

Отзыв

официального оппонента на диссертацию **Низамова Тимура Радиковича «Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

Применение функциональных материалов на основе наночастиц благородных металлов активно расширяется в передовых наукоемких областях: оптике, катализе, медицине, аналитической химии. На фоне остальных благородных металлов у наноразмерных частиц серебра наиболее выражены такие эффекты, как поверхностный плазмонный резонанс, гигантское комбинационное рассеяние, гашение или усиление флуоресценции. Вышеперечисленные свойства определяются геометрией наночастиц серебра, а также химическим составом и строением их поверхности. В настоящее время методы синтеза наночастиц серебра с контролируемой геометрией, химическим составом и строением поверхности недостаточно разработаны.

Диссертация Низамова Т.Р. посвящена исследованию процессов образования и роста наночастиц серебра сферической и несферической формы в конденсированных средах. Также в диссертации приводятся результаты исследований исследований, посвященные химическому модифицированию поверхности полученных наночастиц серебра, в том числе и получению наночастиц-янусов – объектов с выраженной неоднородностью химического состава поверхности, модифицированной двумя модификаторам. В связи с этим **актуальность** выбранной тематики не вызывает сомнения.

Научная новизна диссертации заключается в том, что автором было обнаружено:

- влияние природы растворителя в условиях синтеза наночастиц серебра на их геометрию, а также установлено, что в условиях полиольного синтеза рост молекулярной массы стабилизатора поливинилпирролидона приводит к росту аспект-фактора (соотношение длины к диаметру) наночастиц серебра;

- на стадии синтеза зародышей серебра при внесении незначительных количеств соединений золота (III) и проведении реакции в анаэробных

условиях было выявлено повышение агрегативной устойчивости и уменьшения полидисперсности серебряных зародышей;

- в условиях мицеллярного двухстадийного синтеза наночастиц серебра на второй стадии анизотропного роста наличие предварительно сформированной гетерогенной фазы галогенидов серебра определяет формирование несферических наночастиц серебра;

- для наночастиц серебра с определенной геометрией характерно наличие эффекта вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния лазерного излучения и усиление более чем в двадцать раз по сравнению со сферическими наночастицами оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния.

С практической точки зрения выявленные закономерности и предложенные методики получения наночастиц могут найти широкое применение в области синтеза функциональных материалов на основе наночастиц серебра с заданными физико-химическими свойствами. Вышеописанные функциональные материалы могут найти применение в технике, основанной на эффектах плазмонного резонанса, комбинационного рассеяния, для биовизуализации и при создании метаматериалов.

Полученные результаты и выводы диссертации, а также методические разработки, могут быть использованы в высших учебных заведениях, научных организациях, например, институте геохимии и аналитической химии РАН, институте биорганической химии РАН, на физическом факультете МГУ и др.

Личный вклад диссертанта заключается в том, что автором лично было выполнено получение образцов, проведены эксперименты по модифицированию их поверхности. Также была выполнена обработка результатов, получены спектры поглощения, динамического светорассеяния и выявлены закономерности влияния модификаторов на рост частиц, устойчивость модифицированных коллоидов и их химические и оптические свойства.

Диссертационная работа Низмова Т.Р. состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), выводов и списка литературы (189 наименований). Диссертация изложена на 153 страницах печатного текста, содержит 102 рисунка и 15 таблиц. Все основные результаты представлены и

апробированы на трех конференциях и опубликованы в виде трех статей в рецензируемых научных журналах списка ВАК.

Во **введении** диссертант обосновывает актуальность темы выбранного исследования, формулирует цель, научную новизну и выносимые на защиту положения, приводит информацию о практической значимости выполненных исследований. Все вышеперечисленные пункты логично аргументированы и должны образом подкреплены объективными фактами.

В **обзоре литературы** отражены основные понятия, закономерности и тенденции в области синтеза наночастиц серебра разнообразной геометрии и химического модифицирования поверхности благородных металлов. Приведены наиболее современные представления о строении и физико-химических свойствах наночастиц серебра, а также описаны основные способы их получения. Автором рассмотрены современные материалы, при создании которых перспективно применение наночастиц серебра. Критический анализ обзора литературы позволил диссертанту верно определить стратегию постановки собственных исследований.

В **экспериментальной части** приводится описание объектов исследований, описаны методики синтеза и химического модифицирования наночастиц серебра. Объективность и достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования, таких как просвечивающая и растровая электронная микроскопия, УФ-видимая спектрофотометрия, динамическое светорассеяние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, вынужденное низкочастотное и локализованное усиленное комбинационное рассеяние.

Обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне, о чем свидетельствуют не только материалы диссертации, но и публикации в рецензируемых журналах. Диссертантом было выполнено систематическое исследование закономерностей образования и последующего роста наночастиц серебра в конденсированной среде, а также их последующего химического модифицирования.

В первом разделе работы диссертант исследовал влияние факторов среды в условиях синтеза в спиртовой среде (полиольный синтез) на процесс образования наночастиц серебра. Автором было выявлено, что с увеличением молекулярной массы стабилизатора поливинилпирролидона

наблюдается рост аспект-фактора (соотношения длины частицы к диаметру) наночастиц.

В следующем разделе автором работы впервые установлено, что на стадии формирования зародышей мицеллярного двухстадийного синтеза наиболее устойчивые и наименее полидисперсные зародышевые коллоиды серебра формируются в анаэробной среде при добавлении малых количеств золотохлороводородной кислоты (около 1% мол. от внесенной в реакционную среду соли серебра). Также было выявлено, что анизотропный рост наночастиц серебра наблюдается только при наличии твердой фазы галогенидов или роданида серебра.

Автором проведена теоретическая и экспериментальная оценка влияния лигандного окружения ионов серебра на закономерности синтеза наночастиц серебра.

При исследовании закономерностей химического модифицирования поверхности полученных коллоидов впервые предложена методика получения частиц-янусов серебра. В основе предложенной методики последовательная адсорбция наночастиц на подложку, модифицирование открытой поверхности наночастиц серебра и последующей десорбции с поверхности с дальнейшим модифицированием немодифицированной поверхности наночастиц другим модификатором. Также диссертантом выявлено, что наличие нескольких функциональных групп в молекуле модификатора приводит к снижению агрегационной устойчивости наночастиц и их коагуляции. Автор предположил, что это может быть связано со сшивкой наночастиц данным типом модификатора.

Также автором на синтезированных коллоидах серебра было зафиксировано вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние лазерного излучения, что может найти применение для создания материалов, способных играть роль эффективного источника накачки с контролируемой частотой сдвига в гигагерцовых и терагерцовых областях.

Помимо вышеперечисленного диссертантом было выявлено, что геометрия наночастиц серебра влияет на величину усиления оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния. Усиление сигнала в 20 раз выше на наностержнях серебра с аспект-фактором 2 по сравнению с наночастицами сферической геометрии.

В выводах сформулированы основные результаты диссертации.

Рецензируемая работа Низамова Т.Р. представляет собой законченное научное исследование. Материал диссертации изложен логично доступным языком. В рамках исследования были применены методы исследования, общепринятые в исследуемой области. **Экспериментальные результаты достоверны, а приведенные выводы логично сформулированы на их основе.**

При ознакомлении с диссертационной работой и авторефератом возникли следующие **замечания**:

1. В обзоре литературы не приведена информация о методах синтеза, позволяющих получать такие широко распространенные медицинские препараты, как «Колларгол» и «Протаргол». Не исключено, что эти существующие отработанные методы синтеза могли бы частично решить некоторые проблемы получения наночастиц серебра контролируемой геометрии.
2. В разделах 3.4.7 – 3.4.11, при рассмотрении влияния комплексообразования на восстановление ионов серебра, автор использует в расчетах по уравнению Нернста концентрации, а не активности, что вносит определенные погрешности, величину которых автор не оценил. Такая оценка необходимо, особенно, при движущей силе окислительно-восстановительной реакции в окрестности нуля.
3. Синтезированные наночастицы серебра в рамках работы были апробированы только при исследовании комбинационного рассеяния. Стоило бы расширить их практическое применение, например, в сфере медицинских и биологических исследований.
4. В работе встречается незначительное количество опечаток.

Вышеуказанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей высокой оценки диссертации Низамова Т.Р. В целом диссертационная работа Низамова Т.Р. производит благоприятное впечатление, научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в ней, в достаточной степени продуманы и обоснованы. Основные результаты диссертационной работы Низамова Т.Р. опубликованы в виде статей в рецензируемых журналах и прошли апробацию на представительных Всероссийских и Международных профильных научно-технических конференциях. Автореферат и статьи полноценно отражают

содержание работы, сам автореферат соответствует предъявляемым требованиям.

Диссертационная работа Низамова Т.Р. является законченной научно-квалификационной работой, вносящей существенный вклад в физическую химию, тем самым расширяя знания о закономерностях формирования и роста серебряных наночастиц в конденсированных средах, а также влиянии химического модифицирования поверхности на их физико-химические свойства.

Диссертационная работа по пунктам **3, 7 и 10** соответствует **паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия**. По актуальности, новизне и практической значимости полученных результатов, Представленная работа соответствует предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, изложенным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года. Так, в работе предложено решение задач, направленных на получение серебряных наночастиц с контролируемой геометрией, таких как наностержни и нанопроволоки. Также предложен метод синтеза серебряных наночастиц-янусов, объектов с выраженной анизотропией химического состава поверхности в пределах одной частицы. Автор диссертационной работы, Низамов Тимур Радикович, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева

Е. Г. Винокуров

29.01.2015



Подпись д.х.н., проф. Винокуров Е.Г. заверяю:
Ученый секретарь
Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева

125047, Москва А-47, Миусская пл., 9
тел. 8(495)9788503, e-mail: vin@muctr.ru



Т. В. Гусева