

ФАНО РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
(ИБХФ РАН)

Косыгина ул., д. 4, Москва, 119334,
Тел.: (499) 137-64-20, факс: (499) 137-41-01
E-mail: ibcp@sky.chph.ras.ru

ОКПО 40241274, ОГРН 1037739274308

ИНН/КПП 7736043895/773601001

02.12.15Т № 1213-6215/566
на № _____ от _____

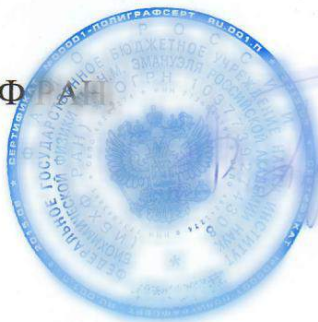
Председателю
диссертационного совета Д 501.001.90,
доктору химических наук, профессору,
академику РАН Лунину В.В.

Сопроводительное письмо

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН) направляет Вам отзыв на диссертационную работу Тепанова Александра Александровича, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия на тему: «Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе».


Приложение: отзыв – 2 экз.


Зам. директора ИБХФ
Д.Х.Н.



А.В. Трофимов

«УТВЕРЖДАЮ»


Зам. директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
биохимической физики им. Н.М. Эмильевича
Российской академии наук (ИБХФ РАН),
д.х.н. А.В. Трофимов



«02» декабря 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации Тепанова Александра Александровича
«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

Актуальность темы диссертационной работы А.А. Тепанова обусловлена перспективами использования наноструктурированных слоев серебра, закрепленных на подложках-носителях, в различных областях науки и техники – в качестве катализаторов окисления, бактерицидных покрытий, а также в химическом анализе для создания высокоэффективных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и рецепторных элементов химических сенсоров. Одной из наиболее универсальных методик создания двумерных серебряных слоев в настоящее время является адсорбционная иммобилизация – адсорбция наночастиц серебра из их коллоидного раствора на подложке. На возможности практического применения систем влияют характеристики получаемых слоев, определяемые размерами наночастиц, плотностью заполнения поверхности подложек, присутствием других необходимых компонентов (аналитических реагентов, фотосенсибилизирующих веществ и др.).

Недостаточно полные знания об адсорбционных свойствах наночастиц серебра, стабилизированных различными типами соединений – анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ), катионными ПАВ, неионогенными ПАВ и полимерами, ограничивают возможности модификации поверхностей и практического применения наноструктурированных материалов данного типа.

Целью диссертационной работы А.А. Тепанова являлось исследование факторов, влияющих на формирование упорядоченных слоев наночастиц серебра (НЧ) при нанесении их методом адсорбционной иммобилизации из золей на поверхностях различных подложек, и изучение возможности применения таких слоев в ряде методов химического анализа, а именно в химических сенсорах микромеханического типа и в спектроскопии ГКР. Автор успешно справился с поставленными перед ним в рамках исследования задачами. А.А. Тепанов провел комплексное выявление закономерностей адсорбционной иммобилизации наночастиц серебра из золей, стабилизированных различными типами соединений – анионными ПАВ, катионными ПАВ, неионогенными ПАВ и полимерами – на поверхностях кремниевых и серебряных носителей/подложек, выполнив анализ влияния таких факторов как заряд подложки, природа стабилизатора, ξ -потенциал частиц, коагулянты (KCl, изопропиловый спирт), температура, ультразвуковая обработка. А.А. Тепановым были получены ранее не известные данные, характеризующие адсорбционные свойства поверхностей кремния, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом (3-АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (3-МПТМС), поверхностей серебра, углерода и оксида графена по отношению к НЧ серебра. Для исследованных систем А.А. Тепановым было обнаружено, что основное влияние на степень заполнения поверхности подложек наночастицами оказывает заряд сорбируемых наночастиц, характеризующийся абсолютным значением ξ -потенциала, тогда как заряд поверхности подложки не оказывал существенного влияния на показатели заполнения поверхности. Было показано, что наибольшая степень заполнения поверхности подложек наночастицами достигается при проведении сорбции в условиях нарушенной агрегативной устойчивости золей (оценка была проведена по абсолютным значениям ξ -потенциала). Проведенное исследование позволило А.А. Тепанову впервые получить универсальные методики создания адсорбционных слоев как серебряных, так и серебросодержащих наночастиц

Ag/AgCl на подложках различной химической природы: кремнии, серебре, аморфном углероде, оксиде графена.

На основе исследованных закономерностей иммобилизации наночастиц серебра А.А. Тепановым разработан принципиально новый подход к созданию высокочувствительных объемных рецепторных слоев микромеханических сенсоров. Сорбция наночастиц серебра на кремниевую поверхность рецепторного элемента позволила на 3 порядка увеличить чувствительность сенсора.

Предложенные А.А. Тепановым подложки для ГКР-спектроскопии на основе иммобилизованных наночастиц серебра, стабилизированных полимером полигексаметиленбигуанидом (PHMB), продемонстрировали высокую чувствительность на примере модельного соединения – тиохолина (200 нМ) и воспроизводимость усиления сигнала КР для разных подложек, приготовленных одинаковым способом. Обнаруженные закономерности способствуют лучшему пониманию механизмов возникновения эффекта ГКР, лежащего в основе одного из самых чувствительных аналитических методов.

Таким образом, диссертационное исследование А.А. Тепанова обладает несомненной новизной, научной и практической значимостью. В ходе исследований автор работы использовал широкий круг современных физико-химических методов: оптическую спектроскопию, динамическое светорассеяние, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, эллипсометрию, атомно-силовую микроскопию и др. Надежность и достоверность научных результатов, полученных автором диссертации, не вызывают сомнений.

Диссертация изложена на 141 странице и состоит из введения, трех глав, общих выводов и списка цитируемой литературы (211 источников). Диссертация написана хорошим языком, понятным для специалистов различного профиля, оформлена в соответствии с ГОСТ и является законченным исследованием. Цели и задачи работы четко сформулированы, исследование выполнено на должном теоретическом и практическом уровне. Выводы по работе являются четкими и соответствуют по своей полноте задачам работы. Убедительно обоснованы актуальность темы, практическая и теоретическая значимость исследования.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3 (Определение термодинамических характеристик

процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях), 4 (Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия), 11 (Физико-химические основы процессов химической технологии). Текст автореферата в полной мере отражает основное содержание диссертационного исследования.

Полученные автором экспериментальные результаты могут быть рекомендованы для использования в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского МГУ. Особый практический интерес представляет дальнейшее использование полученных систем для ГКР-спектроскопии и создания высокочувствительных рецепторных слоев микромеханических сенсоров.

К тексту диссертации имеются некоторые замечания относительно полноты изложенного экспериментального материала и полноты обсуждения результатов:

- в тексте неоднократно указывается на использование величины ξ -потенциала в качестве критерия оценки агрегативной устойчивости систем, оценки стабильности частиц в дисперсии (стр. 19, 72, 83, 85), однако данный параметр не является единственным критерием оценки агрегативной устойчивости коллоидных систем, поэтому крайне желательны дополнительные пояснения;
- хотелось бы видеть в тексте обоснование выбора для стабилизации наночастиц полигексаметиленбигуанида (РНМВ) и полигексаметиленгуанидина (РНМН); было бы полезно изложить экспериментальные данные по подбору концентрации стабилизаторов, привести обсуждение полученных результатов.
- желательны пояснения методики расчета заполнения поверхности и данные об ошибке эксперимента.
- в части, посвященной спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), автор указывает, что «наиболее эффективными для усиления сигнала КР тиохолина оказались подложки, на которых были сорбированы наночастицы, стабилизированные полимером РНМВ» (стр. 109), при этом не указываются причины, по которым другие типы наночастиц, использованные в работе, оказываются менее эффективными.

- неясно, почему для агрегирования частиц выбран KCl. Являясь неиндифферентным электролитом для частиц серебра, KCl не только меняет ДЭС, но может также модифицировать поверхность наночастиц. Для целей агрегирования часто используются индифферентные NaNO_3 или KNO_3 , поэтому было бы желательным объяснение выбора KCl или его сравнение с другими агентами.
- серебряные подложки с иммобилизованными наночастицами серебра показали свою применимость после хранения в течение 1 месяца (стр. 114), представляет интерес результат более продолжительного хранения.
- в экспериментальной части указано, что «Дополнительно для проверки универсальности разрабатываемых подходов к иммобилизации наночастиц использовались такие подложки, как углерод и оксид графена.», однако результаты ограничиваются упоминанием «Аналогичная картина наблюдается также при использовании таких подложек, как углерод и оксид графена». Было бы полезно расширенное представление материала результатами и обсуждением.

К тексту диссертации имеются некоторые редакционные замечания:

- на стр. 59 указано «Концентрации реагентов подбирались таким образом, чтобы получить стабильные золи наночастиц серебра с концентрацией по металлу ~ 50 мкг/мл (таблица 2)», однако в таблице приведены массы реагентов, использованных при получении наночастиц серебра без возможности оценки их концентрации;
- хотелось бы иметь ясность в использовании диссертантом терминов «агрегаты», «агломераты», «конгломераты»;
- желательно было пояснить формулировку «Раствор модификатора до реакции модифицирования был приведен в равновесие» на стр. 77.
- стр. 48-49, «С момента открытия эффекта гигантского комбинационного рассеяния методы подготовки подложек для него прошли в своем развитии следующие стадии:...» в число стадий попали пункты: « 2) наночастицы металла (серебра или золота) в золях с широким распределением по размерам, полученные методами «мокрой» химии или методом лазерной абляции; 3) наночастицы с контролируемой формой и размером, полученные методом химического синтеза;» имеется ли в виду нанесение таких частиц на подложки или что-то другое?

- нет данных о повторях экспериментов, нашедших отражение на микрофотографиях, которые бы подкрепили полученные закономерности; возникает вопрос о корректности масштабных линеек двух микрофотографий для одного образца на рис. 36 (стр. 94).

В целом диссертационная работа А.А. Тепанова выполнена на высоком научном уровне, является законченным исследованием, имеющим выраженный прикладной аспект. По теме диссертационного исследования опубликовано 6 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Диссертация А.А. Тепанова является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи и изложены новые научно обоснованные технические решения и разработки, полностью удовлетворяет требованиям п. 9 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. “О порядке присуждения ученых степеней”, а ее автор - Тепанов Александр Александрович достоин присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доклад диссертанта и отзыв заслушаны, обсуждены и одобрены на заседании объединенного научного семинара лаборатории термодинамики биосистем и лаборатории прикладной электродинамики и фотоники композиционных материалов и наноструктур ИБХФ РАН (протокол от 12 ноября 2015 года).

Заведующий лабораторией
термодинамики биосистем,
д.б.н., проф.



М.А. Розенфельд

Секретарь семинара,
к.х.н., науч. сотр.

Собственноручную
сотрудника *Розенфельд*
удостоверяю *Зеленчук*

Зеленчук

