

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Немковой Дианы Игоревны

«Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля
и гибридных материалов на их основе»,

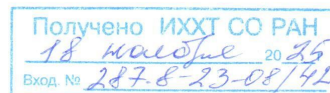
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ

Диссертация Немковой Дианы Игоревны посвящена разработке способов и последовательности технологических операций синтеза однородных наноразмерных частиц феррита никеля, а также исследованию влияния технологических параметров на свойства данного материала и гибридных наночастиц на его основе.

В работе исследованы и оптимизированы условия синтеза наночастиц феррита никеля различными способами (щелочное, анионообменное, борогидридное осаждение) и изучены физико-химические свойства всех полученных материалов. Кроме того, исследованы закономерности влияния характеристик аминокислоты (элементного состава, длины углеводородной цепи, природы функциональных групп) и условий получения магнитных ядер на количественный состав и морфологию гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Разработан метод синтеза и получены нанокомпозиты $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. Представлены результаты экспериментальных оценок фотокаталитической активности NiFe_2O_4 и всех полученных гибридных частиц на примере реакции фотодegradации красителя кристаллического фиолетового, на основании которых выбраны оптимальные составы катализаторов, обеспечивающие максимальную конверсию.

Для каждого способа синтеза наночастиц феррита никеля предложена принципиальная схема организации технологического процесса.

Научная новизна работы заключается в том, что:



- установлены закономерности и разработаны физико-химические основы технологии получения наночастиц феррита никеля (NiFe_2O_4) (щелочное, анионообменное и борогидридное осаждение), предложены схемы получения монофазного феррита никеля с узким распределением наночастиц по размерам;

- установлена взаимосвязь оптических, электронных, магнитных свойств наночастиц феррита никеля, а также заряда и состава их поверхности от параметров технологического процесса их получения;

- выявлено, что морфология, наноструктура и свойства гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ определяются условиями их синтеза и характеристиками магнитного ядра;

- показано, что разработанные методики синтеза наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ с различным содержанием серебра (1-24 мас. %) и оксида цинка (10-60 мас. %) позволяют в широких пределах варьировать структуру получаемых материалов и, соответственно, их свойства.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором разработаны теоретические основы новых методов получения наночастиц NiFe_2O_4 (два патента РФ); $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ с различным содержанием серебра (1-24 мас. %) и оксида цинка (10-60 мас. %). Показана высокая каталитическая активность ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\omega(\text{Ag}) = 24$ мас. %) и определены условия эффективной (более 95 % за 40 мин) фотокаталитической деградации кристаллического фиолетового.

При проведении исследований соискателем:

- разработаны способы получения наночастиц феррита никеля: (анионообменное и борогидридное осаждение) и методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) определено влияние технологических параметров на выход фазы NiFe_2O_4 и размер частиц, обеспечивающие возможность получения чистой фазы феррита никеля (>99%) с узким распределением по размерам ($d \pm 10\%$) в диапазоне от 2,7 до 23 нм;

- показано, что магнитные характеристики наночастиц феррита никеля зависят от их размера, при этом коэрцитивная сила феррита возрастает с 18,3 до 230 Э при увеличении диаметра от 2,7 до 22,7 нм;

- выявлено, что морфология, структура и свойства гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ определяются условиями их получения и характеристиками магнитного ядра: при щелочном осаждении ($\text{pH} > 10$) частицы NiFe_2O_4 характеризуются дзета-потенциалом ~ -15 мВ, пониженной адсорбцией $[\text{AuCl}_4]^-$ и восстановителя (соль аминокислоты), что приводит к снижению размера и концентрации золотых кластеров на их поверхности; в случае анионообменного осаждения ($\text{pH} = 6$) дзета-потенциал поверхности равен -0,6 мВ, что способствует формированию частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{Au}$ типа ядро-оболочка; положительный заряд поверхности образцов, полученных борогидридным осаждением повышает адсорбцию ионов $[\text{AuCl}_4]^-$, увеличивая концентрацию золота, вследствие чего золото восстанавливается в виде отдельных крупных частиц, равномерно распределенных на поверхности феррита никеля;

- разработаны основы технологий получения гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ с содержанием Ag от 1 до 24 мас. % и ZnO от 10 до 60 мас. %, которые позволяют получать материалы различной структуры: частицы феррита никеля, инкрустированные зернами серебра или содержащие нч Ag, равномерно распределенные в матрице магнитного материала; определено, что при синтезе $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ($T=800$ °C) часть Zn диффундирует в решетку феррита никеля, образуя смешанный феррит $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

- установлено, что гибридные материалы $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ с содержанием $\omega(\text{Ag}) = 24$ мас. % обеспечивают эффективное (более 95 % за 40 мин) фотокаталитическое ($\lambda = 253,7$ нм, $\Phi_e=5$ Вт) разложение «кристаллического фиолетового».

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 Д.И. Немковой изложена на 181 странице машинописного текста, включая список литературы из 236 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 60 рисунков, 37 таблиц и 2 приложения на 7-ми 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 изучаемых материалов.

В третьей главе, представлены результаты исследований, направленных на оптимизацию условий синтеза наночастиц феррита никеля. На основании полученных данных выведены математические модели, описывающие зависимость доли фазы феррита никеля в продукте и размер кристаллитов от условий проведения процесса. Исследованы оптические, электронные и магнитные свойства полученных наночастиц. По совокупности проведенных исследований предложены новые способы получения наночастиц феррита никеля: анионообменное и борогидридное осаждение (патент РФ № 2771498 и № 2801852).

Четвертая глава посвящена исследованиям, направленным на разработку технологических процессов синтеза гибридных наночастиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, а также изучению зависимости их функциональных характеристик, структуры и морфологии от условий синтеза.

По результатам работы сформулированы выводы.

Результаты работы прошли качественную апробацию на международных и всероссийских научных мероприятиях и опубликованы в 6 статьях, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, 2 патента 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.

Аннотация диссертации в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Фундаментальная и прикладная значимость работы не вызывает сомнений, однако по тексту диссертации возникает ряд **вопросов и замечаний**:

- Согласно данным рентгенофазового анализа, некоторые образцы феррита никеля, (например: рис. 9, рис. 11), содержали примесную фазу гематита, однако при этом не наблюдалось наличие оксида никеля в этих образцах. Как Вы можете объяснить это несоответствие?
- В диссертации приведено большое количество уравнений регрессии, описывающих влияние реакционных параметров на синтез феррита никеля. Каковы были критерии выбора факторов для каждого метода синтеза? Почему для этого был выбран именно дробный факторный эксперимент (ДФЭ 2^{7-4}) и не приводит ли его использование к потере информации о взаимодействиях факторов между собой?
- На 110 странице диссертации написано «Таким образом, восстановление золота L-триптофаном и L-метионином приводит к сильному связыванию феррита и золота через кислород», на 106 странице «Содержание золота на поверхности феррита никеля зависит от природы используемой аминокислоты и максимально в случае L-метионина (отношение $Au/Ni = 3$). Мы полагаем, что это связано с эффективной фиксацией золота на

поверхности адсорбированной аминокислоты через дативную связь S-Au», а на странице 111 «Как предсказано DFT-расчетами [210–211], наночастицы золота присоединяются к молекулам аминокислот на поверхности нч NiFe_2O_4 через наиболее энергетически стабильную N-Au дативную связь». Так как все же происходит связывание с поверхностью: через атомы серы, азота или кислорода?

- В работе Вашего коллеги, Павликова Александра Юрьевича, исследование фотокаталитической активности феррита меди проводилось на системах, содержащих «жертвенные» агенты. Почему Вами был использован другой подход?
- по тексту 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 Немковой Д.И. написаны достаточно ясным языком, материал изложен в логической последовательности, а приведенные замечания не снижают общего благоприятного впечатления.

Диссертация Немковой Дианы Игоревны 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: феррита никеля (NiFe_2O_4) и гибридных частиц $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (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 «Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля и гибридных материалов 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, Немкова Диана Игоревна, 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

12.11.2025 г.

Подпись д-р. хим. наук, доцента В.И. Сачкова удостоверяю.



Е.В. Луков

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