

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 49  
Тел. (499) 135-20-60, 135-86-11; факс: 135-86-80  
E-mail: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru) <http://www.imet.ac.ru>  
ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702  
ИНН/КПП 7736045483/773601001

Ученому секретарю Диссертационного  
совета Д 501.001.90  
к.х.н., доценту Шилиной М.И.

*27.01.2015 № 12202-2115-23/0*

На № \_\_\_\_\_

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН) направляет отзыв ведущей организации на диссертацию Низамова Тимура Радиковича на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании Секции «Неорганическая химия и керамические материалы» Ученого совета ИМЕТ РАН «22» января 2015 г., протокол №1.

Приложение: отзыв на 6 стр. в 2 экз.

Ученый секретарь Института  
к.х.н.



*Фомина О.Н.*  
Фомина О.Н.



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе  
ФГБУН Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова Российской  
академии наук (ИМЕТ РАН)



пл. корр. РАН

С.М. Баринов

«27» января 2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ИМЕТ РАН о диссертационной работе 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).

Тема диссертации актуальна в связи с тем, что наночастицы серебра находят широкое применение в оптике, медицине, аналитической химии и других высокотехнологичных областях науки и техники. Свойства наноразмерного серебра определяются, в первую очередь, геометрией частиц и состоянием их поверхности. Механизмы формирования наночастиц серебра и изменение химического состава их поверхности во время синтеза и после его завершения мало изучены. В работе Назимова Т.Р. исследованы кинетические и термодинамические аспекты формирования наночастиц серебра, их влияние на геометрию частиц, свойства поверхности, а также на оптические свойства синтезированных коллоидов серебра.

Научная новизна результатов данной работы, в первую очередь, заключается в установлении влияния на формирование несферических наночастиц серебра таких факторов среды, как наличие предварительно сформированной гетерогенной фазы галогенидов серебра. Было выявлено повышение агрегативной устойчивости и уменьшения полидисперсности серебряных зародышей при внесении незначительных количеств соединений золота (III) и проведении реакции в анаэробных условиях. Установлено, что в условиях полиольного синтеза с ростом молекулярной массы



стабилизатора поливинилпирролидона возрастает аспект-фактор (отношение длины к диаметру) наночастиц серебра.

**Практическая значимость** заключается в том, что выявленные закономерности и предложенные методики получения наночастиц могут быть использованы для синтеза функциональных материалов на основе наночастиц серебра с заданными физико-химическими свойствами. Такие объекты имеют большие перспективы, в частности, могут применяться для усиления сигнала комбинационного рассеяния, получения метаматериалов и использования в биовизуализации.

**Личный вклад** состоит в том, что автором был выполнен синтез образцов, проведены эксперименты по модифицированию их поверхности, а также 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.

**Достоверность** результатов и выводов подтверждается базированием работы на новейших достижениях в исследуемой области, отсутствием противоречия с известными данными, применением статистических методов и современных экспериментальных методов и методик.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа Низамова Тимура Радиковича состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), выводов и списка литературы (189 наименований). Работа изложена на 153 страницах печатного текста и содержит 102 рисунка и 15 таблиц. Основные результаты работы представлены и апробированы на трех конференциях и опубликованы в виде трех статей в рецензируемых научных журналах, включенных в список ВАК.

Во **введении** автор дает обоснование актуальности проводимых исследований, формулирует цель и основные задачи.

В **обзоре литературы** диссертантом изложены основные понятия и закономерности синтеза наночастиц серебра разнообразной геометрии и химического модифицирования поверхности благородных металлов. Систематизированы и обобщены представления о строении и физико-химических свойствах наночастиц серебра. Описаны основные способы их получения. Рассмотрены современные материалы, при создании которых перспективно применение наночастиц серебра. Критический анализ



литературных данных позволил диссертанту определить стратегию постановки собственных экспериментов.

Вторая глава соответствует **экспериментальной части**, в которой описаны объекты исследования, приведены методики синтеза и химического модифицирования коллоидов серебра. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования образцов, среди которых просвечивающая и растровая электронная микроскопия, УФ-видимая спектрофотометрия, динамическое светорассеяние, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, вынужденное низкочастотное и локализованное усиленное комбинационное рассеяние.

Третья глава является основной в диссертации, в ней представлено **обсуждение результатов**. Автором выполнено систематическое исследование закономерностей формирования и роста наночастиц серебра в конденсированной среде, а также их последующего химического модифицирования. При этом синтез исследования были выполнены, как в органических средах (гексан, глицерин, этиленгликоль), так и в водной среде.

В первой части работы автором был проведен комплекс исследований влияния факторов реакционной среды на геометрию формирующихся наночастиц серебра условиях полиольного синтеза. Было продемонстрировано, что с увеличением молекулярной массы стабилизатора поливинилпирролидона наблюдается рост аспекта фактора (соотношения длины частицы к диаметру) наночастиц. В тоже время было обнаружено, что данный метод обладает рядом ограничений, так он не позволяет получать объекты длиной меньше 1 мкм.

Важным является раздел диссертации, посвященный механизмам роста образования наночастиц серебра в мицеллярной среде. Автором работы впервые установлено, что на стадии формирования зародышей наиболее важными факторами являются аэробность/анаэробность реакционной среды и наличие незначительных количеств соединений золота (III). Наиболее устойчивые и наименее полидисперсные зародышевые коллоиды формируются в анаэробной среде при добавлении незначительных количеств золотохлороводородной кислоты (около 1% от количества серебра).

Впервые было выявлено, что на процесс анизотропного роста наночастиц серебра оказывают влияние такие факторы, как наличие твердой фазы галогенидов или роданида серебра, и присутствие в реакционной среде соединений, образующих устойчивые



комплексы с ионом серебра (тиосульфат-ион). Автором отмечено, что анизотропный рост наблюдается только в присутствии гетерогенной фазы солей серебра и был сделан вывод, что для повышения выхода несферических наночастиц необходимо создать диапазон концентрации ионов серебра и галогенид-ионов, приводящий к послойному росту на зародышах с формированием монокристаллических наночастиц серебра.

Также была выполнена серия исследований по модифицированию поверхности полученных коллоидов и впервые предложена методика получения серебряных наночастиц-янусов – наночастиц с выраженной анизотропией свойств поверхности. Методика основана на сорбции наночастиц на поверхности аминированного кремнезема, модифицирования доступной поверхности, десорбции с поверхности и дальнейшего модифицирования немодифицированной поверхности вторым модификатором. Автором было выявлено, что природа функциональных групп модификатора и их количество сказывается на коллоидной устойчивости конечного продукта. Так, при наличии нескольких групп с высокой координирующей способностью происходит сшивание наночастиц друг с другом и наблюдается агрегация золя.

На синтезированных аквазолях серебра был зафиксирован эффект вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния лазерного излучения. Этот эффект может найти применение для создания материалов, способных играть роль эффективного источника накачки с изменяемой частотой сдвига в гигагерцовой и терагерцовой областях.

Диссертантом было выявлено, что степень усиления оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния на наночастицах серебра зависит от их геометрии. Так, на наностержнях серебра усиление сигнала в 20 раз выше, чем на серебряных наносферах, что позволяет фиксировать присутствие единичных молекул. Данный эффект может найти широкое применение при детектировании сверхмалых концентраций при создании высокочувствительных сенсоров.

В целом диссертационная работа Низамова Т.Р. представляет собой законченное систематическое исследование, выполненное автором в коллективе специалистов в области физической химии. Материал диссертации логично и ясно изложен. В исследовании были использованы общепринятые в данной области методы исследования. **Полученные экспериментальные результаты достоверны и сформулированные выводы вытекают из них.** В рамках общих требований, предъявляемых к написанию диссертации, стоит отметить, что материал диссертационной работы изложен научным языком, хорошо оформлен и подробно иллюстрирован.



### **Замечания**

1. При исследовании влияния противоиона ЦТМА на анизотропный рост наночастиц серебра в мицеллярной среде эксперименты были выполнены только с противоионом хлоридом и бромидом (из галогенов). Желательно было бы выполнить аналогичные опыты с иодидом.
2. При исследовании влияния комплексообразования на анизотропный рост наночастиц серебра были выбраны только тиосульфат- и роданид-ионы. Для более достоверных результатов стоило бы увеличить число комплексообразующих ионов.
3. По тексту диссертации имеются технические погрешности и опечатки: некоторые рисунки плохо воспринимаются из-за слишком мелких надписей и объектов, отображенных на них (например, рис. 24).
  - в таблице 11 приведены сокращения названий химических модификаторов, причем в ряде случаев используются латинские, так и кириллические сокращения. Стоило бы их унифицировать.
  - на рис. 66 частично отсутствует масштабная шкала, что мешает адекватно оценить размер наночастиц на микрофотографиях.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку работы, выполненной на высоком профессиональном уровне. Основные результаты диссертационной работы Низамова Т.Р. опубликованы в виде 3 статей перечня ВАК и 3 тезисов докладов. Статьи и автореферат в полной мере отражают сущность диссертационной работы. Оформление автореферата соответствует существующим требованиям. Диссертационная работа Низамова Т.Р. является цельным, завершенным научным исследованием, результаты и выводы которого имеют важное значение для понимания физико-химических закономерностей формирования и роста анизотропных наночастиц серебра, а также их последующего химического модифицирования.

Результаты и выводы диссертации, а также методические разработки, могут быть использованы в следующих федеральных государственных бюджетных учреждениях: Институте геохимии и аналитической химии РАН, Институте биоорганической химии РАН, на Физическом факультете МГУ.

### **Заключение**

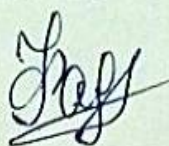
Диссертационная работа Низамова Т.Р. является научно-квалификационной работой, вносящей существенный вклад в физическую химию, расширяя представления о



закономерностях формирования и анизотропного роста наночастиц серебра в конденсированных средах, и о влиянии химического модифицирования поверхности на их физико-химические свойства. Рецензируемая работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по пунктам 3, 7 и 10 (в соответствии с номенклатурой специальностей научных работников). По актуальности постановки, новизне и практической значимости полученных результатов, представленная работа 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. В ней содержится решение задач, направленных на синтез наночастиц серебра контролируемой формы (наностержней и нанопроволок), а также получение квазисферических наночастиц серебра с выраженной анизотропией химического состава поверхности (наночастиц-янусов). Автор диссертационной работы, Низамов Тимур Радикович, несомненно, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан на заседании Секции «Неорганическая химия и керамические материалы» Ученого совета ИМЕТ РАН «22» января 2015 г., протокол № 1

Отзыв составил ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН,  
ученый секретарь секции Ученого совета ИМЕТ РАН,  
кандидат химических наук



И.В. Фадеева