

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Павликова Александра Юрьевича

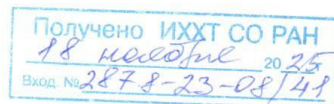
«Применение анионообменного осаждения для получения наночастиц оксида меди (II), медно-кобальтовых феррошпинелей и гибридных золотосодержащих наноструктур на их основе»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ

Работа Павликова Александра Юрьевича посвящена разработке способов, последовательности технологических операций и процессов синтеза наноразмерных оксидных соединений меди (II) (CuO , $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) на основе их анионообменного осаждения.

В работе представлены результаты исследований, направленных на изучение процесса анионообменного осаждения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} с использованием сильноосновного гелевого анионита АВ-17-8(ОН), выбору и обоснованию условий получения монофазных наноразмерных порошков оксида, гидроксида меди (II) и медно-кобальтовых феррошпинелей. Найдены условия получения стабильных концентрированных гидрозолей наночастиц CuO , определены их физико-химические свойства (размер, морфологию, значение дзета-потенциала, агрегативная и седиментационная устойчивость). Проведена оценка каталитической активности наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в процессе фотодеградации индигокармина. Изученные технологические процессы позволили автору подобрать условия получения гибридных наноматериалов CuO/Au , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ с применением серусодержащих аминокислот: L-цистеин, L-цистин, L-метионин в качестве прекурсорных лигандов-восстановителей золота.

Предложена принципиальная схема организации технологического процесса анионообменного синтеза наночастиц с заданными функциональными свойствами.



Научная новизна работы заключается в том, что разработан новый эффективный метод синтеза медной и медно-кобальтовой феррошпинелей, включающий стадию анионообменного осаждения с использованием анионита АВ-17-8 в ОН-форме в качестве реагента. Определены константы равновесия и оптимизированы условия осуществления процесса, обеспечивающие высокий выход целевых продуктов. Установлено, что фазовый состав осадков меди (II) определяется природой аниона исходной соли, а присутствие полисахарида ингибирует дегидратацию за счет образования поверхностных комплексов. Экспериментально показано, что метастабильная кубическая фаза феррита меди стабилизируется при комнатной температуре быстрым охлаждением, а также введением ионов кобальта в структуру шпинели, что, к тому же, снижает температуру её формирования до 600 °С. Автор впервые использовал серусодержащие аминокислоты в качестве восстановителя, «якоря» и стабилизатора одновременно при синтезе гибридных наноматериалов $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au и установил связь между природой используемой аминокислоты и морфологией полученных продуктов.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором разработаны теоретические основы нового метода получения наночастиц CuFe_2O_4 (патент РФ); медно-кобальтовой феррошпинели; оксида и гидроксида меди (II), а также $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$. Разработана методика получения гидрозолей наночастиц оксида меди(II) с концентрацией ~5 г/л, сохраняющих свою стабильность в течение более 3 мес. Разработаны гибридные материалы и способ их синтеза, при этом установлено, что наличие кластеров золота на поверхности наночастиц CuO и CuFe_2O_4 обеспечивает снижение их токсичности в 3 раза.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена использованием современных физико-химических и физических методов анализа и обширным набором экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения работы. Привлечением

математического аппарата, методов математического планирования эксперимента и оценки погрешностей измерений.

В этой связи основные выводы работы не вызывают сомнения.

Структура диссертационной работы.

Диссертационная работа А.Ю. Павликова изложена на 146 страницах машинописного текста, включая список литературы из 277 наименований. Во введении сформулированы цель работы, задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту, научная новизна работы и ее практическая значимость, обоснована достоверность полученных результатов. Диссертация содержит 46 рисунков, 15 таблиц и 2 приложения на 2-х листах.

В первой главе проведен критический анализ научно-технической и патентной литературы по теме исследования, обоснована актуальность цели работы и сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе представлены методы и методики получения и исследования объектов исследований.

В третьей главе, изложенной в семи разделах, представлены результаты исследования равновесия анионообменного осаждения гидроксидов меди(II), кобальта (II) и железа (III): определено время установления равновесия и проведен расчет констант процесса. Экспериментально установлено влияние параметров процесса (температура, добавление полисахарида, природа аниона исходной соли) на полноту и скорость протекания анионообменного осаждения Cu^{2+} . Определены условия, обеспечивающие синтез концентрированных стабильных гидрозолей, содержащих наночастицы CuO , и исследованы их оптические и электронные свойства. Исследовано влияние реакционных параметров (природа и тип полисахарида, температура прокаливании и скорость охлаждения прекурсора, его элементный состав) на размер и структурные свойства наночастиц CuFe_2O_4 . Разработаны физико-химические основы технологии 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 изучены их магнитные, оптические и фотокаталитические свойств. Фотокаталитическая активность полученных

наночастиц $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ оценивалась на примере фотодегградации красителя индигокармина при длине волны 340 нм. Разработан процесс синтеза и исследованы свойства гибридных наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au .

По результатам работы сформулированы выводы.

Результаты работы прошли качественную апробацию на международных и всероссийских научных мероприятиях и опубликованы в 5 статьях, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 1 патент РФ, и могут найти применение в научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях химического, химико-технологического профиля при решении задач, связанных с разработкой технологий синтеза неорганических веществ и материалов на их основе, а так же прикладных исследований таких организаций как: ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Курнакова» РАН (г. Москва), ФГБУН ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) и др.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Несмотря на безусловную научную и практическую ценность проведённого исследования, по тексту работы возникает ряд **вопросов и замечаний**:

- В разделе 3.2.2 (стр. 50-51) присутствует несоответствие: обсуждение ведется в контексте рисунков 8а и 8б, тогда как приведен рисунок 7. Вероятно, нумерация рисунка 7 на стр. 51 является опечаткой, и корректно было бы указать «рисунок 8».
- На рисунках 9, 17, 27 (стр. 55, 65 и 81 диссертации) представлены ИК-Фурье спектры полученных образцов, из которых неясно: это спектры поглощения или пропускания?
- В разделе 3.4.2 (стр. 67) говорится об образовании поверхностных комплексов продуктов анионообменного осаждения и декстрана-40 и их влиянии на размер и стабильность формирующихся наночастиц. Подтверждается ли это утверждение автора экспериментальными данными, полученными в рамках настоящего исследования? Не оказывают ли параметры среды, такие как

вязкость и кинетика осаждения, более существенное влияние на процесс, чем соответствие длины цепи полисахарида и длины окружности частицы?

- При описании гибридных частиц CuO/Au и $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ в разделе 3.7.1 (рис. 42) автор приводит данные РФЭС, которые свидетельствуют о присутствии на поверхности не только металлического золота, но и других его форм: Au^+ , Au^{3+} . О чем говорит наличие окисленных форм золота? Является ли это свидетельством неполного восстановления или образования прочных комплексов с аминокислотами? Как это влияет на функциональные свойства наночастиц, в частности, на их биосовместимость?
- Рассматривал ли автор возможность протекания в присутствии пероксида водорода реакции Фентона с генерацией гидроксильных радикалов уже в темновой фазе, предшествующей фотодеградациии красителя (разделы 3.6.1 и 3.6.3)?
- В тексте диссертации имеется ряд незначительных опечаток;
- В работе отсутствует раздел Заключение, при этом заключительные положения по работе присутствуют в разделе Выводы.

В целом, текст автореферата и диссертации Павликова А.Ю. написаны достаточно ясным языком, материал изложен в логической последовательности, а приведенные замечания не снижают общего благоприятного впечатления.

Диссертация Павликова Александра Юрьевича является законченной научно-квалификационной работой и в полной мере соответствует паспорту специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ, поскольку посвящена разработке технологических процессов получения неорганических продуктов: CuFe_2O_4 , $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au (п. 1 Формулы «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты»). Решен ряд проблем получения неорганических материалов с целью снижения себестоимости продукции включая увеличение её выхода и

качества (п. 9 Формулы «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции»).

В целом, диссертационная работа «Применение анионообменного осаждения для получения наночастиц оксида меди (II), медно-кобальтовых феррошпинелей и гибридных золотосодержащих наноструктур на их основе», соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 в действующей редакции от 25.01.2024, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Я, Сачков Виктор Иванович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Зав. лабораторией «Инновационно-технологический центр»

ОСП «Сибирский физико-технический институт»

Томского государственного университета,

доктор химических наук (05.17.02; 02.00.04),

доцент (05.17.02)

Виктор Иванович Сачков

07.11.2025

Подпись д.х.н., доцента В.И. Сачкова удостоверяю



Е.В. Луков
УС ТГУ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, (3822) 529-852, www.tsu.ru, rector@tsu.ru