

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГАОУ ВО
«Южный федеральный университет»,
доктор химических наук
Метеллиа Анатолий Викторович



06 мая 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» на диссертацию **Павликова Александра Юрьевича** «Применение анионообменного осаждения для получения наночастиц оксида меди (II), медно-кобальтовых феррошпинелей и гибридных золотосодержащих структур на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.7.6. Технология неорганических веществ

Актуальность диссертационной работы

В современной энергетике, сенсорике, фотокатализе, системах очистки, биомедицине, включая диагностические МРТ-процедуры, магнитное разделение клеток и гипертермию, возникающую при резонансном поглощении энергии переменного магнитного поля, и мн. др., все чаще оказываются востребованными оксиды d-элементов в наноразмерном состоянии, а также их многокомпонентные производные, принадлежащие к различным структурным типам, и композитные гетерофазные структуры на их основе. Разработка доступных и по возможности недорогих методов получения подобных объектов, позволяющих получать требуемые материалы с необходимым комплексом физических и функциональных характеристик и обеспечивающих надежность и воспроизводимость, является актуальной материаловедческой задачей в области неорганической химии и технологии неорганических веществ. Диссертационная работа Павликова А.Ю. выполнена в русле обозначенного направления исследований. В ней изучается возможность применения метода анионообменного осаждения для получения наночастиц оксида меди (II), медно-кобальтовых феррошпинелей и гибридных



Аu-содержащих структур на их основе, а также исследуются их фотокаталитические, оптические, электронные, магнитные и биотолерантные свойства. Актуальность представленных в работе исследований подтверждается тем, что они выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-43-243014 «Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро - золотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений») и Российского научного фонда (грант № 22-73-10047 «Новые двумерные материалы на основе неорганических кристаллов с ковалентным типом связи»).

Объем и структура диссертации

Материал диссертации традиционно структурирован, она состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 277 наименований и двух приложений. Работа изложена на 146 страницах, включает 46 рисунков, 15 таблиц.

В первой главе обобщены литературные данные по получению и применению наноразмерных оксидных соединений меди (II) и Au-содержащих гибридных наночастиц на их основе. Обоснован выбор примененного в работе метода синтеза - анионообменного осаждения, который позволяет значительно снизить температуру образования целевых фаз, получать чистые мелкодисперсные продукты с контролируемым гранулометрическим составом и воспроизводимыми физико-химическими свойствами. На основании проведенного в обзоре анализа сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны методики получения исследуемых материалов и методы, использованные для изучения их элементного состава, структуры, морфологии, определения фотокаталитических, оптических, электронных, магнитных и биотолерантных свойств, описаны условия исследования образцов. В работе использован комплекс современных физико-химических исследовательских методов: рентгенофазовый анализ (РФА) и высокотемпературная рентгенография, ИК-Фурье спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), фотонно-корреляционная спектроскопия (ФКС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ЯМР-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в комплексе с энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРС) и электронной микродифракцией, дифференциальный термический анализа

(ДТА) с возможностью анализа отходящей газовой фазы, вибрационная магнитометрия.

В третьей главе изложены результаты проведенных исследований, дан их анализ и обсуждение. Раздел 3.1 посвящен исследованию равновесия анионообменного осаждения гидроксидов меди (II), кобальта (II) и железа (III), определено время установления равновесия и проведен расчет констант процесса. Раздел 3.2 посвящен определению влияния параметров процесса (температура, добавление полисахарида, природа аниона исходной соли) на полноту и скорость протекания анионообменного осаждения Cu^{2+} , определены оптимальные условия и идентифицированы продукты процесса анионообменного осаждения Cu^{2+} . В разделе 3.3 определены условия получения концентрированных стабильных гидрозолей, содержащих наночастицы CuO , и исследованы их оптические и электронные свойства. В разделе 3.4 приведены результаты изучения влияния реакционных параметров (природа и тип полисахарида, температура прокаливании и скорость охлаждения прекурсора, его элементный состав) на размер и структурные свойства наночастиц CuFe_2O_4 , обсуждены структурные особенности феррита меди и предложена схема получения наночастиц кубической или тетрагональной модификаций CuFe_2O_4 методом анионообменного осаждения. В разделе 3.5 обсуждается получение наночастиц частично замещенного кобальтом феррита меди $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,4; 0,7$) и их магнитные, оптические и фотокаталитические свойства. В разделе 3.6 исследована фотокаталитическая активность наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на примере фотодегградации красителя индигокармина. В разделе 3.7 описано получение и исследование свойств гибридных наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au .

Научная новизна исследований и полученных результатов

К числу наиболее значимых результатов, отражающих новизну исследований, можно отнести следующие.

Впервые определены количественные кинетические критерии протекания анионообменного осаждения меди (II) анионитом АВ-17-8 в ОН-форме: определено время установления равновесия и найдены его константы для хлоридов, сульфатов, нитратов меди. Показано, что анионообменное осаждение сопровождается полной дегидратацией гидроксида меди (II) с образованием кристаллического CuO , но добавление декстрана-40 ингибирует процесс дегидратации вследствие его адсорбции на поверхности осадка и приводит к получению хорошо окристаллизованных продуктов, состав

которых зависит от природы аниона соли и идентифицирован как $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (из раствора нитрата). Проведено исследование влияния природы полисахаридов и установлено сильное влияние на размер наночастиц CuFe_2O_4 . Показано, что замена меди на кобальт в ходе анионообменного осаждения значительно снижает температуру образования феррошпинели и стабилизирует ее кубическую модификацию вследствие подавления кооперативного эффекта Яна-Теллера. Показана возможность получения гибридных нанокompозитов $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au действием серусодержащих аминокислот, выступающих одновременно в роли модификатора поверхности и восстановителя золота из раствора тетрахлороаурата и проведен сравнительный анализ влияния природы аминокислоты на морфологические свойства образующихся продуктов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Метод анионообменного осаждения, примененный в настоящей работе для получения медьсодержащих соединений, твердых растворов и гибридных материалов на их основе, и выявленные в ходе его разработки количественные кинетические критерии вносят теоретико-практический вклад в развитие имеющегося арсенала низкотемпературных методов получения оксидных материалов. Полученные результаты предоставляют новую информацию о закономерностях фотокатализа органических красителей, что может представлять академический интерес, а также демонстрируют перспективность применения полученных материалов в биомедицинских приложениях и оптоэлектронных устройствах. Практическая значимость полученных результатов подтверждена патентом RU 2699891 C1.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием в работе комплекса современных физико-химических методов анализа, внутренними корреляциями данных и их согласованностью с массивом литературных сведений по данной тематике. Полученные данные не противоречат базовой совокупности знаний и фундаментальных закономерностей в области структурной, неорганической, физической химии, химии твердого тела, касающихся строения и свойств соединений меди, кобальта, железа.

Обоснованность положений, выносимых на защиту

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы, представленный в работе объем экспериментальных исследований достаточен для обоснования выносимых на

защиту положений. Выводы по работе полностью отражают ее содержание, базируются на обширном экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

Вопросы и замечания

1. Известно, что соединения меди являются довольно активными окислителями, из которых медь достаточно легко восстанавливается до простого вещества. При этом во многих экспериментах используются восстановительные агенты. Как контролировали отсутствие восстановления соединений меди до Cu^{0} ?

2. Если в гибридных наноматериалах $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au золото выступает в роли инертного агента, с помощью которого можно регулировать биосовместимость, может ли быть предложена какая-либо менее дорогостоящая альтернатива?

3. В экспериментах по фотокатализу в качестве модельного «загрязнителя» использован индигокармин. На чем основан его выбор и представляет ли изучение его деструкции под действием ферритов-шпинелей какой-либо практический интерес?

4. Работа написана хорошим, понятным языком, хорошо структурирована, тщательно вычитана и содержит лишь незначительные замечания по оформлению (например, лишняя красная строка на стр. 28 диссертации; нерасшифрованное сокращение т.ж на стр. 34; неоднозначная нумерация таблиц: например, таблиц под номером 1 в тексте диссертации две (одна в литобзоре, одна в экспериментальной части), при этом имеется ссылка на таблицу 1 на стр. 68 в контексте обсуждения размеров частиц, но ни одна из указанных таблиц такой информации не содержит; и нек. др. оформительские огрехи).

Заключение

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования. Можно констатировать что поставленные в рамках работы задачи решены в полном объеме.

Диссертация Павликова Александра Юрьевича «Применение анионообменного осаждения для получения наночастиц оксида меди (II), медно-кобальтовых феррошпинелей и гибридных золотосодержащих наноструктур на их основе» является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной автором на современном научном уровне, содержащей

новое решение актуальной задачи получения медьсодержащих соединений, твердых растворов и композитных материалов на их основе в наноразмерном состоянии, перспективных для различных практических применений.

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 статей в журналах из перечня BAK, WoS, Scopus, получен 1 патент РФ. Результаты работы были представлены на научных симпозиумах и конференциях различного уровня, что отражено в 7 тезисах докладов

По актуальности, практической значимости и полученным научным результатам диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а ее автор, Павликов А.Ю., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры общей и неорганической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет». Присутствовало на заседании 14 человек, результаты голосования: «за» - 14, «против» - 0, «воздержались» - 0, протокол заседания № 2 от 10 октября 2025 г.

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»,
д.х.н., доцент



Лисневская Инна Викторовна

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

344006, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42.

Телефон: +7(863)305-19-90, e-mail: info@sfedu.ru

6

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись Лисневская И.В.

ЗАВЕРЯЮ:

Ведущий специалист по управлению работой

И.И.И.

