

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Ульяновой Наталии Юрьевны**

**«Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

**Актуальность** темы диссертационной работы Н.Ю.Ульяновой обусловлена неизменной потребностью химической технологии в материалах, обладающих необходимым комплексом функциональных свойств, простотой и дешевизной получения. Перспективность использования малоатомных кластеров и наночастиц металлов в композитных материалах обусловлена совокупностью уникальных характеристик, несвойственных массивным металлам. Тем не менее, широкому практическому применению наночастиц препятствует их высокая реакционная способность. Существующие способы стабилизации природными и синтетическими полимерами, органическими высокомолекулярными кислотами, лигандами акцепторного типа значительно влияют на состояние поверхности наночастиц, изменяя, часто не в лучшую сторону, их ценные для практического применения свойства. Следует признать, что, несмотря на многочисленные работы в области синтеза наночастиц и кластеров, поиск путей их стабилизации является весьма острой проблемой.

В связи с этим поставленные и решаемые диссертантом задачи получения синтетических цеолитов и исследования возможности получения и стабилизации в их объёме наноразмерных форм серебра приобретает особое значение, а представленная диссертационная работа является оригинальным исследованием.

Об актуальности и значимости работы также свидетельствует её неоднократная поддержка научными фондами.

Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (125 наименований), написана в логической последовательности, содержит богатый иллюстративный материал.

В главе, посвящённой литературному обзору, проанализированы и обобщены данные по современному состоянию химии цеолитов: рассмотрены физико-химические свойства, методы синтеза, способы придания им комплекса новых функ-

циональных свойств востребованных в нанофазном материаловедении, в том числе, за счет модификации кластерами и наночастицами металлов. Кроме того, подробно разобраны вопросы практического использования цеолитов. Анализ литературных данных позволил автору сформулировать задачи работы, обосновать **выбор и новизну объектов исследования**. Использованные литературные источники **современны и надежны**.

В экспериментальной части работы описаны реактивы и оборудование, приведены методики синтеза цеолитов и модификации их кластерами/частицами серебра; рассмотрены физико-химические методы, использованные автором для изучения состава и свойств цеолитов, процессов формирования частиц металла и получения их характеристик, исследования свойств композитных материалов.

Необходимо особо подчеркнуть, что Н.Ю. Ульяновой выполнено сложное, кропотливое исследование, требующее акуратности и высокого уровня профессиональной подготовки в области синтеза цеолитов и нанофазных материалов на их основе, исследовании их структуры и свойств. Среди наиболее значимых научных результатов работы, отвечающих основной цели диссертации, можно выделить:

1. Оптимизированы методы направленного синтеза цеолитов структурных типов Rho, Beta и Pau. Выявлены экспериментальные факторы, определяющие фазовый состав конечного продукта; исследованы пористо-текстурные и сорбционные свойства синтетических цеолитов.

2. Разработан метод направленного синтеза стабильных малоатомных кластеров и наночастиц серебра, позволяющий управлять дисперсностью и пространственной локализацией наночастиц в цеолитных матрицах. Сочетание методики химического восстановления и матричного изолирования позволило исключить применение полимерных стабилизаторов, подавляющих уникальные каталитические и антибактериальные свойства кластеров и частиц.

3. Исследована способность композитных материалов состава серебро/цеолит проявлять каталитическую активность в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub> и антимикробную активность по отношению к ряду бактерий. Установлены зависимости каталитических и бактерицидных свойств материалов от типа цеолита и содержания в нем серебра. Продемонстрирована возможность проявления материалами цитологического действия на опухолевые клетки.

Последний тезис подтверждает несомненную **практическую значимость**

работы. Предлагаемые материалы могут в перспективе стать основой для разработки катализаторов и бактерицидных препаратов. О практической значимости работы свидетельствуют также полученные автором 4 патента РФ.

**Достоверность и обоснованность** полученных результатов обусловлены применением широкого арсенала экспериментальных методов исследования (рентгенофазовый анализ, оптическая спектроскопия **УФ и видимого диапазонов**, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и т.д.). Результаты работы, несомненно, расширяют современные представления об условиях формирования, строении и свойствах синтетических цеолитов и путях модификации их серебром.

Принципиальных недостатков в диссертационной работе Н.Ю.Ульяновой нет. По оформлению и содержанию диссертации можно отметить следующие замечания и вопросы:

1. Текст диссертации содержит немало стилистических огрехов, повторов отдельных предложений и целых абзацев (например, стр. 12 и 29, 41, 46, 41 и 74, 70). В тексте диссертации встречаются **неудачные выражения**, просматривается небрежность в употреблении химических терминов, например, «...серебро претерпевает фотохимические превращения под влиянием света...» (стр. 27), «удаление органики» (стр. 42), «В спектрах таких частиц нельзя наблюдать плазмонный резонанс, так как электронные облака в них отсутствуют...» (стр. 57), «...при помощи стандартной кюветы изготавливали таблетки...» (стр. 59), «раствор кремния» (стр. 74), «...времени обработки раствором комплекса нитрата серебра...» (стр. 94), «...получать нанокompозиты с различным распределением восстановленного серебра» (стр. 107) и т.д. В Литературном обзоре отсутствуют ссылки на рисунки 1-6.

2. Экспериментальная часть излишне перегружена справочным материалом по экспериментальным возможностям каждого использованного в работе метода исследования. При этом автору следовало бы подробнее остановиться на способах подготовки образцов и статистической обработке данных.

3. На стр. 45 диссертации (автореферат, стр. 11) автор приводит методику синтеза и уравнения реакций получения и разложения комплекса – **нитрата диамминсеребра(I)**. Вызывает недоумение выделение кислорода и азота в представленных реакциях. Кроме того, основываясь на представлениях неорганической химии, «...сушка образцов при 100° С...» и «...прокаливание в течение 2 часов при

500° С...» приводят к выделению аммиака из внутренней сферы комплекса. Отсюда, требует пояснения необходимость синтеза и использования в работе именно нитрата диаминсеребра(I) вместо коммерчески доступного нитрата серебра. Прокаливание при температуре 500° несомненно должно вызвать разложение термически нестойких соединений серебра, которое сопровождается образованием  $Ag^0$  в форме кластеров и/или частиц. Для подтверждения/опровержения стабилизации серебра именно в форме  $Ag^+$  имело смысл зарегистрировать оптические спектры образцов в УФ и видимой области до обработки тетрагидридоборатом натрия.

4. На стр. 57-58 при обсуждении спектральных свойств кластеров и частиц серебра автор оперирует понятием  $d-d$  переходов «... с ростом размера кластера, а далее и частицы частота  $d-d$  переходов будет увеличиваться, приближаясь к чистоте межзонного перехода, характерного для больших металлических частиц». Хорошо известно, что в  $Ag^0$  атоме серебра и  $Ag^+$  ионе  $d$ -подуровень заполнен полностью и вакансий для переходов нет ( $d^{10}$  конфигурация).

5. Полученные результаты, особенно в области синтеза, всегда желательно обосновывать, привлекая химические знания. Так, описывая синтезы трех цеолитов, например, стр. 68 автор отмечает: «Проведено исследование по влиянию старения геля, температуры, скорости перемешивания на фазовый состав цеолита...» и далее на стр. 70: «Разработанная методика позволила сократить время синтеза...». Из текста не ясно, как перечисленные факторы влияют на химизм процесса, за счет каких взаимодействий меняется фазовый состав. В работе часто очень скупо отмечается только качественная констатация типа: «Стадия старения геля была исключена, согласно экспериментам по влиянию наличия старения геля», «Максимально возможное содержание серебра... составляет..., что обусловлено особенностями структурного типа цеолита».

6. В работе отсутствует информация о размере синтезированных частиц серебра, которую можно было получить из обработки данных РФА по уравнению Селякова-Шеррера и СЭМ изображений. Последнее позволило бы автору более точно провести корреляции размер частиц – положение соответствующих полос в спектре поглощения и аргументировать влияние дисперсности серебра на каталитические и биоцидные свойства.

7. В подписях к рисункам 41-45 некорректно использовать термин «УФ-спектры», поскольку диапазон длин волн охватывает УФ и видимую область. Су-

ществленные изменения в видимой области спектра автором не анализируются.

Указанные замечания не отражаются на общей положительной оценке работы и не умаляют её достоинств и научной значимости.

В целом, диссертация Н.Ю.Ульяновой представляет собой **целостную и завершённую** научно-квалификационную работу, которой имеющую большое значение для химии композиционных материалов каталитического и биоцидного назначения. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в журналах рекомендованных ВАК, и тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Считаю, что по актуальности решаемых задач, научной новизне, обоснованности выводов и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра», полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 30.07.2014) п. 9-14 для кандидатских диссертаций, а её автор, **Ульянова Наталья Юрьевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Профессор кафедры неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», профессор, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Бойцова Татьяна Борисовна

**Контактные данные:**

Почтовый адрес: РГПУ им. А.И. Герцена, Факультет химии, кафедра неорганической химии, 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, д. 48.

Телефон раб.: +7(812) 570 04 96

e-mail: tbboitsova@yandex.ru

РГПУ им. А.И. Герцена

подпись *Татьяна Бойцова*

удостоверяю « 21 СЕН 2016 200 г.

Отдел персонала

управления кадров и социальной работы



документовед  
персонала

*В.В. Рубинчик*