

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

СПбГУ



Микушев Сергей Владимирович

«17» июля 2023 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Коваленко Анастасии Сергеевны «Химический синтез и исследование наночастиц и водных суспензий оксидов титана и железа для использования в агротехнологиях»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Коваленко Анастасии Сергеевны посвящена синтезу наночастиц оксидов титана и железа, изучению их фотокаталитических, магнитных, фитопротекторных свойств, а также коллоидных характеристик водных суспензий с целью создания материалов для применения в агротехнологиях. Хорошо известно, что наночастицы оксидов железа и титана обладают уникальными магнитными и фотокаталитическими свойствами. В последние годы получили новый импульс к развитию перспективные направления использования наноматериалов на основе неорганических оксидов в агротехнологиях для увеличения продуктивности и повышения качества растительных продуктов, а также в качестве биоцидных материалов. Размер, морфология, химический состав наночастиц и функциональных групп на их поверхности оказывают значительное влияние на биологическую активность материалов на основе оксидов железа и титана, и определяются данные параметры в первую очередь условиями синтеза наночастиц. При получении материалов для использования в промышленных объемах относительная простота и масштабируемость технологий имеют решающее значение, поэтому метод химического осаждения из водных растворов солей по праву является одним из перспективных маршрутов. При этом возможность выбора условий проведения синтеза позволяет регулировать состав и морфологию продуктов реакций, их физико-химические и функциональные свойства. В этой связи развитие представлений о влиянии условий синтеза на состав, структуру, физико-химические, фитопротекторные свойства и биологическую активность наноматериалов представляет важную задачу, представляющую большой научный и практический интерес, а актуальность диссертационного исследования А.С.

Коваленко не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования заключаются в получении новых данных о влиянии внешних факторов, таких как барботирование аргоном при повышенной температуре 60°C, ультразвуковая обработка, продолжительность созревания осадков, использование олеиновой кислоты в качестве модификатора поверхности наночастиц на фазовый состав порошков оксида железа, размер частиц, текстурные характеристики. иерархическую структуру. Установлены зависимости коллоидных характеристик водных суспензий оксидов железа и титана от концентрации, выявлены механизмы перезарядки поверхности частиц оксидов железа и титана при разбавлении и ультразвуковом воздействии. Выполнена оценка влияния состава суспензий наночастиц оксидов железа и титана на показатели всхожести семян, биометрические характеристики роста и развития растений, качественный состав плодов ряда овощных культур.

Теоретическая значимость полученных результатов Полученные данные о взаимосвязи между условиями протекания химических реакций при осаждении из растворов и составом, морфологией, структурными характеристиками продуктов реакции, их функциональными свойствами имеют фундаментальное значение для развития представлений в соответствующих областях физической химии, химии твердого тела, материаловедения и агрохимии.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования данных работы для получения материалов с заданными и воспроизводимыми свойствами и их применения в медицине, сельском хозяйстве, системах очистки воды и воздуха, агротехнологиях, как для увеличения продуктивности и качества растительных продуктов, так и для осуществления их фитопротекторной защиты.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.

Содержание диссертации А.С. Коваленко соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, поскольку посвящена изучению физико-химических основ процесса получения новых материалов с использованием химических превращений, в т.ч. кристаллизации, которые протекают в неравновесных системах, а также анализу взаимосвязи между условиями протекания химических реакций и строением и функциональными свойствами материалов на основе оксидов железа и титана. Данная тематика отвечает направлениям исследований п. 3-7, 9, 12 паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Цель диссертационной работы заключалась в установлении связи между условиями протекания химических реакций при синтезе из растворов, строением и функциональными свойствами наночастиц оксидов железа и титана и разработке физико-химических основ

процессов химической технологии новых магнитных и фотокаталитических материалов на основе наночастиц оксидов железа и титана для их применения в агротехнологиях.

Для достижения этой цели был решен ряд задач, среди которых прежде всего можно отметить:

- Выполнение синтеза магнитных нанопорошков оксидов железа и фотокаталитически активных нанопорошков оксида титана, полная характеристика состава, структуры, морфологии.
- Анализ влияния условий проведения реакций и действия внешних факторов, таких как действие ультразвука, добавление модификатора, термообработка на кристаллическое строение и структурные характеристики продуктов синтеза.
- Изучение седиментационной и агрегативной устойчивости водных суспензий нанодисперсных оксидов железа и титана.
- Исследование возможности использования новых материалов на основе оксидов железа и титана при выращивании ценных сельскохозяйственных овощных культур.

Исследование, представленное в диссертации, представляет научно-квалификационную работу, направленную на последовательное решение вышеперечисленных научных задач для достижения обозначенной цели.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы (глава 1), описания материалов, методов синтеза и исследования, в т.ч. микробиологического и биохимического изучения биологических объектов (глава 2), изложения основных результатов синтеза и проведенных исследований (главы 3-5), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложения. Основные результаты проведенных исследований включают в себя описание синтеза биологически активных магнитных нанопорошков оксидов железа (глава 3), синтеза и исследования физико-химических свойств нанопорошков диоксида титана (глава 4), результаты изучения биологической активности и фитопротекторных свойств полученных материалов (глава 5). По материалам каждой главы приводятся выводы. Заключение и выводы работы коррелируют с поставленными задачами. Общий объем работы составляет 187 страниц, включая 58 рисунков и 41 таблицу. Список литературы содержит 195 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы работы, проанализирована степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость, описаны методология и методы

исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена оценка достоверности результатов, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и об основных публикациях автора по теме диссертации.

В главе 1 рассматривается проблематика и современное состояние исследований в области химического синтеза наночастиц оксидов железа и титана с участием реакций осаждения из водных растворов, уделено внимание магнитным характеристикам наночастиц оксида железа и фотокаталитическим свойствам наночастиц диоксида титана, рассмотрены примеры применения материалов на основе наночастиц оксидов железа и титана в агротехнологиях.

Глава 2 содержит описание реактивов и материалов, использованных при проведении исследования, методов синтеза и характеристики полученных наночастиц, физико-химических исследований, в том числе приведены методики биологического и биохимического изучения свойств синтезированных материалов и их влияния на биологические объекты

В главе 3 приведены результаты водного химического синтеза нанопорошков оксидов железа, исследования фазового состава и морфологии продуктов реакции, текстурных характеристик и пористости, магнитных свойств. Отдельный параграф посвящен анализу влияния условий синтеза на фазовый состав, морфологию поверхности, текстурные характеристики, надатомную структуру и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа. Кроме этого, в главе 3 продемонстрировано влияние приемов извлечения нанопорошков оксидов железа из маточного раствора на их морфологию и ряд физико-химических свойств и выполнен сравнительный анализ характеристик водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава.

Глава 4 посвящена исследованию особенностей синтеза и физико-химических свойств нанопорошков диоксида титана. В этой главе анализируется фазовый состав, морфология, структурные характеристики кислотно-основные свойства поверхности синтезированных нанопорошков, рассматривается влияние данных параметров на фотокаталитическую активность полученных наноматериалов, а также на характеристики коллоидного состояния их водных суспензий.

В главе 5 описаны результаты исследования биологической активности и фитопротекторных свойств полученных в работе материалов. Так, в п.5.1. продемонстрировано влияние водных суспензии наночастиц оксида железа различной концентрации на всхожесть и прорастание семян кресс-салата и на биометрические характеристики его семидневных проростков; определены диапазоны концентраций водных суспензий синтезированных наночастиц оксидов железа оказывающие

положительное влияние на морфофизиологические характеристики огурца и салата при некорневой обработке вегетирующих растений; проанализировано влияние магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций на показатели роста, продуктивности и качество плодов огурца и томата при их некорневой обработке. В п.5.2 рассматривается влияние суспензии наночастиц оксидов титана на всхожесть и прорастание семян белокочанной капусты, характеристики её семидневных проростков, оценивается фитопротекторное действие нанопорошка диоксида титана при выращивании семян капусты в зараженном субстрате.

Выводы. приведенные далее в тексте заключения диссертации, основаны на экспериментальных результатах работы и обоснованы.

Таким образом, диссертация содержит подробный обзор литературы по обозначенной актуальной теме исследования, обоснованную цель, перечень необходимых для ее достижения задач, включает подробное описание последовательностей синтеза и методик исследования, достаточное количество экспериментальных результатов для выполнения их анализа и представления научно обоснованных выводов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, обсуждением результатов экспериментальных исследований и полученных закономерностей на тематических российских и международных научных конференциях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

По материалам диссертации опубликовано 33 научные работы: 7 статей в рецензируемых научных журналах, в т.ч. 5 статей, вошедших в международные базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы 26 докладов на научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой новых функциональных материалов на основе неорганических оксидов, обладающих магнитными и фотокаталитическими свойствами, в том числе перспективных для использования в агротехнологиях.

Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института химии и химической технологии СО РАН, Агрофизического научно-исследовательского института, Санкт-Петербургского государственного

университета, Московского государственного университета, Санкт-Петербургского государственного аграрного университета, Воронежского государственного университета и ряда других высших учебных заведений РФ. Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам физической химии, неорганической химии, химии твёрдого тела, агрохимии и современного материаловедения.

Несмотря на высокий уровень проведенного исследования, к диссертационной работе есть ряд вопросов и замечаний.

1. Оценку размеров частиц полученных порошков оксида железа проводили на основе данных рентгенофазового анализа по области когерентного рассеяния. При этом для частиц «пластинчатой» формы или «нанотрубок», о которых упоминается на С. 99, такая оценка не может быть точной.

2. На С. 98 делается вывод, «что поверхность нанопорошка оксида железа № 2.1 покрыта оболочкой олеиновой кислоты», тогда как из анализа ИК-спектров пропускания можно утверждать только присутствие органической компоненты в составе продукта.

3. Отсутствует информация, обосновывающая выбор именно олеиновой кислоты для модифицирования наночастиц при синтезе. Как влияет наличие модификатора на биоактивность образцов? Наблюдалось ли «смягчение возможного агрессивного воздействия магнитных наночастиц оксида железа на растения», что ожидалось, судя по тексту на С. 55?

4. В работе выполнено систематическое исследование характеристик синтезированных нанопорошков в сравнении с коммерческими продуктами. В частности, рекордсменом по выделению синглетного кислорода при УФ облучении (таблица 4.11 на С.141) стал промышленный образец, демонстрирующий максимальное из изученных снижение рН (рисунок 4.13 на С.135) после его погружения в воду. Представляется, что анализу этих данных следовало бы уделить больше внимания, чтобы оценить значимость вклада состава поверхности в фотокаталитические характеристики ряда исследованных материалов.

5. Не приведено доказательств монотонной зависимости количества синглетного кислорода, образовавшегося при УФ-облучении порошков TiO_2 , в диапазоне содержания рутила от 20 до 80 % (Рисунок 4.14 на С. 141).

6. В главе 5, посвященной исследованию биологической активности, представлен очень большой объем экспериментального материала, характеризующий прорастание, рост и развитие салата, огурцов, томатов, капусты с помощью методов биохимического, микробиологического, биометрического анализов. В каждой из 7 таблиц

отмечены значения, которые достоверно отличается от контрольного на 5%-ном уровне значимости. При этом нет очевидных указаний, какое количество растительного материала использовалось в каждом случае для определения биометрических и биохимических характеристик и их погрешностей.

7. Отмечая общую высокую грамотность текста работы, можно сделать ряд замечаний по оформлению диссертации:

- На некоторых рисунках, например 3.18, кроме использования различных символов было бы полезно обозначить кривые разным цветом (как на рис. 4.13) или соответствующими номерами образцов для улучшения восприятия.
- Нет ясности, как рассчитали «энергию прорастания», указанную в % в таблицах 5.1 и 5.8 на С. 144 и 162 соответственно.
- Встречаются опечатки, например, «арготехнологии» (С. 18, 108), «синглетный» (С. 141).

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе, выполненной на высоком уровне. В диссертации представлен очень большой объем экспериментального материала, систематизированного в таблицах. Выполнено сравнение свойств полученных в исследовании новых материалов с известными промышленными или природными образцами. В окончании каждой главы приводится заключение, обобщающее представленный материал. Общие выводы диссертации отвечают поставленной цели и решают обозначенные задачи. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертационная работа Коваленко Анастасии Сергеевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержится систематическое исследование, представляющее решение задачи управления физико-химическими и биоактивными свойствами ряда материалов на основе наночастиц оксидов железа и титана в процессе их получения методом химического осаждения из растворов. Решение данной задачи направленного получения материалов с заданными характеристиками имеет

существенное значение не только для применения в агротехнологиях, но и в целом для научно-технического развития страны.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изм. от 26.05.2020, ред. от 11.09.2021), а ее автор Коваленко Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

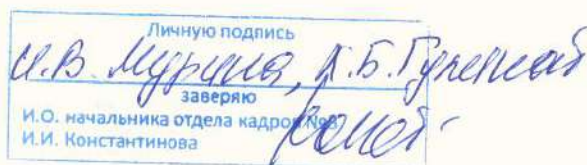
Отзыв обсужден и одобрен на заседании Кафедры химии твердого тела СПбГУ, протокол № 43/6/12-02-6 от 27 июня 2023 г.

Отзыв составили:

д.х.н., специальность 02.00.01. – Неорганическая химия,
профессор,
профессор с возложением обязанностей заведующего
Кафедрой химии твердого тела Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Мурин Игорь Васильевич
i.murin@spbu.ru



д.х.н., специальность 1.4.15. Химия твердого тела,
старший научный сотрудник Кафедры химии твердого тела
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Гулина Лариса Борисовна
l.gulina@spbu.ru



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ
Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9,
тел.: +7(812)36-36-636
E-mail: spbu@spbu.ru