

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Тепанова А.А. «Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В последние десятилетия в самых различных областях естественных наук (химия, физика, биология и др.) были достигнуты крупные успехи, основанные на всестороннем изучении и применении наноразмерных объектов и материалов. В химии особенно впечатляющие результаты получены в катализе, химии полупроводников, в качестве различных покрытий, в химии полимеров, смазочных материалов, в аналитической химии и т.п. Во многих случаях наибольшие эффекты при использовании частиц наноразмерного диапазона обеспечиваются путем их иммобилизации на поверхности носителей различной природы (полимеры, металлы и их оксиды и др.). При этом необходимо иметь в виду, что наночастицы, обладающие чрезвычайно высокой поверхностной энергией, стремятся к агрегации, образуя крупные агломераты с потерей их замечательных свойств.

Хорошо известно, что иммобилизованные на носителях наночастицы серебра нашли достаточно широкое применение при исследовании их каталитической активности в процессах окисления органических субстратов, а также в качестве биологически активных субстанций в составе полимерных матриц. Особый интерес представляют нанесенные наночастицы серебра для развития аналитических методов, в частности, в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния или для создания эффективных рецепторов в химических сенсорах. Для этих целей большую перспективу представляет метод адсорбционного нанесения наночастиц серебра на поверхность носителя из соответствующего коллоидного раствора, позволяющий варьировать пути получения наночастиц, их стабилизацию, а также способы подготовки поверхности носителей. В связи с этим тема диссертационной работы Тепанова А.А., посвященной исследованию закономерностей адсорбционной иммобилизации наночастиц серебра и их применению в химическом анализе, представляется важной и актуальной.

Структура диссертационной работы А.А.Тепанова традиционна. Она написана на 141 странице машинописного текста и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, основные выводы и результаты, а также список литературы, насчитывающий 211 наименований.

Во введении обосновывается актуальность проведенного исследования, приводится научная новизна, практическая значимость и другие характеристики выполненной работы.

В литературном обзоре представлены сведения о получении и свойствах наночастиц серебра, а также о способах их иммобилизации на поверхности носителей. Рассмотрены различные методы модифицирования кремниевых и серебряных подложек. Обзор завершается обсуждением использования нанесенных наночастиц серебра в химическом анализе. Обзор дает ясное и полное представление о состоянии перечисленных проблем, большинство литературных ссылок относится к работам, выполненным в последние годы.

Экспериментальная часть содержит описание исходных реагентов и материалов, использованные методики для получения коллоидных растворов наночастиц серебра, способы модифицирования поверхности и иммобилизации на них наночастиц серебра, а также проведение соответствующих измерений. Отдельного внимания заслуживает перечень инструментальных методов анализа, использованных в работе (всего 10), среди которых динамическое светорассеяние (ДС), электронная микроскопия (ТЭМ и СЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгенофазовый анализ (РФА), гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) и др. Эта часть диссертации свидетельствует о высоком экспериментальном уровне работы, о надежности и достоверности полученных результатов.

Глава, включающая собственные экспериментальные данные автора, начинается с описания результатов приготовления устойчивых золь наночастиц серебра. При этом в качестве стабилизаторов таких дисперсий в работе был использован набор ПАВ и полимеров, причем в качестве ПАВ использованы катионные, анионные и неионогенные соединения. Показано, что восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в водной среде в присутствии стабилизаторов приводит к получению стабильных золь частиц серебра, имеющих, по данным РФА, кристаллическую структуру. Для всех использованных стабилизаторов были определены значения среднего диаметра частиц (4-12 нм), диапазона распределения по размерам, величины  $\xi$ -потенциала и минимальной концентрации хлорида калия (KCl), необходимого для коагуляции наночастиц. С использованием РФЭС охарактеризована степень окисленности серебра и природа связи стабилизаторов с наночастицами,

Далее в работе было изучено модифицирование поверхности кремниевых подложек различными агентами с функциональными группами  $-NH_2$  и  $-SH$ , имеющими сильное сродство к атомам серебра. Оказалось, что в случае 3-аминопропилтриэтоксисилана в результате выполнения найденных условий прививки удалось получить однородный по толщине слой модификатора, толщина которого по данным эллипсометрии оказалась равной  $\sim 0,7$  нм, что соответствует длине одной молекулы. Для

серосодержащего модификатора,  $\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , его прививка на поверхность носителя осложнялась процессами окисления и образования олигомерных продуктов, включающих связи  $-\text{S}-\text{S}-$ , но эти трудности были преодолены.

На следующем этапе была осуществлена иммобилизация наночастиц серебра, стабилизированных различными соединениями, на поверхность функционализированного кремния и металлического серебра. Так, например, в случае нано-Ag, стабилизированных цитратом натрия, их фиксация на поверхности кремния с  $\text{NH}_2$ -группами приводит к получению однородного равномерного покрытия со степенью заполнения поверхности около 30% при сохранении размера частиц и их распределения по размерам. Для других стабилизирующих ПАВ и полимеров заполнение поверхности оказалось значительно меньше. В этих случаях стабильность наночастиц была слишком высока, т.е. электростатические силы отталкивания частиц не позволяли им закрепиться на поверхности. Для преодоления этой ситуации необходимо было понизить коагуляционную устойчивость зольей, что и было проведено добавлением коагулятора – хлорида калия. Помимо этого для формирования плотного и однородного слоя нано-Ag на поверхности кремния в работе была использована обработка систем ультразвуком. Варьируя эти факторы, а также температуру иммобилизации удалось добиться 20%-ного заполнения поверхности наночастицами, имеющими стабилизаторы различных типов. Разработанные подходы к нанесению нано-Ag на поверхность кремния с  $\text{NH}_2$ -группами были распространены на подложку, модифицированную HS-группами.

Метод иммобилизации наночастиц серебра на поверхность был также использован для серебряной подложки. При этом в качестве стабилизаторов выступали полимеры, содержащие атомы азота, которые способствовали образованию координационных связей между подложкой и частицами. В этих случаях аналогично кремнию адсорбция сопровождалась добавлением хлорида калия, причем его концентрация не должна была превышать пороговую, вызывающую коагуляцию зольей наночастиц. Кроме этого, в работе сообщается, что аналогичные результаты были получены при использовании таких подложек, как углерод и оксид графена, а в качестве наночастиц композит  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Заключительный раздел диссертации знакомит читателя с результатами применения иммобилизованных слоев наночастиц в аналитической химии. Для создания объемного рецепторного слоя микрохимического сенсора на поверхность кантилевера были нанесены нано-Ag, стабилизированные цитратом натрия. Для этого кремниевая поверхность кантилевера предварительно была модифицирована соединением с меркаптогруппой с образованием тонкого и однородного слоя, свойства которого

определяли методом АСМ и эллипсометрии. Затем была осуществлена адсорбция наночастиц серебра с получением 30%-ного заполнения поверхности, где, по данным ТЭМ, СЭМ и АСМ, имеются отдельно расположенные наночастицы при практически полном отсутствии их агрегатов. При этом за счет ковалентного связывания атомов серебра с HS-группами происходит жесткая прививка наночастиц к поверхности. С использованием микромеханического детектора «Биоскан», а в качестве модельного определяемого вещества олигонуклеотид в работе убедительно показано, что разработанный сенсор с объемным рецепторным слоем более, чем в 1000 раз превосходит традиционный микромеханический сенсор.

Другое успешное применение иммобилизованных наночастиц серебра на подложке продемонстрировано для метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В этом случае в качестве модельного определяемого соединения был выбран также биологический объект – тиохолин. Было установлено, что среди всех изученных комбинаций наиболее эффективно усиливают сигналы ГКР подложки, на которых сорбированы нано-Ag, стабилизированные полимером с бигуанидиновыми группами, причем серебряные подложки оказались более активными, чем кремниевые. Существенно, что сигнал ГКР является воспроизводимым для разных партий подложек и практически не снижается во времени. Эти факторы дают возможность проводить не только качественное обнаружение аналита, но и его количественное определение.

По тексту диссертации можно сделать ряд замечаний.

1. В диссертации в качестве подложки часто (стр. 58, 61, 94) упоминается углерод, следовало бы указать, что это за вещество – сажа, графит, алмаз и т.п.

2. На стр. 88 говорится о том, что наночастицы, стабилизированные анионными ПАВ не чувствительны к действию ультразвукового излучения, а данные в табл. 8 (стр. 90) свидетельствуют об обратном.

3. На спектрах ГКР или рядом в тексте следовало бы указать, каким связям соответствуют найденные полосы поглощения. Кстати, в подписи к рис. 44 вместо полосы  $1267\text{ см}^{-1}$  должно быть  $900\text{ см}^{-1}$ .

4. На рис. 36 и 39 отсутствуют обозначения, что представляет собой правая и левая часть рисунков.

5. Диссертация не свободна от некоторого количества опечаток, неточных выражений, например: «...раствор модификатора приведен в равновесие...» (стр. 77), далее «...наноструктуры взаимодействуют друг с другом...» (стр. 47), еще «...алифатический углерод ...» (стр. 73), «...иминный углерод...» (стр. 74).

Сделанные замечания не носят принципиальный характер и не оказывают влияния на общую положительную оценку работы. В целом, можно констатировать, что проведена большая по объему работа, получен целый ряд важных экспериментальных результатов, в особенности, по найденным закономерностям иммобилизации наночастиц серебра на поверхности различных подложек, по разработке высокоэффективных методов химического анализа. Диссертация является завершенным научно-квалификационным исследованием, оставляющим, тем не менее, широкое поле для развития работ в ходе совершенствования методов стабилизации наночастиц и нанесения их на различные поверхности.

Таким образом, можно сделать заключение, что диссертация выполнена в весьма актуальной области современной науки, полученные результаты характеризуются научной новизной и имеют явную практическую значимость. Все используемые в работе материалы других научных коллективов подтверждены ссылками на соответствующие литературные источники. Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в рецензируемых изданиях, доложены на конференциях и известны в научных кругах. Итак, диссертационная работа «Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе», вне сомнений, соответствует всем требованиям, включая п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Тепанов А.А. заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории «Химия нефти и нефтехимического синтеза»,  
доктор химических наук, профессор  Паренаго Олег Павлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский проспект, 29  
e-mail: parena@ips.ac.ru  
тел. 8 (495) 955 42 36

24.11.2015

Подпись д.х.н., проф. О.П.Паренаго заверяю  
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.



 И.С.Калашникова