

ОТЗЫВ

о диссертационной работе Ольги Вячеславовне Криставчук
«Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Современные материалы все чаще являются сложными композитами, чтобы удовлетворить разнообразные требования техники. При этом их наноструктурированность вытекает из этих требований, иногда непосредственно, как, например, для подложек ГКР.

Трековые мембраны (ТМ), которые много лет разрабатываются и исследуются в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ (г. Дубна), послужили и продолжают служить основой многих таких композиционных материалов. Перед автором рецензируемой работы стояла задача совместить в новом материале исходные фильтрующие свойства ТМ (ядерных фильтров) с возможностью использования в поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS, ГКР).

Диссертация О.В. Криставчук состоит из введения, шести глав, заключения и приложения, всего 130 страниц машинописного текста. Список литературы содержит 187 ссылок. Текст сопровождается 74 рисунками и 7 таблицами.

Глава 1 (25 страниц) традиционно представляет собой обзор литературы. Сложность поставленной автором задачи определяет большой объем цитируемой литературы и всесторонний анализ проблемы. Содержание главы свидетельствует о высокой квалификации диссертанта в области его исследований. Обосновывается прежде всего выбор трековых мембран (ТМ) в качестве пористой подложки и наночастиц серебра, поскольку серебро наиболее эффективно проявляет себя в эффекте ГКР. Итогом литературного обзора является также выбор в качестве метода синтеза наночастиц серебра электроискрового способа. При этом ставится отдельная задача исследования структурных свойств и ионного состава получаемых этим методом коллоидных растворов, т.к. в настоящее время данных в этой области

недостаточно. Конкретизируются способы иммобилизации наночастиц серебра на поверхности ТМ, которые будут использованы и исследованы в работе.

В **Главе 2** (13 страниц) описываются использованные материалы и реагенты, многочисленные экспериментальные методики.

Всесторонне охарактеризованы ТМ из поликарбоната и полиэтилентерефталата, полученные в ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна). Учитывая практический аспект исследования, диссертантка выбрала ТМ, которые используются для культивирования клеток, фильтрации питьевой воды, ранней диагностики рака. В качестве анализа был выбран 4-аминотиофенол (раствор в этаноле). Модификация поверхности ТМ осуществлялась или водным раствором разветвленного полиэтиленimina, или (для ТМ со слоем TiO_2) водными растворами 3-аминопропил-3-этоксисилана и 3-меркаптопропил-3-метоксисилана. Соответствующие методики подробно описаны, как и характеристики магнетронного напыления слоя TiO_2 . Для получения коллоидного раствора серебра применялась установка, созданная в ЛЯР ОИЯИ. Состав и структурные параметры полученных коллоидных растворов серебра определялись 6-ю современными методиками; поверхность ТМ исследовалась также 6-ю методами. Это позволило О.В. Криставчук получить максимальную информацию об исследуемых объектах.

Глава 3 (24 стр.) посвящена исследованию коллоидного раствора серебра, полученного электроискровым способом. Выбор этого метода аргументируется «химической чистотой» получаемых частиц, что существенно прежде всего для ГКР спектроскопии. Помимо основной задачи получения устойчивого коллоидного раствора серебра, О.В. Криставчук ставит цель - расширение и углубление знаний о механизме такой стабильности для электроискрового разряда в дистиллированной воде. Для этого были использованы 6 экспериментальных методов, перечисленных в главе 2.

Эксперимент показал, что коллоидный раствор достаточно стабилен в течение года. Экспрессная оценка (спектрометрическим методом) дала для начального размера наночастиц (НЧ) величину 20 нм, после 10 месяцев хранения в темном месте – 30 нм.

Сделана попытка увеличить дзета-потенциал НЧ, определяющий их стабильность в растворе, за счет добавления карбоната серебра (в соответствии с литературными данными по моделям стабилизации). Это позволило понизить значение дзета-потенциал с – 25 мВ до – 35 мВ.

Итоговый срок хранения раствора составил 4 года.

О.В. Криставчук провела тщательнейший анализ формы и размеров НЧ серебра в полученном коллоидном растворе, сопоставляя результаты 6 экспериментальных методик. Эти результаты представляют самостоятельный интерес, демонстрируя возможности разных методик оценивать степень агломерации НЧ. Особенно наглядны результаты просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов. Результаты применения этих методик дали результаты, близкие к результатам, полученным методом спектрофотометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Диссертантка еще раз продемонстрировала стремление получать максимально обоснованный результат, варьируя способы осаждения НЧ из коллоидного раствора.

Попутно были обнаружены и частично исследованы островковые серебряные монокристаллические пленки, образующиеся на подложках.

Оценка величины и формы агломератов важна не только для характеристики стабильности раствора, но и для возможной величины усиления ГКР сигнала после осаждения НЧ на ТМ. Обнаруженная умеренная агломерация НЧ должна была способствовать эффекту ГКР.

Сделан обоснованный вывод, что в растворе присутствуют частички серебра с ГЦК решеткой, преимущественно сферической формы (средний диаметр 17 нм) и некоторое количество агломератов – цепочек с НЧ близкого диаметра. Существенно, что параметр формы распределения НЧ по размерам,

полученный разными методами, оказался достаточно мал, чтобы большая их часть давала ГКР.

Впервые примененный для анализа данных сред метод электроспрейной масс-спектрометрии позволил обнаружить широчайший спектр катионных и анионных форм серебра. Проведенная приближенная оценка доли серебра в НЧ и серебросодержащих ионах (использован метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой) показала, что в первых серебра содержится меньше, чем указывалось в литературных данных.

В **Главе 4** (24 страницы) автор рассматривает адсорбцию НЧ серебра из полученного коллоидного раствора на ТМ, как второй этап получения ГКР активной метаповерхности.

После предварительных экспериментов в качестве метода осаждения НЧ на поверхность ТМ была выбрана фильтрация раствора через мембрану. Фильтрация проводилась циклически, перепад давления оценивался по модели. Контроль осаждения проводился методом спектроскопии оптического поглощения, отсутствие десорбции НЧ подтверждена экспериментально 3 методами.

Эксперимент показал, что отрицательный заряд поверхности всех примененных ТМ исключил заметную адсорбцию отрицательно заряженных НЧ раствора. Был предложен общий подход к модификации поверхности ТМ с целью изменения знака ее заряда.

Дана подробная схема (рис.4.3) предполагаемых результатов иммобилизации НЧ серебра на поверхности ТМ, модифицированной полиэтиленмином (ПЭИ). Использовался ПЭИ с двумя существенно различающимися молекулярными массами (1200 и 60000) и концентрациями, изменяющимися на 2 порядка. Измерения электрокинетического потенциала протекания исходных и модифицированных мембран действительно показал изменение знака заряда поверхности при модификации. Расчеты по формулам Смолуховского и Гуи-Чепмена подтвердили соответствие полученных данных с некоторыми литературными. В итоге, как наиболее эффективный, был

выбран для дальнейшей работы ПЭИ с большей молекулярной массой и наименьшей концентрацией 0.01%. Для ПЭИ с молекулярной массой 1200 оптимальной оказалась концентрация 0.1%.

Эксперимент с ТМ с предельно малыми порами (около 11 нм) позволил сделать вывод, что данный метод модификации не нарушает структурные характеристики ТМ. Далее это было подтверждено микрофотографиями сколов ТМ после осаждения НЧ. Но у мембран с большими порами, как и можно было ожидать, НЧ обнаруживались вдоль всего канала пор; по-видимому, поэтому на их поверхности НЧ оказалось меньше. Оседание вдоль канала пор О.В. Криставчук оценила с помощью достаточно обоснованной модели, учитывающей конвективный перенос НЧ.

Распределение осажденных НЧ по размерам получено с помощью РЭМ, в том числе с напылением тонкого слоя золота для контраста. Результаты находятся в удовлетворительном согласии с результатами для НЧ в растворе.

Улучшение поверхности ТМ для заданной цели потребовало дополнительной обработки с целью удаления положительных ионов серебра.

В **Главе 5** (6 страниц) реализуются итоги тщательного подбора и обоснования метода получения ГКР активной подложки из НЧ серебра на ТМ: получены соответствующие спектры. Использовался спектрометр «Инспектр» МиксСплиттер, длина волны лазера 532 нм, диаметр пятна 4 мкм. К сожалению, не указана использованная мощность лазера.

В качестве анализа выбран 4-аминотиофенол (4-АТФ), как известное тестовое вещество, с двумя значениями концентрации.

Методика получения коэффициента усиления заключалась в сравнении результатов, полученных в одинаковых условиях на коммерческих подложках (с известным коэффициентом усиления) и на испытуемых. Замечание по данной методике: различие в результатах может происходить, в частности, из-за разной смачиваемости поверхности одних и других подложек. В итоге в данное пятно засветки попадает разное число молекул анализа, что влияет на интенсивность ГКР сигнала.

В целом такая методика может вызвать возражения, т.к. она отличается от общепринятой, академической, основанной на сравнении с коэффициентом КР на неусиливающей подложке. Однако для оценки коммерческой значимости полученного материала такое сравнение допустимо. Оно допустимо и как полукачественная, предварительная оценка. Когда ставится задача создания такого бифункционального материала, в нем неизбежна пористая подложка, значит, неизбежно неоднородное распределение НЧ по поверхности, значит, будут различаться условия смачиваемости по поверхности и неоднородное распределение аналита. Именно это получила О.В. Криставчук.

Неоднородность распределения НЧ по поверхности ТМ, ясно продемонстрированная автором, приводит к разбросу значений коэффициента усиления (кстати, возможно, и из-за разных условий растекания аналита вблизи пор, вдали от них и в устье).

Показано, что коэффициенты усиления находятся в диапазоне $2 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^8$.

Глава 5 вызывает ряд замечаний и вопросов.

- Желательно было бы привести отдельно спектр 4-АТФ.
- Неясно, как учитывался при расчетах усиления фон.
- Желательно было бы привести спектры ГКР на тестовых коммерческих подложках, на них автор только ссылается.
- На стр. 99 оценивается среднее расстояние между поверхностями НЧ, которые заполняют по оценкам автора 3-12% поверхности ТМ. Следует ли из этого, что связанный плазмонный резонанс не реализован?
- Рисунки 5.5 и 5.6 – опечатки в подписях. На стр. 100 неверно назван в тексте номер таблицы 5.1.

Замечание, имеющее характер пожелания: желательно было бы добавить исследование (хотя бы частично) второго аналита, чтобы оценить универсальность предлагаемой ГКР подложки.

В короткой **Главе 6** (4 страницы) рассмотрена модификация ТМ с нанометровым слоем TiO_2 , нанесенным магнетронным распылением. Обоснована возможность модификации такой поверхности водорастворимыми силанами с меркапто- и аминогруппами для улучшения иммобилизации НЧ серебра. Вторые оказались более эффективны. Однако меньший коэффициент усиления ГКР на этих подложках заставляет отдать предпочтение модифицированным ТМ, рассмотренным в основной части диссертации. Вместе с тем не исключено, что другой анализ дал бы на этих объектах лучшие результаты.

В **Выводах** (6 пунктов) подведен итог диссертационному исследованию. Получен новый бифункциональный материал, который в перспективе может послужить основой высокочувствительных сенсоров, одновременно осуществляющих селективное мембранное разделение и детектирование вещества за счет ГКР.

Этим определяется несомненная **актуальность** диссертационной работы О.В. Криставчук.

Работа завершается **Приложением**, в котором на модельной пробе продемонстрирована реальная возможность работы полученного бифункционального материала в качестве основы высокочувствительного сенсора.

В процессе разработки нового материала автор решала ряд экспериментальных и модельно-теоретических проблем и получила результаты, имеющие самостоятельную **научную ценность и новизну**.

Диссертационная работа О.В. Криставчук написана хорошим литературным языком, прекрасно оформлена. Четкие формулировки и логика изложения материала позволили автору в сравнительно небольшой по объему текст включить большую информацию по эксперименту и его обсуждению. Указанные выше недостатки не изменяют общей положительной оценки работы.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО официального оппонента: Разумовская Ирина Васильевна

Ученая степень: доктор химических наук по специальности

01.04.19 - Физика и механика полимеров (1984 г.)

Контактная информация: Телефон: +7 (925) 065-67-81

e-mail: irinarasum9@mail.ru

Список основных публикаций официального оппонента за последние 5 лет по теме диссертации О.В.Криставчук

1. Ковалец Н.П., **Разумовская И.В.**, Кечекьян А.С., Бедин С.А. Прочность композитов металл/полимер на основе трековых мембран с различной ориентацией системы пор // Деформация и разрушение материалов. 2018. № 4. С. 20–24.
2. S. L. Vazhenov, **I. V. Razumovskaya**, N. P. Kovalets and S. A. Bedin, Debonding of a Metal Coating from a Track-Etched Membrane, ISSN 0012-5016, Doklady Physical Chemistry, 2019, Vol. 488, Part 1, pp. 117–119.
3. Н. П. Ковалец, Е. П. Кожина, И. М. Долуденко, **И. В. Разумовская**, С. А. Бедин, Ю. В. Григорьев, В. М. Каневский, Агломерация ансамблей серебряных нанопроволок, полученных методом шаблонного синтеза, Известия РАН, сер. физическая, 2021, т. 85, №8, с.1097-1101.
4. **I. V. Razumovskaya**, N. P. Kovalets, S. A. Bedin, and Yu. V. Grigor'ev, Agglomeration of Nanowires on a Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering, Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2021, Vol. 132, No. 5, pp. 818–823.
5. Н. П. Ковалец, Д. В. Панов, Ю. А. Филиппова, **И. В. Разумовская**, Точечная агломерация нанопроволок никеля и железа, синтезированных в порах трековых мембран, Известия РАН, сер. физическая, 2021, т.85, №12, с. 1754 - 1757.
6. Kovalets N. P., Kozhina E. P., **Razumovskaya I. V.**, Bedin S. A., Piryazev A. A., Grigoriev Y. V., Naumov A. V. Toward single-molecule surface-enhanced Raman scattering with novel type of metasurfaces synthesized by crack-stretching of metallized track-etched membranes // J Chem Phys. – 2022. – Т. 156, № 3. – С. 034902, doi: 10.1063/5.0078451.
7. Ковалец Н. П., Варшавский Д. М., **Разумовская И. В.**, Бедин С. А., Метод получения металлизированных полимерных пленок на базе трековых мембран, Тезисы II Международной конференции ФКС-2021. с. 268 – 269

8. Н. П. Ковалец, Ю. А. Филиппова, **И. В. Разумовская**, Критерий точечной агломерации нанопроволок // Сборник тезисов докладов VII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, Россия, 20-24 сентября 2021) ISBN 978-5-6045814-7-6 – С. 93.

Официальный оппонент Ираз Разумовская Ирина Васильевна
профессор кафедры теоретической физики им. Э. В. Шпольского МПГУ

Подпись И. В. Разумовской заверяю



И. В. Разумовской
ДОСТОВЕРЯЮ
начальника
Управления
делами _____ С.С. Яковлев