



САМАРСКИЙ
ПОЛИТЕХ
Опорный университет

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

15.01.2024 № 01.12.02/72

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор
по научной работе
д.т.н., профессор



М.В. Ненашев

01 _____ 2024 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу работу Дрозда Даниила Дмитриевича
«Люминесцентные квантовые точки на основе твёрдых растворов халькогенидов кадмия
и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Д.Д. Дрозда посвящена одной из самых бурно развивающихся и молодых областей современной химии – химии наноразмерных структур, обладающих уникальными оптическими, химическими, электрическими и др. свойствами. Постоянно возрастающая сфера применения наноразмерных частиц (в частности, квантовых точек, углеродных наночастиц и др.), возможность направленного варьирования их свойств и характеристик, совершенствование методов их получения, позволяют осуществить качественный переход от единичных лабораторных практик по их применению к массовому использованию во многих направлениях химической науки. Примером активного внедрения материалов на основе квантовых точек может быть, в частности, создание высокочувствительных и селективных методов детектирования не только предельно низких концентраций сложных по составу и строению аналитов в биохимическом анализе, но и возможность определения единичных структур, что является особенно важным в биохимических и медицинских исследованиях. Несмотря на огромный интерес исследователей к возможности использования таких наночастиц на практике, многие

вопросы их синтеза, воспроизводимости опико-коллоидных свойств, стабилизации, направленного модифицирования, химических свойств, а также селективного связывания с биомолекулами и другими сложными органическими структурами остаются малоизученными. Таким образом, *актуальность* и *практическая значимость* диссертации Д.Д. Дрозда не вызывают сомнений и связаны с получением новых типов квантовых точек (КТ) на основе твёрдых растворов состава CdZnSeS, совершенствованием методов стабилизации и модификации их поверхности, расширением сферы их практического применения, а также установлению новых количественных закономерностей "состав-структура-свойство" для наноразмерных материалов.

Диссертация имеет классическую структуру, изложена на 107 стр., включает 35 рис. и 5 таблиц и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2) и обсуждения полученных результатов (главы 3-5), заключения и списка 163 литературных источников.

Первая глава диссертации (стр.12-32) представляет собой подробный критический анализ литературных данных в области получения и изучения свойств различных типов люминесцентных наночастиц. Подробно рассмотрена классификация КТ по составу, размеру, способам получения, люминесцентным характеристикам и т.д. Автор диссертации подробно рассматривает свойства КТ на основе твёрдых растворов полупроводниковых неорганических материалов (КТТР), при этом особенно подробно останавливается на рассмотрении люминесцентных характеристик наночастиц халькогенидов цинка и кадмия (квантовые точки). На основании глубокого анализа данных литературы, автор диссертации делает вывод о том, что для КТТР доминирующее влияние на ширину запрещённой зоны оказывает размерный эффект. Утверждается, что получение серии четырехэлементных КТТР, обладающих эмиссией во всём видимом спектральном диапазоне, путём изменения соотношения исходных реагентов при синтезе КТТР возможно только при учёте размеров наночастиц. Сделан важный вывод о том, что квантовые точки по-прежнему практически не сравнимы с какими-либо другими типами наночастиц по люминесцентным свойствам и стабильности. Немаловажное значение в литературном обзоре автор уделяет поверхностной функционализации (КТ), позволяющей варьировать важнейшие характеристики получаемых люминофоров (от изменения области поглощения до их биодоступности). Достаточно подробно проанализированы методы инкапсуляции, силанизации, покрытия поверхности амфифильными молекулами, методы лигандного обмена. Обсуждены достоинства и ограничения каждого из описанных методов. Отдельного упоминания заслуживает часть литературного обзора, посвящённая аналитическим системам на основе контролируемого изменения люминесценции. Так, при описании систем ферментативной генерации тушителя фотолюминесценции отмечается возможность их реализации в формате тест-анализа или оптического сенсора, которые могут быть в определённой степени альтернативой таким методам как ВЭЖХ и ГХ, а также электрохимическим методам анализа. Вместе с тем, переоценивать аналитические возможности таких систем на данном этапе их изучения всё же не стоит, поскольку в ряде случаев не всегда понятен вклад параллельных процессов на процесс тушения фотолюминесценции. Большой интерес вызывают гетерогенные форматы контакта КТ

исследуемой среды. При всех положительных сторонах такого подхода (уменьшение расхода реагентов, удобство хранения и транспортировки, простота использования), автор диссертации всё же отмечает уменьшение фотолюминесценции КТ и затруднённую диффузию целевого аналита через твёрдую матрицу носителя, на которую нанесены КТ. Завершается литературный обзор анализом видов КТ в системах каталитического тушения фотолюминесценции. Подробно рассмотрены возможности и ограничения КТ на основе CdSe, CdTe, ZnS:Mn и др. Сделан важный вывод о том, что на момент начала диссертационного исследования примеров применения КТТР в экспертных системах на основе ферментативного тушения фотолюминесценции в литературе обнаружено не было. Таким образом, анализ данных литературы однозначно показывает **актуальность** и **перспективность** сформулированной темы исследования, поскольку вопросы по развитию методов синтеза наночастиц с заданными люминесцентными свойствами, а также направленное модифицирование их поверхности имеют огромное практическое значение для создания новых высокоэффективных нанокомпозитов для люминесцентных меток, а также в решении целого ряда методических проблем, относящихся к совершенствованию технологии инкапсулирования в нано- и микромасштабах. Резюмируя анализ первой главы диссертации можно заключить, что **цель** диссертационного исследования о необходимости разработки стратегии синтеза новых эффективных люминесцентных наноструктур и установлении закономерностей их формирования **сформулирована четко, обоснованно и своевременно**.

В диссертационной работе достаточно подробно изложены методы исследования и техника эксперимента (глава 2, стр. 33-44). Подробно описаны примененные автором исходные реактивы, материалы и их основные характеристики. Детально и грамотно описаны методики экспериментов по синтезу наночастиц с заранее заданными свойствами. структура, свойства и подготовка к применению ионообменников и мозаичных мембран. Достаточно полно охарактеризованы методы исследования, приводятся краткие сведения о ходе проведения измерений, перечислено необходимое основное и вспомогательное оборудование. Особо подчеркнём, что методики синтеза НЧ описаны очень подробно и точно, что не позволяет сомневаться в их **воспроизводимости** и хороших выходах целевого продукта. Из описания экспериментальной части диссертации непосредственно следует, что все представленные в работе экспериментальные данные **получены** автором **лично**, либо при его **непосредственном участии**, что подтверждается достаточно большим числом устных сообщений, сделанных Д.Д. Дроздом с соавт. на профильных конференциях разного уровня.

В главе 3 (стр.45-61) описан синтез КТТР на основе CdZnSeS. Впервые получена серия подобных КТ с длиной волны максимума фотолюминесценции 530-620 нм. Изучено влияние соотношения катионных и анионных компонентов на результирующие оптические свойства КТТР. Обнаружено, что с возрастанием доли кадмия в смеси вводимых реагентов возрастает число центров нуклеации, что приводит к нелинейному изменению оптических и размерных свойств. Доказан градиентный переход полупроводникового состава КТТР от ядра к поверхности.

Глава 4 (стр.62-82) диссертации посвящена гидрофилизации КТ состава CdZnSeS. В качестве основных методов нанесения стабилизирующего лигандного слоя рассмотрены:

силанизация, инкапсуляция в амфифильный полимер, тиолизация. В результате получены новые данные о взаимосвязи оптических параметров КТТР от условий гидрофидизации для всех рассмотренных в работе методов. Описан эффект увеличения квантового выхода ФЛ для КТТР, модифицированных молекулами тиолов, что объяснено повышением степени пассивации КТТР. Детально исследована коллоидная стабильность КТТР. Сделан важный вывод о перспективности метода лигандного обмена в целях получения люминесцентных меток для аналитического применения в водных средах.

В главе 5 (стр.83-94) обсуждаются перспективы аналитического применения КТТР на основе CdZnSeS. Апробация полученных в диссертации КТТР осуществлена на модельной системе, основанной на ферментативном окислении глюкозы ферментом глюкозооксидазы (ГО) с выделением тушителя фотолюминесценции (перекоксида водорода). Экспериментально установлены пределы обнаружения ГО для гетерогенного формата анализа существенно ниже соответствующих данных для гомогенного режима, что позволило определить гетерогенный формат реализации как более перспективный.

Достоверность полученных в диссертации Д.Д. Дрозда результатов и выводов по ряду основных позиций и положений, выносимых на защиту, не вызывает сомнений, поскольку они не противоречат современным представлениям из области синтеза наноразмерных агрегатов, методов их исследования и структуры, люминесценции, химии поверхностных явлений и хорошо согласуются с известными литературными сведениями по проблеме выполненного исследования. Кроме того, в работе использовано современное физико-химическое и аналитическое оборудование, методы классической синтетической химии, надежный математический аппарат для обработки результатов физико-химических измерений, что является важным показателем надежности и достоверности полученных результатов и выводов.

Диссертационная работа прошла очень хорошую *апробацию*. Основные результаты, положения и выводы диссертационной работы представлены, доложены и обсуждены на представительных профильных всероссийских и международных конференциях. Важно подчеркнуть, что исследования научной группы, где была выполнена диссертация работа, находят большую финансовую поддержку, что также свидетельствует об актуальности и научной востребованности работ данной тематике. По материалам диссертации опубликовано 9 работ, включая 5 статей в профильных международных и академических изданиях, входящих в перечень ВАК и библиографические базы данных WoS и Scopus, имеется патент РФ, а также тезисы 3 докладов. Особо подчеркнем тот факт, что в 8-ми из 9-ти указанных в автореферате публикаций, имя Д.Д. Дрозда стоит на первом месте, что свидетельствует о его большом личном вкладе в диссертационную работу, а также высоких этических качествах научного руководителя. Диссертационная работа Д.Д. Дрозда превосходно оформлена, лаконично изложена и логично структурирована. Автореферат и публикации *полностью отражают* содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия (пп. 3, 5, 7-9).

Замечания по работе.

Диссертационная работа Дрозда Д.Д. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях. Вместе с тем, по работе имеется ряд вопросов и замечаний.

1. Автор мотивирует необходимость синтеза КТ на основе твердых растворов их потенциальными преимуществами перед традиционными КТ ядро/оболочка. В тексте работы было бы целесообразно привести сравнение двух типов КТ по каким-либо свойствам для подтверждения общей концепции.

2. Определялось ли время затухания люминесценции и если да, то каково его значение для исследованных многофункциональных частиц? Как влияет температура на параметры люминесценции наночастиц и агрегатов на их основе? Имело ли место концентрационное тушение и каковы его характеристики?

3. На рисунке 23 (ИК-спектры КТ) данные приведены для четырех образцов одновременно, при этом ось ординат подписана как «Пропускание, %», что некорректно. Необходимо уточнить, в каком режиме осуществляли регистрацию ИК-спектров для исследуемых образцов КТ и α -липоевой кислоты.

4. На рисунке 28 отсутствуют доверительные интервалы. Насколько воспроизводима представленная зависимость для КТ без оболочек ZnS?

5. Таблица 4: данные представлены без доверительных интервалов. Было бы уместно указать их как минимум для значений квантового выхода и времени жизни фотолюминесценции.

6. В автореферате указано, что «В Главе 2 приведены ... методики испытаний полученных КТТР в модельной аналитической системе на основе ферментативного тушения ФЛ КТТР в присутствии глюкозооксидазы.», однако фактически, данный материал присутствует только в главе 5.

7. В списке литературы в подавляющем числе случаев указаны работы иностранных авторов. Следует ли из этого, что в нашей стране работы в данном направлении практически не ведутся и ссылок на отечественные публикации нет?

Следует отметить, что сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе Д.Д. Дрозда и по ряду позиций могут рассматриваться лишь как элементы научной дискуссии. Текст диссертации и автореферата написаны хорошим научным языком, диссертация хорошо оформлена, автором проведено подробное обсуждение полученных результатов, на основании которых сделаны обоснованные выводы.

Заключение.

Диссертационная работа Дрозда Даниила Дмитриевича «Люминесцентные квантовые точки на основе твёрдых растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации» представляет собой законченную, научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, в которой содержится решение поставленных актуальных задач направленного синтеза и изучения оптических и других физико-химических свойств новых квантовых точек на основе твёрдых растворов состава CdZnSeS, стабилизацией и модифицированием поверхности полученных образцов, а также поиском новых аналитических решений по применению полученных наноразмерных частиц в биохимических исследованиях, в частности, в гетерогенном формате анализа.

Таким образом, диссертационная работа Дрозда Даниила Дмитриевича по актуальности решаемых задач, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов отвечает критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук (пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней), а её автор, Дрозд Даниил Дмитриевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Дрозда Д.Д. составлен профессором кафедры аналитической и физической химии ФГБОУ ВО «СамГТУ» доктором химических наук Яшкиным С.Н.

Отзыв рассмотрен и утверждён на заседании кафедры аналитической и физической химии химико-технологического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» 25 декабря 2023 года, протокол заседания №3.

Заведующий кафедрой
аналитической и физической химии,
доктор химических наук, доцент

А.Ю. Богомолов

Профессор кафедры
аналитической и физической химии,
доктор химических наук

С.Н. Яшкин



заверяю
учёный секретарь федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Самарский государственный
технический университет»
Ю.А. Малиновская