

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Радюк Дарьи Владимировны

«Формирование при активировании ультразвуком и свойства нанокompозитов на основе кислородсодержащего графена с атомами металла и органическими

комплексами», представленную

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям)

1. Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите

Диссертационная работа Радюк Дарьи Владимировны «Формирование при активировании ультразвуком и свойства нанокompозитов на основе кислородсодержащего графена с атомами металла и органическими комплексами» посвящена изучению вопросов, связанных с комплексным исследованием закономерностей формирования, структуры и функциональных свойств нанокompозитов на основе кислородсодержащего графена, оксидов переходных металлов (меди, железа, цинка) или серебра, а также органических комплексов производных пропионовой, уксусной или салициловой кислоты. В ходе исследования решен ряд важных научных задач, связанных с установлением физико-химических закономерностей синтеза, определением структурных и морфологических характеристик, выявлением оптических, электрических, каталитических и биофункциональных свойств сформированных нанокompозитов. Исследование носит ярко выраженный междисциплинарный характер и находится на стыке физики конденсированного состояния, химии конденсированных сред, физики и химии поверхности, материаловедения, нанотехнологии и наноматериалов, биофизики и биомедицины. Объект, предмет и методы исследования представленной диссертации в полной мере соответствуют специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям) и отрасли «физико-математические науки». Представленные в диссертации результаты входят в области исследований, предусмотренные паспортом данной специальности, раздел III.2, пункты: 1. Методы формирования наноразмерных структур (наноструктур) и наноструктурированных материалов (наноматериалов). 2. Свойства наноразмерных структур и наноструктурированных материалов. 4. Методы анализа химического состава, структуры и свойств наноматериалов и наноструктур. 6. Процессы и эффекты взаимодействия наноматериалов и наноструктур с излучениями различной природы.

2. Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертации Д.В. Радюк обусловлена необходимостью разработки и исследования свойств перспективных нанокompозитов на основе графена и кислородсодержащего графена с их последующим применением в различных областях науки, техники, биомедицины, фармакологии. Автором исследования изучено жидкофазное окисление графита до кислородсодержащего графена с контролируемым С/О отношением и функциональным составом; разработаны и оптимизированы методы ультразвукового формирования нанокompозитов, включая химическое восстановление, гидротермальное осаждение и дегидратационное соосаждение; установлены условия одностадийного комплексообразования органических кислот с металлографеновой структурой; изучено влияние типа металла, концентрации прекурсоров и параметров ультразвука на морфологию (сферическая, кубическая, конусообразная, эллипсоидная, «ядро/оболочка»); проведен детальный анализ кристаллической и молекулярной структуры с использованием комплекса спектроскопических методов; идентифицированы электронные переходы, ответственные за поглощение света в диапазоне 190–1100 нм; разработана модель возникновения поляризационных токов в поверхностном слое нанокompозитов в зависимости от их диаметра и состава; исследована антиоксидантная активность нанокompозитов в процессе электро-Фентона; изучена каталитическая активность в реакциях одноэлектронного переноса (гексацианоферрат/тиосульфат); выполнены эксперименты по цитотоксичности и внутриклеточной интернализации на трех линиях малигнизированных клеток (HeLa, HepG2, HT29); разработаны и верифицированы модели электролиза воды и воздействия СВЧ-излучения для комбинированной онкопротекторной терапии.

3. Степень новизны результатов диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Научная новизна результатов, представленных в диссертационной работе Д.В. Радюк, заключается в разработке и обосновании нового научного направления, связанного с одностадийным формированием функциональных нанокompозитов на основе кислородсодержащего графена (КГ), оксидов/атомов переходных металлов (Cu, Fe, Zn, Ag) и органических комплексов производных пропионовой, уксусной или салициловой кислоты, а также в установлении фундаментальных закономерностей, определяющих их структуру и свойства. Считаю, что научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Впервые установлены условия формирования КГ с заданным атомным отношением С/О (1,12–6,22) и стабильностью функциональных групп при

высокотемпературной обработке. Показана возможность сохранения эпоксидных и карбонильных групп до 600–700 °С, что критически важно для последующей функционализации материала.

2. Разработаны жидкофазные ультразвуковые методы (20 кГц, 7–27 Вт/см², 1–5 мин) для формирования нанокомпозитов с контролируемой морфологией. Впервые показано, что ультразвуковое воздействие обеспечивает образование связей между карбоксильными/гидроксильными группами органических соединений и атомами металла/кислорода в графене, что позволяет получать структуры различной формы (сферические, кубические, конусообразные) с мономодальным или бимодальным распределением по размеру.

3. Впервые установлена корреляция между типом металла (Ag, Cu, Fe, Zn) и органического лиганда с характеристиками светопоглощения. Выявлены и идентифицированы электронные переходы, характерные для ароматических колец, карбоксильных/гидроксильных групп, а также для межзонных переходов в оксидах металлов и КГ. Это позволило детально описать природу связей (ковалентных, ионных, водородных) в этих нанокомпозитах.

4. Разработана физическая модель возникновения электрического тока в поверхностном слое сферических нанокомпозитов (диаметром 1–100 нм), описывающая зависимость плотности индуцированного поляризационного тока и удельной электропроводности от состава металла и размера частиц, что обеспечивает избирательную активацию органических молекул.

5. Экспериментально и теоретически обоснован принцип активации органических молекул в комплексе с серебром и легированным КГ. Показано, что скорость одноэлектронного обмена в каталитических реакциях возрастает от десятков до сотен раз. Также выявлены закономерности ингибирования гидроксильных радикалов, позволяющие контролировать антиоксидантную активность за счет связывания и дезактивации катионов железа.

6. Впервые продемонстрирована роль аскорбиновой кислоты как молекулярного переключателя, регулирующего генерацию ионов водорода на поверхности нанокомпозитов, что приводит к десятикратному снижению жизнеспособности малигнизированных клеток. Обнаружена зависимость бактериостатического действия от формы нанокомпозитов и механизмов взаимодействия с клеточной мембраной.

7. Предложена и подтверждена модель электролиза внутри биологической ткани, согласно которой покрытие зонда нанокомпозитами с органическими комплексами позволяет сочетать локальное тепловыделение, вызванное СВЧ-излучением, и генерацию ионов водорода, что обеспечивает селективное и многократно усиленное уничтожение малигнизированных клеток.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Представленные в диссертационной работе научные результаты обоснованы и достоверны, базируются на фундаментальных положениях физики и химии конденсированного состояния, физики и химии поверхности и согласуются с результатами, опубликованным другими авторами. Выводы аргументированы, обоснованы результатами проведенных исследований и отражают научные положения, представленные в диссертации. Подготовленные на их основе материалы и основные положения, выносимые на защиту, опубликованы в высокорейтинговых научных журналах издательств American Chemical Society (США), Royal Society of Chemistry (Великобритания), MDPI (Швейцария) с импакт-фактором вплоть до 17 и были представлены на многочисленных научных конференциях, в том числе в виде приглашенных и устных докладов.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Научная значимость работы состоит в развитии физико-химических основ формирования металлографеновых нанокомпозитов с органическими комплексами. Впервые установлены закономерности одностадийного ультразвукового комплексообразования органических кислот с металлографеновой структурой и выявлена связь между типом металла, природой лиганда и оптическими, электрическими и каталитическими свойствами материалов. Обнаружен эффект переключаемой антиоксидантной активности и многократного усиления катализа. Предложены физические модели электропроводности и генерации ионов водорода. Полученные результаты расширяют фундаментальные представления о нанointерфейсах «графен–металл–органическая молекула» и создают основу для целенаправленного конструирования функциональных наноматериалов.

Практическая значимость работы заключается в создании методов синтеза нанокомпозитов, пригодных для электроники, фотоники, катализа и биомедицины. Разработанные материалы могут использоваться как фотокатализаторы расщепления воды, антибактериальные покрытия, контрастные агенты для МРТ, носители лекарств и элементы гибкой электроники. Показана возможность комбинированной онкопротекторной терапии с контролем генерации ионов водорода и локального тепловыделения. Одностадийность, дешевизна и масштабируемость ультразвукового синтеза снижают себестоимость продукции, а использование биосовместимых компонентов упрощает внедрение. Использование результатов, полученных в рамках подготовки диссертационной

работы, подтверждено актами их внедрения в учебный процесс на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» и их практического использования в Институте биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси.

Экономическая значимость полученных результатов заключается в снижении себестоимости синтеза функциональных наноматериалов, поскольку разработанный автором одностадийный ультразвуковой метод позволяет получать сложные нанокомпозиты без использования дорогостоящих катализаторов, поверхностно-активных веществ и многостадийных операций очистки. Использование доступных и недорогих прекурсоров (графит, соли переходных металлов, органические кислоты), многие из которых производятся на территории Республики Беларусь, создает предпосылки для организации локального производства наноматериалов, снижая зависимость от импортных компонентов. Предложенные методы жидкофазного синтеза с использованием стандартного ультразвукового оборудования могут быть масштабированы до промышленных объемов без значительных капитальных затрат. Это особенно актуально для производства каталитических покрытий, антибактериальных материалов, а также чернил для струйной печати гибкой электроники, где требуется большой объем материала при относительно низкой стоимости.

Социальная значимость работы состоит в создании нанокомпозитов, способных к селективному уничтожению малигнизированных клеток (линии HeLa, HepG2, HT29) с возможностью внешнего контроля (электрический потенциал, СВЧ-излучение). Предложенная комбинированная терапия (электролиз + локальный нагрев + химиотерапевтическое действие органических комплексов) может в перспективе снизить дозы токсичных препаратов, уменьшить побочные эффекты и повысить качество жизни пациентов, страдающих от онкологических заболеваний. Кроме того, ультразвуковой синтез нанокомпозитов проводится в водных или водно-этанольных средах без использования агрессивных органических растворителей, что снижает нагрузку на окружающую среду и улучшает условия труда персонала. Возможность многократного использования каталитических нанокомпозитов (например, для очистки воды) способствует принципам зеленой химии и устойчивого развития.

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Изложенные в диссертационной работе материалы, основные положения и выводы получены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии и опубликованы в 40 научных работах, из которых: 2 – единоличные монографии, 1 – глава в книжном издании, 22 статьи в научных изданиях в

соответствии с п. 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, 10 статей в сборниках материалов научных конференций. Общий объем опубликованных монографий и статей составил 39,39 авторского листа.

Оценка научного рейтинга соискателя с использованием наукометрической базы данных Google Scholar по состоянию на 30.09.2026 г. показала, что на ее работы, опубликованные в период 2008–2026 г., сделано 1468 ссылок, *h*-фактор равен 17.

Основные результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях и конференциях: в департаменте «Новые материалы и биосистемы» института Макса Планка, 2014 г., г. Штутгарт, ФРГ (приглашенный доклад); по биофизике в департаменте физики свободного университета в Берлине, 2014 г., г. Берлин, ФРГ (приглашенный доклад); по формированию и свойствам мягкого конденсированного вещества в университете Утрехта, 2015 г., г. Утрехт, Нидерланды (приглашенный доклад); «EMN Prague Meeting on Nanoparticles», 2019 г., г. Прага, Чешская Республика (приглашенный доклад); «29th European Advanced Nanomaterials Congress», 2019 г., г. Стокгольм, Швеция (приглашенный доклад); «Медэлектроника – 2020 и Медэлектроника – 2022. Средства медицинской электроники и новые медицинские технологии» в БГУИР, 2020 г. и 2022 г., г. Минск (устный доклад); «Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем» и XV съезд Белорусского общественного объединения фотобиологов и биофизиков» в Институте биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси, 2022 г., г. Минск (устный доклад); международный симпозиум «16th International Symposia on Applied Bioinorganic Chemistry» (16-ISABC) в университете Янина, 2023 г., г. Янина, Греция (устный доклад); «Molecular Biophysics» немецкого общества биофизиков, 2024 г., г. Хюнфелд, ФРГ (устный доклад); всероссийская конференция по люминесценции с международным участием «LUMOS-2026» в Физико-техническом институте имени А. Ф. Иоффе и Санкт-Петербургском Национальном исследовательском Академическом университете имени Ж. И. Алфёрова Российской академии наук, 2026 г., г. Санкт-Петербург, Российская Федерация (устный доклад).

Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов при руководстве студентами и магистрантами на международных конференциях: «55-й и 60-й юбилейных конференциях аспирантов, магистрантов и студентов» в БГУИР, 2019 г. и 2024 г., г. Минск; молодых ученых «Инновационные материалы и технологии ИМТ – 2022 и ИМТ – 2024» в БГТУ, 2022 г. и 2024 г., г. Минск; «Физика конденсированного состояния» в ГГУ им. Янки Купалы, 2023 г., г. Гродно; XI международной школы-конференции

молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики – 2024» в Институте физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, 2024 г., г. Минск и 15-й международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения», 2024 г., г. Москва, Российская Федерация.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с Инструкцией о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации, утвержденной Постановлением Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 28.02.2014 № 3 (в редакции постановления Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь 22.08.2022 № 5).

Текст автореферата полностью соответствует содержанию и основным результатам диссертации.

8. Замечания по диссертации

1. В разделе 3.2.2, стр. 80-81, автор интерпретирует появление D-полосы в спектрах КРС как свидетельство разупорядочения структуры КГ и образования дефектов. Однако хорошо известно, что интенсивность D-полосы в графеновых материалах сильно зависит не только от плотности дефектов, но и от размера кристаллитов, наличия адсорбатов, а также от длины волны возбуждающего лазера. Автор не приводит данных по соотношению $\text{Инт}(D)/\text{Инт}(G)$ для разных значений длины волны возбуждения, что затрудняет однозначную оценку степени дефектности.

2. В разделе 4.2.3, на стр. 118 автор утверждает, что разработанный метод позволяет формировать нанокомпозиты «не повреждая углеродную решетку». Однако представленные в работе данные РФЭС и КРС свидетельствуют об обратном. Высокое отношение $\text{Инт}(D)/\text{Инт}(G)$ (до 0,95) и наличие значительной доли кислородсодержащих компонент в спектрах C1s (рис. 4.14а) указывают на высокую дефектность структуры. Какими критериями автор руководствовался, делая вывод о сохранности решетки, и как эти данные согласуются с экспериментальными результатами?

3. В главе 4 обсуждается структура и состав нанокомпозитов и используется понятие электропроводность, а в выводах (стр. 286) приводятся значения удельной электропроводности (от 3×10^2 до 2×10^7 См/м) для описания электрических свойств нанокомпозитов. Однако в тексте не указано, каким именно методом и на каких объектах (сплошная пленка или единичные нанолиты) были проведены эти измерения. Поскольку прямой омический

контакт к единичному нанолиту КГ действительно технически затруднителен, возникает вопрос: какая методика была использована для получения заявленных значений удельной электропроводности? Далее, в разделе 5.2.2, на стр. 215 автор представляет моделирование электрических свойств нанокомпозитов с использованием программного пакета Comsol Multiphysics. Однако из текста неясно, как были определены значения удельной электропроводности σ , использованные в моделировании ($3 \times 10^2 - 3 \times 10^4$ См/м). Были ли эти значения взяты из независимых экспериментальных измерений (например, четырехзондовым методом), или они являются подгоночными параметрами?

4. В разделе 5.2.2, на страницах 217-218 автор приводит громоздкие полиномиальные функции для аппроксимации зависимости плотности тока от диаметра частиц, записывая их непосредственно в тексте, что нарушает общепринятые стандарты оформления математических формул. Далее, использование полинома 9-й степени для подгонки данных, на мой взгляд, лишено физического смысла. Следовало бы применить теоретически обоснованные модели, такие как экспоненциальная релаксация или степенной закон, описывающий поверхностно-объемное отношение. Чем обоснован выбор именно этого полинома, и почему автор не применил более простую, физически осмысленную функцию для описания данной зависимости?

5. В разделе 5.1 автор интерпретирует абсорбционные спектры нанокомпозитов, идентифицируя электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в ароматических кольцах и $n \rightarrow \pi^*$ в карбоксильных/гидроксильных группах, а также межзонные переходы в оксидах металлов. Однако при этом отсутствует количественный анализ спектральных данных, который позволил бы подтвердить заявленные выводы, а именно, расчет ширины запрещенной зоны, что является ключевой характеристикой, определяющей оптические свойства, а также учет эффектов рассеяния света, что может превышать вклад молекулярного поглощения в ослаблении светового потока. Как результат, концентрационные зависимости могут быть систематически завышены.

Перечисленные замечания не влияют на новизну и достоверность полученных результатов, выносимых на защиту положений и основных выводов и не снижают научный уровень работы.

9. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Исследования Радюк Д.В. по теме диссертации проводились в рамках государственных программ научных исследований, соответствующих перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь. Радюк Д.В. показала, что способна творчески ре-

шать современные проблемы физики и химии наноструктур, владеет современными технологическими методами синтеза и исследования нанокompозитов, обработки результатов, навыками проведения информационного поиска и анализа в области исследуемых материалов, процессов, закономерностей, явлений.

10. Заключение

Диссертационная работа Радюк Дарьи Владимировны «Формирование при активировании ультразвуком и свойства нанокompозитов на основе кислородсодержащего графена с атомами металла и органическими комплексами», является завершенной самостоятельно выполненной квалификационной работой. Ее содержание отвечает требованиям пунктов 20-21 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, содержит новые научные теоретические и экспериментальные результаты в области физико-химического синтеза, исследования структурных и морфологических характеристик, оптических, электрических, биофункциональных и каталитических свойств нанокompозитов на основе кислородсодержащего графена с атомами металла и органическими комплексами.

Считаю, что Радюк Дарья Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (по отраслям) за получение новых научных результатов, включающих:

- разработку нового научного направления – методологии одностадийного ультразвукового (20 кГц, 7–27 Вт/см², 1–5 мин) формирования металлографеновых нанокompозитов с органическими комплексами, позволяющей получать структуры с контролируемой морфологией и размером 10–580 нм, не имеющей аналогов в мировой литературе;
- установление закономерностей формирования КГ с контролируемым отношением углерода к кислороду от 1,12 до 6,22 и термической стабильностью функциональных групп до 600–700 °С, а также механизмов образования кристаллических фаз серебра, куприта, тенорита, магнетита и вюрцита в матрице КГ;
- разработку модели поляризационного тока в поверхностном слое наночастиц (плотность тока до 8×10^6 А/м², электропроводность 3×10^2 – 2×10^7 См/м), электрохимического разложения воды и электромагнитного поля в биологической ткани;

- обнаружение новых физико-химических эффектов – переключаемой антиоксидантной активности (снижение концентрации гидроксильных радикалов на 1–3 порядка), многократного усиления катализа (до 42 раз) и селективного ингибирования малигнизированных клеток (не менее чем в 10 раз);
- создание новых перспективных материалов для электроники, фотоники, катализа, генерации водорода и комбинированной онкопротекторной терапии, подтвержденное 2 монографиями, 22 статьями в рецензируемых журналах, 1468 цитированиями и h-индексом 17,

что в совокупности привело к решению крупной научной проблемы, связанной с выявлением механизмов управления оптическими, электрическими, каталитическими и биофункциональными свойствами металлографеновых нанокompозитов с органическими комплексами, и является значимым вкладом в физику конденсированного состояния, физическую химию нанointерфейсов и нанобиотехнологию.

Официальный оппонент:

профессор кафедры защиты информации
учреждения образования «Белорусский
государственный университет информатики
и радиоэлектроники»,

доктор физико-математических наук, профессор

С.Л. Прищепа

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
Работник отдела по работе с персоналом

ВЕДУЩИЙ СПЕЦИАЛИСТ ПО КАДРАМ
ОТДЕЛА ПО РАБОТЕ С ПЕРСОНАЛОМ

С.В. КОВАЛЁВА