



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке, инновациям и цифровизации
ФГБОУ ВО «ВГУ»

доктор химических наук, доцент
О.А. Козадеров
«21» марта 2022 г.

Отзыв

ведущей организации, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», на диссертацию Криставчук Ольги Вячеславовны «Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (Химические науки)

Актуальность работы

Диссертационная работа О.В. Криставчук посвящена решению актуальной научно-прикладной задачи, расширяющей область применения трековых мембран. Полимерные трековые мембраны традиционно применяются в процессах очистки жидких и газовых сред, медицине и санитарно-микробиологическом анализе. Антропогенное загрязнение окружающей среды, а также растущее число вирусных и бактериальных заболеваний, требуют разработки чувствительных и экспрессных методов для обнаружения и определения загрязняющих веществ и биологических молекул. Одним из современных чувствительных аналитических методов является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Цель диссертации состояла в создании композиционных материалов на основе полиэфирных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра и изучении их структуры и оптических свойств. Представленный автором подход, заключающийся в комбинации пористой подложки с наночастицами серебра, представляет большой исследовательский и практический интерес ввиду того, что получаемый композиционный материал в отличие от наиболее распространённых непористых субстратов для спектроскопии ГКР света совмещает функции выделения и последующего детектирования аналита. Такие специфические свойства трековых мембран, как однородность структуры и гладкость поверхности, использованы диссертантом для поверхностной модификации наночастицами серебра, отвечающей условиям возникновения эффекта ГКР света.

Перспективность сформулированных в диссертации задач, имеющих практическую направленность, определяет актуальность данной работы. Представленная диссертация является частью исследований, проводимых в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова в рамках Проблемно-тематического плана Объединенного института ядерных исследований по теме «Радиационно-физические, радиохимические и нанотехнологические исследования на пучках ускоренных тяжелых ионов».

Структура, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации

Представленная диссертация по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка

цитируемой литературы (187 наименований). Диссертация изложена на 130 страницах печатного текста, содержит 74 рисунка и 7 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность темы работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава содержит обзор современной научной литературы, посвященной исследованию свойств трековых мембран на основе полиэфиров, способам их изготовления и методам модификации. Рассмотрены основные подходы, используемые для синтеза коллоидных наночастиц серебра и современные тенденции создания субстратов для спектроскопии ГКР света. В выводах к главе обоснован выбор исследуемых объектов, сформулированы подходы к иммобилизации наночастиц серебра на трековых мембранах из полиэфиров и поставлены задачи для их реализации, включая методы модификации поверхности трековых мембран диоксидом титана.

Во второй главе описаны используемые реагенты и материалы, экспериментальные методики и методы исследований структурных и физико-химических свойств наночастиц серебра, а также исходных и модифицированных мембран.

В третьей главе представлены данные о химическом составе и структурно-морфологических свойствах коллоидного раствора серебра, синтезированного методом импульсного электроискрового разряда. Показано, что раствор обладает умеренной стабильностью, несмотря на отсутствие вводимых стабилизаторов. Для исследования применены различные методы анализа, в том числе спектрофотометрия, динамическое рассеяние света, малоугловое рентгеновское рассеяние, электроспрейная масс-спектрометрия, просвечивающая электронная микроскопия. Полученные сведения о размере и способе агрегации частиц в растворе необходимы для понимания возможности формирования из него наноструктур, обладающих эффектом ГКР света, например, на поверхности трековых мембран.

Четвертая глава посвящена изучению адсорбции наночастиц серебра на полиэфирных трековых мембранах. Предложен подход к модификации исходных мембран полиэтиленгликолем, обуславливающей перезарядку их поверхности и способствующей закреплению наночастиц серебра. Выполнена оценка распределения индивидуальных наночастиц и их ансамблей на поверхности мембран и на стенках пор в зависимости от природы исходного материала мембран, диаметра пор. Установлены условия, обеспечивающие преимущественную иммобилизацию наночастиц серебра на внешней поверхности композиционных материалов.

Пятая глава посвящена изучению оптических свойств модифицированных трековых мембран с адсорбированными наночастицами серебра. Методом спектрофотометрии показано наличие плазмонного резонанса на мембранах. С помощью спектроскопии ГКР получены спектры и произведен расчет коэффициентов усиления аналитического сигнала для тестового соединения 4-аминотиофенол (4-АТФ) в диапазоне концентраций $1.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.0 \cdot 10^{-4}$ М. Показано, что адсорбированные наночастицы образуют ансамбли, которые при взаимодействии с электромагнитным излучением обеспечивают появление эффекта ГКР света. Рассчитаны коэффициенты усиления, которые оказались близки ($2 \cdot 10^5$ - $2 \cdot 10^8$) к коммерчески производимым подложкам ИнСпектр ($7 \cdot 10^6$). Отмечено, что формирование ансамблей происходит по поверхности неоднородно.

В шестой главе представлены результаты разработки и исследования композиционных материалов, включающих трековую мембрану, двойной связующий слой

(диоксид титана, нанесенный на поверхность мембраны методом реактивного магнетронного напыления, с последующей его функционализацией 3-аминопропилтриэтоксисиланом и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом) и слой наночастиц серебра. Использование водорастворимых силанов обеспечивает связывание наночастиц серебра за счет преимущественно ковалентного взаимодействия с группой $-SH$ и преимущественно координационного взаимодействия с группой $-NH_2$. В то же время высокая диэлектрическая проницаемость диоксида титана нивелирует усиление аналитического сигнала, вследствие чего коэффициенты усиления комбинационного рассеяния света по отношению к 4-АТФ для данных образцов оказались ниже, чем для образцов с полиэтиленгликолем в качестве связующего слоя.

В Приложении «Исследование трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра в качестве сенсора с функцией предочистки и эффектом ГКР света» показана возможность использования полученных композиционных материалов для обнаружения 4-АТФ в суспензии, содержащей твердые частицы разного размера (от 50 нм до 5 мкм), формы и состава (диоксид титана, оксид алюминия, алмазный порошок), общим содержанием в суспензии 200 г/л. Показано, что трековые мембраны эффективно задерживают твердые загрязняющие частицы и пропускают молекулы аналита, которые детектируются с помощью спектроскопии ГКР света на стороне с иммобилизованными наночастицами.

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждаются системным подходом исследования, использованием современных физико-химических методов, в том числе спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, электроспрейной масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, малоугловому рентгеновскому рассеянию, динамическому рассеянию света. Полученные результаты согласуются между собой и не противоречат существующим представлениям современной физической химии, в том числе химии твердого тела.

Научные положения, выносимые на защиту, и полученные в работе выводы представляются обоснованными, поскольку базируются на применении современных взаимодополняющих методов исследования. Представленные в работе результаты прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах по профилю работы.

Основные результаты представленной диссертации отличаются несомненной **новизной**, среди которых необходимо отметить следующие.

1. Результаты комплексного исследования коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом импульсного электроискрового разряда в воде, включающее ионный состав дисперсионной среды и структурно-морфологические свойства дисперсной фазы.

2. Закономерности модификации трековых мембран с помощью полиэтиленгликоля, кремнийорганических соединений с меркапто- и аминогруппами с созданием промежуточного слоя диоксида титана, обеспечивающей изменение знака электрического заряда поверхности и аффинность к наночастицам серебра.

3. Закономерности осаждения наночастиц при фильтрации коллоидного раствора серебра через трековые мембраны, отличающиеся природой полимера и диаметром пор.

4. Оптические свойства композиционных материалов, включающих трековую мембрану, соединительный слой и слой наночастиц серебра. Установленный эффект ГКР

на разработанных материалах и результаты оценки коэффициентов усиления аналитического сигнала к тестовому веществу (на примере 4-АТФ).

Ценность результатов для науки и техники

Научная ценность полученных в диссертационном исследовании результатов заключается в углублении знаний в области создания новых функциональных наноматериалов, как составной части химии твердого тела, и расширении возможностей мембранного материаловедения.

Предложен подход к созданию композиционных трековых мембран, которые благодаря эффекту плазмонного резонанса могут служить платформой для создания сенсоров, работающих на принципе ГКР света. Данные сенсоры могут сочетать функции сепарации (например, предварительная очистка пробы) и оптического детектирования целевого компонента.

Методология получения предложенных композиционных материалов включает легко масштабируемые процессы для промышленного производства трековых мембран и синтеза наночастиц серебра электроискровым методом. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть осуществлена в рамках рулонной технологии изготовления трековых мембран с формированием поверхностного наноструктурированного слоя наночастиц серебра, в том числе с промежуточным слоем диоксида титана для последующей функционализации поверхности мембраны. Кроме того, мембраны с диоксидом титана могут быть использованы в процессах фотокаталитической очистки водных сред.

С работой следует ознакомить Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова», Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук», Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, ООО «Спектр-М», ЗАО «Владисарт», а также учреждения высшего образования, готовящие специалистов в области материаловедения и спектральных методов исследования.

Основное содержание диссертации изложено в 5 статьях в журналах, входящих в утвержденный ИОНХ РАН перечень рецензируемых научных изданий, в том числе 1 статье в журнале второго квартиля базы данных Web of Science, и 11 тезисах в сборниках материалов научных конференций.

По материалам диссертации сформулированы следующие вопросы и замечания.

1. Для повышения адсорбционной способности к наночастицам серебра предложена поверхностная модификация трековых мембран на основе поликарбоната (ПК) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) сшивающими агентами с протоноакцепторными группами. Какие полимерные электролиты, кроме полиэтиленимина, могут представлять интерес для подобной модификации? Какие аспекты учитывались при выборе диоксида титана для формирования промежуточного слоя на поверхности мембран, необходимого

для иммобилизации водорастворимых сшивающих агентов (3-аминопропилтриэтоксисилана, 3-меркаптопропилтриметоксисилана)?

2. В описании методик модификации трековых мембран наночастицами серебра не уделено внимание выбору таких условий, как объем и концентрация растворов коллоидного серебра и водорастворимых сшивающих агентов. Оптимальные значения данных параметров были установлены экспериментально или выбраны на основе априорных данных?

3. Установлена различная эффективность адсорбции наночастиц серебра на поверхности трековых мембран, модифицированных полиэтиленмином, в зависимости от типа материала и диаметра пор: 100% наночастиц за 1 цикл обработки для ПК и ПЭТФ мембран с диаметром пор 0.3 мкм, 70% наночастиц за 10 циклов обработки для ПК мембраны с диаметром пор 3 мкм и незначительная адсорбция для ПЭТФ мембраны с диаметром пор 7.1 мкм. В то же время в табл. 5.1 для последнего образца указана плотность НЧ на поверхности, соизмеримая с таковой для остальных образцов. Было ли это достигнуто увеличением количества циклов обработки или варьированием других условий модификации?

4. Не указано, каким образом происходила подготовка модифицированных мембран для анализа с помощью растровой электронной микроскопии.

5. Физико-химическая устойчивость полученных мембран является важным фактором для их использования в качестве материалов сенсоров. Показано, что наночастицы серебра, закрепленные на поверхности трековых мембран за счет координационных взаимодействий с аминогруппами полиэтиленмина, устойчивы во времени при нормальных условиях, а также при воздействии концентрированной кислотой. При апробации полученных мембран в сенсорах с функцией предварительной очистки и эффектом ГКР света автор ограничилась исследованием модельных суспензий, содержащих помимо аналита (4-АТФ) твердые частицы разного размера, формы и состава. Однако не освещен вопрос, как будет влиять механическое загрязнение мембран на стабильность и воспроизводимость результатов анализа при повторном использовании образцов, какова процедура и частота регенерации мембран? Кроме того, наличие на стенках пор и обратной поверхности мембраны функциональных групп (аминогрупп полиэтиленмина или карбоксильных групп ПК и ПЭТФ) может способствовать адсорбции аналита, а также других органических ионов, присутствующих в средах с более сложным составом. В связи с этим возникает вопрос о требованиях к составу объектов анализа и условиям выполнения анализа, при выполнении которых возможно достижение надежных результатов обнаружения (и определения) целевого компонента.

Заключение

Приведенные замечания не влияют на высокую оценку диссертационной работы. Диссертация О.В. Криставчук «Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра» представляет собой законченное научное исследование, соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утвержденного 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 Институте 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, а ее автор,

О.В. Криставчук, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертации Ольги Вячеславовны Криставчук «Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра» и утвержден на заседании кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «ВГУ» (протокол №4, от «15» марта 2022 г.).

Председатель заседания

Заведующая кафедрой аналитической химии,
кандидат химических наук,
доцент

Елисеева Татьяна Викторовна

Отзыв составили

Главный научный сотрудник кафедры аналитической химии,
доктор химических наук,
профессор

Бобрешова Ольга Владимировна

Доцент кафедры аналитической химии,
доктор химических наук

Паршина Анна Валерьевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет

Почтовый адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Тел.: +7 (473) 220-87-97

E-mail: bobreshova@chem.vsu.ru

E-mail: parshina_ann@mail.ru

«21» марта 2022 г.



Сведения о ведущей организации

по диссертации Ольги Вячеславовны Криставчук «Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.15 – Химия твердого тела (Химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»
Сокращенной наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «ВГУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Веб-сайт	www.vsu.ru
Телефон	+7 (473) 220-75-21
Адрес электронной почты	office@main.vsu.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Badessa T., Shaposhnik V.A. Electrical conductance studies on ion exchange membrane using contact-difference methods // <i>Electrochimica Acta</i>. 2017. V. 231. P. 453-459.2. Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Sensitivity of potentiometric sensors based on Nafion®-type membranes and effect of the membranes mechanical, thermal, and hydrothermal treatments on the on their properties // <i>Sensors and Actuators B: Chemical</i>. 2017. V. 240. P.1016-1023.3. Zabolotskiy V.I., But A.Y., Vasil'Eva V.I., Akberova E.M., Melnikov S.S. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electro dialysis conditions // <i>Journal of Membrane Science</i>. 2017. V. 526. P. 60-72.4. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. Effect of the sulfocation-exchanger dispersity on the surface morphology, microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes // <i>Journal of Membrane Science</i>. 2018. Vol. 566. P. 317-328.5. Васильева В.И., Акберова Э.М., Голева Е.А., Яцев А.М., Цхай А.А. Изменение микроструктуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод // <i>Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования</i>. 2017. № 4. С. 49-56.6. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric sensors arrays based on perfluorinated membranes and silica nanoparticles with surface modified by proton-acceptor groups, for the determination of aspartic and glutamic amino acids anions and potassium cations // <i>Journal of Electroanalytical Chemistry</i>. 2018. V. 816. P. 21-29.

7. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. Perfluorosulfonic Acid Membranes Thermally Treated and Modified by Dopants with Proton-Acceptor Properties for Asparaginate and Potassium Ions Determination in Pharmaceuticals // *Membranes*. 2019. V. 9, N. 11. P. 142.
8. Kozmai A., Goleva E., Vasil'eva V., Nikonenko V., Pismenskaya N. Neutralization Dialysis for Phenylalanine and Mineral Salt Separation. Simple Theory and Experiment / // *Membranes*. 2019. V. 9. N. 171. P. 171.
9. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L. A Study of Ralex Membrane Morphology by SEM // *Membranes*. 2019. V. 9. N. 169. P. 169.
10. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N., Kozmai A., Nikonenko V. Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and NaCl separation performances in diffusion dialysis // *Separation and Purification Technology*. 2019. V.210. P. 48-59.
11. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A., Selemenev V.F. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2019. V.143. P. 276-287.
12. Safronova E., Parshina A., Kolganova T., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A. Potentiometric multisensory system based on perfluorosulfonic acid membranes and carbon nanotubes for sulfacetamide determination in pharmaceuticals // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020. V. 873. P. 114435.
13. Akberova E. M. Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva // *Electrochemistry Communications*. — 2020 . — Vol. 111. — 6 p.
14. Butyrskaya E., Korkmaz N., Krasiukova V., Silina Y. Mechanistic aspects of functional layer formation in hybrid one-step designed GOx/Nafion/Pd-NPs nanobiosensors // *Analyst*. 2021. V. 146, N. 7. P. 2172–2185.
15. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A. Cluster model of the step-shaped adsorption isotherm in metal–organic frameworks // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. V. 322. 111146.

Проректор по науке, инновациям и цифровизации
доктор химических наук, доцент

О.А. Козадеров

«21» марта 2022 г.

