

В диссертационный совет Д 501.002.05  
по химическим и физико-математическим наукам  
при МГУ имени М.В.Ломоносова

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Сидорова Александра Владимировича  
**«Химически модифицированные нанокompозиты на основе серебра для  
спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния маркеров  
нефтепродуктов»**, представленной на соискание учёной степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертационная работа А.В. Сидорова относится к области химии твёрдого тела функциональных материалов и направлена на развитие методов получения новых перспективных нанокompозитов на основе серебра с улучшенной селективностью и чувствительностью, как основы новых оптических индикаторных систем для определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений – маркеров нефтепродуктов с помощью спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Объектами исследования являются наночастицы серебра различной морфологии, планарные наноструктурированные серебряные покрытия на подложках различной природы и полимерные покрытия, модифицированные  $\pi$ -акцепторными соединениями, формирующими с большим рядом ароматических углеводов комплексы с переносом заряда, что позволяет использовать резонансные эффекты в спектроскопии ГКР и добиваться существенно увеличенных коэффициентов усиления спектрального сигнала при определении маркеров нефтепродуктов. Для получения таких химически модифицированных нанокompозитов на основе серебра использован и развит комплекс методов и

приёмов химического синтеза. В результате систематического изучения особенностей формирования серебряных покрытий и их физико-химических свойств, автору удалось установить влияние морфологии получаемых наноструктурированных серебряных покрытий на интенсивность и ширину полосы плазмонного резонанса, что в результате способствует их эффективному использованию в спектроскопии ГКР.

**Актуальность работы** определяется востребованностью и широким внедрением спектроскопии ГКР, как экспресс-метода с высочайшей чувствительностью и ультранизкими пределами обнаружения, в том числе в условиях сложных смесей аналитов, для экологического мониторинга, анализа различных технологических продуктов и биомедицинской диагностики. Это, в свою очередь, требует разработки новых наноструктурированных материалов на основе благородных металлов с контролируемым положением полосы плазмонного резонанса. Являясь локальным методом анализа в наноразмерной области, спектроскопия ГКР предъявляет к поверхности материала требования, связанные и с микроструктурными характеристиками, и с повышенной сорбцией и селективностью на определенные группы веществ, в том числе компоненты нефтепродуктов. Среди перспективных материалов можно выделить наноструктурированные материалы на основе серебра, позволяющих усиливать сигнал комбинационного рассеяния на несколько порядков и варьировать полосы плазмонного резонанса в широких пределах. Поэтому разработка новых перспективных твердофазных материалов и нанокомпозитов на их основе для спектроскопии ГКР безусловно является важной задачей, как в фундаментальном, так и прикладном отношении. Именно на решение этой актуальной задачи направлена диссертационная работа А.В. Сидорова.

Цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация А.В. Сидорова вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области химии твёрдого тела твёрдофазных

функциональных материалов. Используемые в работе методы исследования материалов дают полное представление о современном уровне приборной базы, что обеспечило надежность полученных данных и свидетельствует о комплексном подходе к исследованию сложных объектов и явлений.

К **наиболее научно значимым и новым результатам** относятся:

- Прецизионное описание методик препаративного синтеза химически модифицированных нанокompозитных материалов на основе серебра.
- Анализ особенностей формирования наноструктурированных серебряных покрытий методами магнетронного напыления и термического разложения капель аэрозоля аммиачного комплекса серебра (I), показавший, что морфология получаемых покрытий существенно влияет на интенсивность и ширину полосы плазмонного резонанса и эффективности их использования в спектроскопии ГКР.
- Создание новых оптических индикаторных систем, состоящих из последовательно нанесенных на подложку наноструктурированного серебряного покрытия и оптически прозрачного полимерного слоя на основе природных полисахаридов и их аналогов.
- Метод химической модификации нанокompозитных материалов для определения с помощью спектроскопии ГКР полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений – маркеров нефтепродуктов, основанный на образовании ими комплексов с переносом заряда с рядом  $\pi$ -акцепторных соединений.
- Анализ влияния природы полимерных слоев, выступающих в роли защитного прозрачного покрытия и абсорбента  $\pi$ -акцепторных соединений и целевых аналитов, на оптические характеристики многослойных структур, показавший, что хитозан и гидроксипропилцеллюлоза эффективны для реализации химической модификации нанокompозитов за счет иммобилизации комплексов с переносом заряда в своей структуре.
- Влияние природы образующихся комплексов с переносом заряда на

чувствительность и селективность определения полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений при анализе методом ГКР с использованием многослойных структур полимер-наноструктурированное серебро.

- Анализ процесса фотодеградации комплексов с переносом заряда и факторов мешающего влияния в условиях определения сложных смесей аналитов при высокой скорости анализа, малых объемах проб, минимальной мощности лазерного излучения.

**Конкретная практическая значимость результатов** обусловлена тем, что:

- разработана методика количественного определения методом ГКР полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений в нефтепродуктах;
- создана оптическая индикаторная система, состоящая из последовательно нанесенных на подложку наноструктурированного серебряного покрытия и оптически прозрачного полимерного слоя на основе природных полисахаридов и их аналогов, химически модифицированных  $\pi$ -акцепторными соединениями, с эффектом химического связывания полиароматических гетероциклических серосодержащих соединений в комплексы с переносом заряда и резонансного ГКР;
- разработан метод определения малых концентраций дибензотиофена и его оксо-производных, который может быть рекомендован как перспективный способ экспресс-анализа качества автомобильного топлива и объектов окружающей среды по содержанию вышеуказанных маркеров.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной работы, выполненной А.В. Сидоровым. При этом реализованы различные методы синтеза, включая пиролиз аэрозолей, магнетронное напыление, многостадийный процесс получения многослойных нанокompозитных материалов. Исследование полученных материалов осуществлялось с помощью комплекса современных

физико-химических методов – растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная микроскопия, спектроскопия диффузного отражения, люминесцентная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, термический анализ.

Комплексный подход и широкий спектр методов исследования определяют несомненную научную новизну работы, надежность полученных результатов, обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Из приведенного анализа содержания диссертации непосредственно следует высокая оценка **научной значимости** диссертации А.В. Сидорова как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные данные в области химии твёрдого тела для нанокompозитных материалов. Безусловна и **практическая значимость** диссертации, результаты которых могут найти применение в экологическом мониторинге, медицине, нефтехимическом производстве. Полученные данные **надежны и достоверны**, а интерпретация, основные выводы и заключения, обоснованы.

Диссертация написана четко и ясно, иллюстративный материал информативен. Текст диссертации демонстрирует, что работа в целом является хорошо спланированным, проведенным на высоком научном уровне исследованием.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Автор констатируется, что образцы, полученные магнетронным напылением серебра, продемонстрировали снижение ГКР-активности уже после месяца хранения на воздухе, в то время как образцы, полученные химическим способом, сохранили высокую ГКР-активность до одного года хранения на воздухе. Найдено ли этому объяснение?

2. Вызывает вопрос о возможности определять с помощью атомно-силовой микроскопии толщину слоя серебра с такой высокой точностью (348 нм или 281 нм). Нет ли шероховатости и, следовательно, толщина находится в некоторых пределах? Тем более, что в диссертации упоминается пористость серебряных покрытий.

3. Автором продемонстрирована оценка влияния толщины полимерного слоя хитозана, нанесенного на наноструктурированное серебряное покрытие и химически модифицированного  $\pi$ -акцепторным соединением, на интенсивность сигнала в спектре ГКР характеристического фрагмента молекулы дибензотиофена в составе образованного комплекса с переносом заряда в структуре полимера, которая говорит о существенном влиянии толщины полимерного слоя на интенсивность сигнала, что в конечном итоге может сказываться на воспроизводимости и чувствительности полученных результатов при определении маркеров нефтепродуктов. Поэтому возникает вопрос - контролировали ли толщину полимерного слоя в разных точках (слева, справа, в центре) на полученных оптических индикаторных системах?

4. В литературном обзоре описываются работы под ссылками 28, 209, 210, 216, которые составляют содержание диссертации.


Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как тщательное фундаментальное исследование, решающее важные задачи химии твердого тела.

Работа прошла хорошую апробацию – 6 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 5 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Среди журналов, в которых опубликованы статьи, такие издания как Chemical Communications, RSC Advances, Functional Materials Letters, Mendeleev Communications, получен патент РФ на охраняемые результаты интеллектуальной деятельности.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и точно отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа А.В. Сидорова на тему: «Химически модифицированные нанокompозиты на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния маркеров нефтепродуктов» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9–14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и её автор, Александр Владимирович Сидоров, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Официальный оппонент –  
Доктор химических наук, профессор,  
директор ресурсного центра  
«Термогравиметрические и  
калориметрические методы исследования»

  
Зверева Ирина Алексеевна

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет»  
199034, г. Санкт-Петербург,  
Университетская наб., д.7/9  
Тел. (812)-4284993,  
e-mail: irina.zvereva@spbu.ru



06.12.2016 г.