

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.

В настоящее время ведется активная разработка методов получения устойчивых наночастиц благородных металлов и функциональных материалов на их основе для применения в ряде высокотехнологичных областей (аналитическая химия, оптика, медицина, плазмоника и др.). С учетом того, что физико-химические свойства наночастиц, и, соответственно, область их применения, определяются, как морфологией наночастиц, так и свойствами их поверхности, с постановкой все более сложных комплексных задач возрастают требования к методам получения наночастиц серебра с контролируемыми свойствами. В то время как разработанные методы синтеза не всегда позволяют получить материалы с необходимыми свойствами.

Диссертационная работа Низамова Т.Р. посвящена изучению закономерностей образования и роста наночастиц серебра контролируемой морфологии в водных и органических средах, а также химическому модифицированию поверхности полученных наночастиц серебра, в том числе и получению наночастиц-янусов – объектов с выраженной анизотропией химического состава поверхности в пределах одной наночастицы. Исходя из вышесказанного актуальность выбранной тематики не вызывает сомнений.

Диссертационная работа Низамова Т.Р. построена по стандартной схеме и состоит из введения, обзора литературы (Глава 1),

экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), выводов и списка литературы (189 наименований). Она изложена на 153 страницах печатного текста и включает 15 таблиц и 102 рисунка.

Во введении диссертации отражены актуальность работы, сформулирована ее цель и приведены ее основные характеристики.

В обзоре литературы представлены основные принципы получения наночастиц серебра сферической и несферической геометрии, а также химического модифицирования поверхности серебра и других благородных металлов. В данном разделе в обобщенном виде приведены представления о строении, физико-химических свойствах и областях применения наночастиц серебра, а также описаны основные методы их получения. В рамках обзора был выполнен обширный критический анализ существующей литературы на актуальную тематику, что позволило диссертанту адекватно определить стратегию выполненных исследований.

Глава «Экспериментальная часть» посвящена методикам синтеза и химического модифицирования наночастиц серебра, а также методам характеристики полученных объектов. В исследовании были применены современные методы исследования образцов, среди которых УФ-видимая спектрофотометрия, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, динамическое светорассеяние, а также вынужденное низкочастотное и локализованное усиленное комбинационное рассеяние.

Вышеупомянутый набор современных экспериментальных подходов позволяет считать приведенные в работе результаты достоверными.

Глава «Обсуждение результатов» начинается с исследования закономерностей формирования несферических наночастиц серебра в спиртовых средах (глицерин, этиленгликоль, гексанол). Автором было

выявлено, что с ростом молекулярной массы стабилизатора поливинилпирролидона формируются более вытянутые наночастицы.

Следующий раздел диссертации посвящен закономерностям формирования и роста наночастиц серебра в условиях двухстадийного синтеза в водных мицеллярных средах ПАВ. На стадии синтеза серебряных зародышей автором было выявлено, что зародыши формируются наиболее устойчивыми с наиболее узким распределением частиц по размерам при создании анаэробной реакционной среды и внесении незначительных количеств соединений трехвалентного золота (HAuCl_4) порядка 1% (мол.) по отношению к ионам серебра.

Диссертантом было выявлено, что на стадии анизотропного роста формирование твердой фазы галогенидов или роданида серебра – необходимый фактор, провоцирующий образование несферических наночастиц серебра. При создании условий, не способствующих образованию гетерогенной фазы путем образования растворимых комплексов тиосульфата с серебром или замены галогенид-ионов нитрат-ионами, наблюдалось образование только наночастиц серебра сферической геометрии.

В следующем разделе автором было выполнено исследование закономерностей химического модифицирования поверхности полученных коллоидов. Было выявлено, что природа функциональных групп модификатора и их количество влияет на агрегативную устойчивость золей серебра. В случае если в молекуле модификатора присутствует несколько функциональных групп с высокой координирующей способностью, то это приводит к сшиванию наночастиц друг с другом и последующей агрегации золя.

Автором впервые была предложена методика получения наночастиц серебра разного химического состава поверхности в пределах одной частицы (частицы-янусы) путем серии операций по сорбции наночастиц серебра на

поверхности, модифицирования поверхности, доступной для модифицирования, и последующей десорбции и модифицирования еще немодифицированной поверхности.

Стоит отметить, что на полученных образцах было зафиксировано два типа комбинационного рассеяния: вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние лазерного излучения и локализованное усиленное комбинационное рассеяние. Первый эффект может найти применение при создании функциональных материалов, способных играть роль эффективного источника накачки с изменяемой частотой сдвига в гигагерцовых и терагерцовых областях.

При исследовании второго эффекта автором было выявлено, что на наностержнях серебра усиление сигнала в 20 раз выше, чем на серебряных наносферах. Таким образом, применение наностержней серебра перспективно при детектировании сверхмалых концентраций методами, основанными на эффекте комбинационного рассеяния.

На основе вышеизложенного можно сформулировать положения, характеризующие научную новизну диссертационной работы:

- в условиях полиольного синтеза было выявлено, что с ростом молекулярной массы поливинилпирролидона наблюдается рост аспекта фактора наночастиц серебра;
- впервые было выявлено, что в двухстадийном синтезе на стадии образования зародышей серебра при отсутствии кислорода и внесении малых количеств соединений золота (III) уменьшается полидисперсность и растет агрегационная устойчивость зародышей;
- впервые было обнаружено, что на стадии анизотропного роста образование несферических наночастиц серебра наблюдается только в присутствии гетерогенной фазы галогенида серебра.

-показано, что при выполнении химического модифицирования поверхности наночастиц серебра так называемые модификаторы - лиганды с несколькими группами с высокой координирующей способностью приводят к сшиванию наночастиц друг с другом и конечной агрегации коллоида.

- впервые для золей наночастиц серебра со средним размером менее 10 нм были синтезированы наночастицы-янусы.

Практическая значимость работы заключается в разработке синтетических методов, позволяющих получать функциональные материалы на основе наночастиц серебра с заданной геометрией и составом поверхности.

Материал диссертации и реферата изложен логичным и ясным языком, хорошо оформлен и подробно иллюстрирован.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Первый Вывод должен отражать интегральный вклад автора в Физическую химию. Этот и некоторые другие выводы сформулированы так, как обычно пишут выводы в работах по неорганической химии, хотя вклад в физическую химию в работе имеется и достаточно весомый.

2. То, что в работе называют модификацией частиц есть ни что иное, как замещение лигандов на поверхности наночастиц. Хорошо известно, что серо-содержащие лиганды имеют высокое сродство к наночастицам благородных металлов и легко замещают практически любые лиганды на поверхности наночастиц серебра и золота, что и было показано ещё раз в данной работе.

3. В теории фазообразования под первичными зародышами новой фазы обычно понимают агрегаты из нескольких атомов (и ионов), метастабильные по определению. Здесь же, судя по тексту, в качестве «зародышей» выступают кластеры или мелкие наночастицы, хоть и реакционноспособные, но всё же достаточно устойчивые, чтобы можно было измерить их

спектральные и другие характеристики. По-видимому, было бы правильно дать им другое название.

4 В ряде случаев автор не уделил должного внимания приготовлению образцов для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Так, приведённые на рис. 45 и 47 результаты были бы гораздо более наглядными и информативными, если бы автор, прежде чем капать на сеточку прибора, разбавил дисперсию наночастиц раз в 100 и обработал УЗ; была бы получена стандартная картина с изолированными друг от друга наночастицами, а не аггломераты. Распределение по размерам частиц приведено всего 2 раза, но и то не ясно, как обрабатывались статистические данные и какое число частиц анализировалось.

Работа безусловно интересная и нужная. Поднятые проблемы сложны и нам, по-видимому, придётся ещё не скоро понять все тонкости механизма образования наночастиц в жидкой фазе.

В целом, диссертационная работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне и указанные замечания не снижают ее научной новизны и практической значимости работы. Общая оценка работы Низамова Т.Р. положительная.

Все основные результаты диссертационной работы представлены и апробированы на 3-х конференциях и 3-х статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах списка ВАК. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы. Работа обладает внутренним единством и содержит новые научные результаты, прошедшие апробацию на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа Низамова Т.Р. является научно-квалификационной работой и вносит существенный вклад в физическую химию, значительно расширяя представления о закономерностях формирования и анизотропного роста наночастиц серебра в

конденсированных средах, а также влиянии химического модифицирования поверхности наночастиц на их физико-химические свойства.

По своему содержанию, объектам и методам исследования диссертация Низамова Т.Р. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по пунктам 3, 7 и 10.

По критериям актуальности, научной новизны и теоретической и практической значимости полученных результатов, работа Низамова Т.Р. полностью 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.. Автор рецензируемой работы, Низамов Тимур Радикович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Докт.хим.наук, проф.

(С.П.Губин)



Зав.лаборатории Химии наноматериалов

ИОНХ РАН



28.01.2015

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова

119991, Москва, Ленинский просп., 31

тел. 8(495) 9520787

e-mail: info@igic.ras.ru