность синтеза и расход серебряных электродов в процессе получения наночастиц.
- 2. На страницах 76-77 диссертации, для оценки толщины слоя полиэтиленимина был использован метод растровой электронной микроскопии исходной и модифицированной мембраны, на основании отсутствия различий между двумя микрофотографиями автором сделан вывод о формировании монослоя модификатора. В тоже время метод РФЭС в комбинации с методом ионного травления позволяет сделать профилирование образца по глубине, что не было использовано автором в работе.
- 3. На странице 88 приведен обзорный спектр РФЭС который использовался для количественного анализа поверхности мембраны, однако деконволюция определенных областей спектра, например, Ag3d позволила бы получить данные о валентном состоянии атомов серебра в наночастицах.
- 4. Из текста диссертации не очень понятно, почему для исследования возможности удаления серебра в ионной форме использовался раствор соляной кислоты, притом, что хлорид серебра является нерастворимым соединением.
- 5. Не очень понятно, зачем для модификации поверхности трековых мембран перед нанесением наночастиц серебра использовался диоксид

титана? На стр. 105 автор объясняет, что за счет более высокой диэлектрической проницаемости среды в случае  $TiO_2$  уменьшается электрическое поле, создаваемое частицей, что приводит к уменьшению коэффициента усиления.

6. Из текста диссертации не ясно, почему в качестве модельного вещества для исследования эффекта ГКР использовался 4-аминотиофенол?

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, а полученные результаты имеют практическую значимость. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, также материалы диссертации опубликованы в тезисах 11 докладов на российских и международных конференциях.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.15 – химия твердого тела» в пунктах 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз

Автореферат адекватно передает основное содержание диссертации.

## Заключение

Диссертационная работа Криставчук Ольги Вячеславовны «Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям, пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 18 января 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Её автор

Криставчук Ольга Вячеславовна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Старший научный сотрудник

Кафедры неорганической химии

Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

K.X.H.

Дмитрий Игоревич Петухов

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Тел.: мобильный + 7 916 065 80 42

Рабочий +7495 939 52 48

E-mail: di.petukhov@gmail.com

«24» марита 2022 г.

Подпись Петухова Дмитрия Игоревича удостоверяю Декан Химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН

С.Н. Калмыков

## Сведения об официальном оппоненте

ФИО официального оппонента: Петухов Дмитрий Игоревич Ученая степень: кандидат химических наук по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела

05.17.18 — Мембраны и мембранная технология Контактная информация: телефон: +7-916-065-8042 e-mail: di.petukhov@gmail.com

Список основных публикаций официального оппонента за последние пять лет по теме диссертации Криставчук О.В.

- 1. One-step synthesis of vanadium-doped anatase mesocrystals for Li-ion battery anodes / Boytsova O.V., Drozhzhin O.A., Petukhov D.I. et al. // Nanotechnology. 2022. Vol. 33, –P. 055603
- 2. MXene-based gas separation membranes with sorption type selectivity / D.I. Petukhov, A.S. Kan, A.P. Chumakov et al. // Journal of Membrane Science. 2021. –Vol. 621, –P. 118994
- 3. The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes / Chernova E.A., Petukhov D.I., Chumakov A.P. et al. // Carbon 2021, Vol. 183, P. 404-414
- 4. Permeability of anodic alumina membranes grown on low-index aluminium surfaces / Roslyakov I.V., Petukhov D.I., Napolskii K.S. // Nanotechnology –2021, Vol. 32 P. 33LT01
- 5. Anodic alumina membrane capacitive sensors for detection of vapors / Podgolin S.K., Petukhov D.I., Dorofeev S.G., Eliseev A.A. // Talanta –2020, Vol. 219, P. 121248
- 6. Addition polyalkylnorbornenes: A promising new class of si-free membrane materials for hydrocarbons separation / A. I. Wozniak, E. V. Bermesheva, I. L. Borisov et al. // Macromolecular Rapid Communications. 2019. P. 1900206.
- 7. Sadilov I. S., Petukhov D. I., Eliseev A. A. Enhancing gas separation efficiency by surface functionalization of nanoporous membranes // Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 221. P. 74–82.
- 8. Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar cdte nanosheet membranes / D. I. Petukhov, I. S. Sadilov, V. Roman et al. // Journal of Materials Chemistry A. 2019. Vol.
- 9. Operando study of water vapor transport through ultra-thin graphene oxide membranes /
- A. A. Eliseev, A. A. Poyarkov, E. A. Chernova et al. // 2D materials. 2019. Vol. 6, no. 3. P. 035039.
- 10. Thin graphene oxide membranes for gas dehumidification / D. I. Petukhov, E. A. Chernova,
- O. O. Kapitanova et al. // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 577. P. 184–194.
- 11. Petukhov D. I., Berekchiian M. V., Eliseev A. A. Meniscus curvature effect on the asymmetric mass transport through nanochannels in capillary condensation regime // Journal of Physical Chemistry C. 2018. Vol. 122, no. 51. P. 29537–29548.
- 12. Liquid permeation and chemical stability of anodic alumina membranes / D. I. Petukhov, D. A. Buldakov, A. A. Tishkin et al. // Beilstein journal of nanotechnology. 2017. no. 8. P. 561–570.
- 13. Enhanced gas separation factors of microporous polymer constrained in the channels of anodic alumina membranes / E. Chernova, D. Petukhov, O. Boytsova et al. // Scientific reports. 2016. no. 6. P. 31183.
- 14. Experimental and theoretical study of enhanced vapor transport through nanochannels of anodic alumina membranes in a capillary condensation regime / D. I. Petukhov,

M. V. Berekchiian, E. S. Pyatkov et al. // Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — Vol. 120, no. 20. — P. 10982–10990.

15. Petukhov D. I., Eliseev A. A. Gas permeation through nanoporous membranes in the transitional flow region // Nanotechnology. — 2016. — no. 27. — P. 085707.

Официальный оппонент



\_Петухов Дмитрий Игоревич

Подпись Петухова Д.И. заверяю

