

Отзыв
официального оппонента на диссертацию
Тепанова Александра Александровича
на тему: «Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра:
закономерности и применение в химическом анализе»
по специальности 02.00.04 – физическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Актуальность темы исследований

Представляемая к защите диссертация Тепанова Александра Александровича «Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе» посвящена исследованию закономерностей адсорбционной иммобилизации наночастиц серебра на поверхностях подложек различной природы и оценки возможности применения таких слоев в физико-химических методах анализа. Подобные слои находят применение в качестве катализаторов окисления, бактерицидных покрытий, в химическом анализе и в рецепторных элементах химических сенсоров. Однако возможности целенаправленного использования адсорбционной иммобилизации для создания слоев наночастиц с требуемыми свойствами не раскрыты. В связи с изложенным выше тема диссертационной работы представляется актуальной, а полученные результаты имеют важное как научное, так и прикладное значение.

Целью диссертационной работы является систематическое исследование факторов, обеспечивающих получение упорядоченных слоев наночастиц серебра методом адсорбционной иммобилизации из золь на поверхностях кремниевых и серебряных подложек, а также изучение возможности применения таких слоев в химическом анализе.

Научная новизна работы соискателя состоит в том, что впервые проведено систематическое исследование закономерностей адсорбционной иммобилизации наночастиц серебра из зольей, стабилизированных различными типами соединений. Обнаружено, что основное влияние на степень заполнения поверхности подложек наночастицами оказывает заряд сорбируемых наночастиц. Показано, что наибольшая степень заполнения поверхности подложек наночастицами достигается при сорбции в условиях нарушенной агрегативной устойчивости зольей. Установлено, что адсорбция наночастиц на модифицированной поверхности кремния сопровождается изменением поверхностного напряжения. Получены ранее неизвестные данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) тиохолина в местах контакта серебряных наночастиц между собой и с поверхностью серебряных и кремниевых подложек

Научная значимость диссертационной работы состоит в том, что в ней разработаны научные основы и универсальные подходы к иммобилизации наночастиц серебра, позволяющие целенаправленно создавать на подложках различной природы слои наночастиц с требуемой морфологией.

Практическая значимость диссертации проявляется в том, что на основе выявленных закономерностей иммобилизации наночастиц серебра разработан принципиально новый подход к созданию микромеханических сенсоров на основе кантилевера с чувствительностью, превышающей на 3 порядка чувствительность существующих сенсоров. Предложенные автором подложки для ГКР-спектроскопии на основе иммобилизованных наночастиц серебра могут быть применены для анализа реальных биологических объектов.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, основных выводов и списка литературы из 211 наименований. Материалы диссертации изложены на 141 странице, включая 49 рисунков и 10 таблиц.

Во **введении** автором четко обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения, определена структура диссертации.

Первая глава представляет собой достаточно полный литературный обзор многочисленных работ, в которых рассмотрены способы получения и свойства водных золей наночастиц серебра и особенности их адсорбции на поверхности различных подложек, способы модифицирования поверхностей кремния и серебра. В заключении рассмотрены примеры применения иммобилизованных наночастиц серебра в химическом анализе и в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Содержание и построение обзора свидетельствуют о том, что автор квалифицированно разбирается в тематике выбранного исследования. На основании анализа результатов ранее выполненных исследований автором отмечены недостатки, которые легли в основу постановки задач диссертационной работы.

Можно сделать замечание по выполнению литературного обзора, заключающееся в том, что в конце главы 1 отсутствует заключение с подтверждением правильности выбора цели и поставленных задач, сформулированных во введении диссертационной работы.

Вторая глава посвящена описанию методик и получению агрегативно устойчивых золей наночастиц серебра, модификации поверхностей кремниевых подложек, иммобилизации наночастиц серебра на поверхности кремниевых и металлических подложек, измерений с использованием

микромеханического сенсора, получения тиохолина и подготовки образцов для его определения методом ГКР, а также описанию большого числа методик исследования свойств созданных покрытий.

Представленный материал свидетельствует о хороших экспериментальных способностях диссертанта, которые гарантировали успешное выполнение запланированных исследований. Следует отметить, что автор предпринял достаточное количество усилий для получения результатов на большом числе приборов с привлечением различных методик, что позволило гарантировать высокую надежность полученных результатов.

Третья глава состоит из четырех частей: получение агрегативно устойчивых зольей наночастиц серебра; модифицирование поверхности кремниевых подложек; иммобилизация наночастиц серебра на поверхности кремниевых и серебряных подложек; применение иммобилизованных слоев наночастиц серебра в химическом анализе.

Автор, используя метод восстановления нитрата серебра боргидридом натрия в водном растворе в присутствии стабилизаторов, получил агрегативно устойчивые в течение длительного времени наночастицы серебра с узким распределением частиц по размерам. При этом были выявлены их механизмы стабилизации, определены значения ξ -потенциалов и устойчивость наночастиц к добавлению хлорид-ионов.

На основе данных литературы, автор выбрал для модификации поверхности кремния функциональными группами NH_2 - и HS -, обладающими высокой аффинностью к серебру, а на основе экспериментальных исследований выбрал 3-аминопропилтриэтоксисилан и 3-меркаптопропилтриметоксисилан. Заслугой автора является то, что им найдены условия модифицирования, при которых на поверхности кремния формируется равномерный тонкий слой функциональных групп.

Результаты исследования, изложенные в двух первых разделах, были с успехом использованы автором для выявления закономерностей иммобилизации наночастиц серебра с различным типом стабилизации на функционализированных кремниевых, а также нефункционализированных серебряных поверхностях. В диссертации впервые показано, что основное влияние на степень заполнения поверхности подложек наночастицами серебра оказывает заряд сорбируемых наночастиц, характеризующийся абсолютным значением ξ -потенциала. Степень заполнения поверхности кремниевых и серебряных подложек наночастицами серебра и композитными частицами Ag/AgCl увеличивается при снижении их ξ -потенциала в условиях нарушенной агрегативной устойчивости золей.

В последней четвертой части главы 3, слои наночастиц серебра, полученные методом адсорбционной иммобилизации из золей, были успешно использованы автором для улучшения аналитических характеристик микромеханических сенсоров и создания подложек для ГКР. Использование иммобилизованных слоев наночастиц серебра позволило на 3 порядка увеличить чувствительность микромеханических сенсоров и открыть перспективы адаптации микромеханических сенсоров к определению широкого круга соединений за счет варьирования размеров наночастиц серебра и расстояния между ними на поверхности. Предложен новый тип серебряных подложек с иммобилизованными наночастицами серебра, стабилизированными полигексаметиленбигуанидом, для определения содержания веществ с помощью ГКР. На примере тиохолина показано, что предел его обнаружения может достигать 200 нМ. Сигнал КР тиохолина, нанесенного на такие подложки, в 10 раз больше интенсивности сигнала КР тиохолина с серебряных подложек без наночастиц. Эта часть диссертации представляется весьма важной для оценки практической полезности выполненного исследования. Автором получены убедительные

доказательства возможности применения разработанного научного подхода к получению практически значимых результатов.

В заключительном разделе диссертации обобщены результаты исследования, сформулированы основные выводы.

В целом диссертация содержит большой экспериментальный материал, направленный на решение задач, сформулированных в работе. Полученный автором диссертации ряд новых результатов позволяет определить направления дальнейших исследований в области совершенствования наноструктурированных слоев серебра на различных подложках и их применения в области сенсорики.

Степень обоснованности выводов и положений диссертационной работы подтверждается всесторонней характеристикой объектов исследования, созданных автором, а сформулированные научные положения работы подтверждаются надежными экспериментальными результатами.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку они получены на современном оборудовании и подтверждены независимыми исследованиями. Достоверность сделанных выводов обеспечивается воспроизводимостью полученных данных, ясной физической трактовкой, непротиворечивой с современными научными представлениями и с результатами работ других авторов.

Кроме отмеченного выше замечания по главе 1, можно высказать также другие замечания. В диссертации детально не рассмотрен вопрос о влиянии природы оболочки агрегативно устойчивых наночастиц серебра на их взаимодействие с функционализированной поверхностью кремния и нефункционализированной поверхностью серебра. Не вполне ясен механизм этого взаимодействия.

Диссертация написана хорошим языком, однако, имеются погрешности и в ее оформлении.

В частности, глава 3 названа «Обсуждение результатов» вместо «Результаты и их обсуждение». Более целесообразным было бы разделение этой главы на несколько глав с названиями соответствующих разделов, как принято при написании диссертаций.

Несколько затрудняется чтение материала диссертации из-за отсутствия в ней списка сокращений и условных обозначений, которых в тексте много. Наличие такого списка не является обязательным элементом структуры диссертации, но он был бы полезен при ее рассмотрении.

При оформлении текста Автореферата название его основных структурных элементов не всегда соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Указанные недостатки носят скорее методически рекомендательный характер и пожеланий на будущее. Они не меняют существа достигнутых диссертантом результатов и их научной и практической значимости.

Автореферат полностью и адекватно отражает содержание диссертации. Все основные ее результаты опубликованы в реферируемых журналах и докладывались на всероссийских и международных конференциях.

Таким образом, из всего рассмотренного выше можно сделать **вывод**, что диссертационная работа Тепанова Александра Александровича «Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе», является научно-квалификационной работой, содержащей решение задачи по увеличению чувствительности сенсорных систем за счет введения наночастиц серебра в рецепторный слой при иммобилизации, с увеличением аналитического сигнала сенсора на 3 порядка, что может обеспечивать решение многих задач аналитической химии и соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор — Тепанов Александр Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, старший научный сотрудник,
научный советник Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Межведомственного
центра аналитических исследований в области
физики, химии и биологии при Президиуме РАН

Адрес МЦАИ РАН: 119333, г. Москва, ул. Вавилова, д.44, корп.2
Тел.: 8499 135-89-19. Эл. адрес: mzai2@ipiran.ru

26.11.2015

Сигейкин Г.И.

Подпись Сигейкина Геннадия Ивановича заверяю
Директор МЦАИ РАН
Паршиков Юрий Григорьевич

