

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бутовой Веры Валерьевны «**Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы.

Актуальность темы. Диссертационное исследование посвящено получению металл-органических каркасных структур (МОК) в виде наночастиц. Актуальность темы определяется тем, что МОК представляют собой новый класс материалов, имеющих высокую пористость и модульную структуру, что позволяет варьировать их функциональность, размеры и форму пор. Этот класс материалов находит широкое применение в различных областях, таких как хранение и разделение газов, катализ, энергетика, медицина и другие. Кроме того, получение МОК в виде наночастиц представляет новую тематику, которая объединяет свойства данных материалов с особенностями нано-диапазона.

Таким образом, тема исследования является актуальной, поскольку наноразмерные МОК представляют собой материалы с новыми свойствами, а разработка методики их получения и модификации является важной задачей.

Научная новизна исследования заключается в нескольких аспектах. Во-первых, предложен набор методов для получения МОК в виде наноразмерных частиц с сохранением высокой пористости материалов. Особенно значимым является разработка новой методики получения МОК семейства ZIF-8 с использованием микроволнового (МВ) нагрева. Этот универсальный протокол синтеза позволяет изучить влияние различных параметров на свойства получаемых МОК, таких как состав металлических центров, линкеров и растворителей.

Во-вторых, установлено влияние воды и уксусной кислоты на формирование МОК семейства UiO-66 в процессе сольвотермального и микроволнового синтеза. Это позволило направить процесс синтеза по пути формирования конкретной структуры МОК, такой как UiO-66 или MIL-140A. Также были впервые получены МОК семейства UiO-66, содержащие два линкера в структуре, что открывает новые возможности для контролируемой функционализации и модификации свойств этих материалов.

В-третьих, разработаны способы получения материалов для применения в водородной энергетике. Установлено влияние природы линкера на водородную емкость МОК семейства UiO-66 и разработана новая методика микроволнового синтеза ZIF-65 с увеличенной водородной емкостью. Также было проведено исследование влияния растворителя при микроволновом синтезе ZIF-7 на сорбционные свойства, что позволило оптимизировать состав для селективной сорбции водорода.

Диссертационное исследование имеет как **теоретическую**, так и **практическую значимость**. В теоретическом плане, исследование вносит значительный вклад в понимание механизмов роста кристаллов и фазообразования в сложных системах, особенно под воздействием микроволнового излучения. Разработанная методика получения МОК с использованием микроволнового нагрева предоставляет новые практические инструменты для контроля процессов формирования кристаллической структуры МОК.

Практическая значимость исследования заключается, прежде всего, в применении полученных наночастиц МОК в различных областях. Особое внимание уделено использованию МОК в водородной энергетике – были получены материалы способные

хранить и отделять водород, что является ключевым фактором для успешного развития этой энергетической сферы. Предложены экологические аспекты применения МОК, включающие использование их в качестве сорбентов для безопасного поглощения радиоактивных изотопов йода и для каталитического разложения органических экопеллюлянтов. Отдельно стоит отметить применение МОК как носителей для лекарственных средств.

Результаты работы могут заинтересовать предприятия, осуществляющие деятельность в сфере водородной энергетики, производителей фармпрепаратов, текстильных компаний, работающих с азокрасителями.

Степень достоверности результатов исследования. Экспериментальные данные были получены на современном оборудовании, включая синхротронные центры ESRF (Франция) и Курчатовский источник синхротронного излучения (Россия), часть исследований была проведена в сотрудничестве с ведущими международными группами Университетов Турина (Италия) и Осло (Норвегия). Основные результаты докладывались на престижных международных конференциях и представлены в 44 статьях, индексируемых Scopus и Web of Science, 38 из которых были опубликованы в журналах Q1 и Q2. Публикация материалов в высокорейтинговых журналах укрепляет доверие к результатам исследования и свидетельствует об их признании научным сообществом.

Диссертация В.В. Бутовой состоит из введения, трех разделов, заключения и списка литературы.

Первый раздел посвящен методикам получения наноразмерных частиц МОК. В нем рассмотрено применение микроволнового излучения и координационных модуляторов для синтеза пористых наночастиц МОК. В частности, показано, что ускорение процесса нуклеации позволяет получить наноразмерные высокопористые кристаллы ZIF-8, прослежено влияние растворителя, депротонирующей добавки и природы линкера на формирование частиц семейства ZIF. На примере UiO-66 и MIL-88a изучено влияние гетерогенного зародышеобразования на размер и морфологию получаемых частиц.

Во втором разделе обсуждаются возможные области применения полученных пористых наночастиц. В частности, для повышения емкости хранения водорода необходимы материалы с максимальным доступным объемом пор. В то же время, при низких давлениях эффективными оказываются микропористые материалы, содержащие функциональные группы, способные, по мнению автора, сорбировать диводород. Здесь рассмотрено применение МОК для очистки водорода, а также модифицированный циркониевый МОК, способный контролируемо адсорбировать и десорбировать водород в ответ на облучение светом.

В следующем подразделе обсуждается применение МОК-материалов для адсорбции йода. Приведены результаты изучения процессов поглощения газообразного и растворенного йода, влияния металлических центров и методик синтеза МОК на эти процессы. Третий подраздел посвящен применению МОК для катализа и фотокатализа. Здесь основные методы и подходы были отработаны на традиционных системах (TiO_2 и оксиды железа), после чего применены для создания новых фотокатализаторов на основе МОК. В частности, в структуру UiO-66 был введен линкер с нафталиновым фрагментом, это повысило его каталитическую активность в фотодеградация модельного соединения – метиленового синего. Помимо UiO-66, в этом же процессе был изучен композитный материал, содержащий наночастицы оксида железа(III) и MIL-88a. Было показано, что МОК усиливает фотокаталитические свойства оксида железа. Наконец, в последнем подразделе описано применение циркониевых МОК для адресной доставки лекарств в

клетки рака молочной железы. При этом были отобраны нетоксичные МОК, которые были дополнительно покрыты оболочкой из пористого оксида кремния для пролонгированного высвобождения препаратов, а также биополимерами и векторными молекулами для улучшения их биосовместивости и адресной доставки.

Третий раздел посвящен пост-синтетической модификации и получению наночастиц из МОК. В первом подразделе рассмотрена методика контролируемого введения дефектов в структуру циркониевых МОК, которая применяется для точечной модификации дефектных пор. Второй подраздел посвящен получению наночастиц металлов и их оксидов из МОК семейства ZIF. Здесь подробно рассмотрено влияние состава металлических центров и атмосферы в процессе пиролиза на образующиеся наночастицы, отмечены возможности пористой структуры для введения второго компонента, взаимодействующего с каркасом МОК в процессе пиролиза. Последний подраздел посвящен получению МОК для их применения в качестве электродов.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационного исследования.

Вместе с тем к тексту диссертации есть ряд **вопросов и замечаний**, значительная часть которых вызвана небрежным оформлением работы, прежде всего не всегда уместным использованием слов и терминов.

1. Начнем с предельно лаконичной формулировки цели работы: «Разработка комплексной методики получения наночастиц металл-органических каркасных структур (МОК)». Такая лапидарность вызывает недоумение. Например, «комплексной» – это в смысле complex, сложной? Затем, разработка методик получения материалов все-таки больше подходит для технологии, чем для физики. Кстати, о физике – как понимать такое выражение (стр. 20): «Полярные молекулы под действием МВ излучения пытаются ориентироваться согласно полюсам переменного поля. Это приводит к разрыву связей и соответствующему выделению энергии»? О каких полюсах идет речь? Какие связи рвутся, и разве при этом энергия выделяется? Там же далее: «...время, за которое система получает энергию от МВ поля равен характеристическому периоду колебаний и составляет примерно 10^{-9} с. Для передачи избыточной энергии окружающей среде и перехода из возбужденного состояния в основное молекуле необходимо примерно 10^{-5} с». О каком возбужденном состоянии (электронном, колебательном или вращательном) идет речь, и откуда появились такие оценки характерных времен?
2. Автор часто апеллирует к равновесию нуклеация – рост кристаллов. В частности, в формулировке первой задачи диссертационного исследования: «разработка и применение методов воздействия на равновесие нуклеация – рост кристаллов для получения наноразмерных частиц с высокой пористостью» или в выводе 1: «Была разработана концепция МВ синтеза МОК семейства ZIFs. Было установлено, что МВ синтез смещает равновесия в сторону процесса нуклеации, способствуя формированию наночастиц». Вопрос: насколько корректно говорить о таком равновесии, тем более в условиях МВ синтеза, где может не успеть установиться даже тепловое равновесие в системе? И далее там же: «Для уменьшения скорости нагрева был изменен состав растворителя на менее восприимчивый к МВ полю. Это позволило сместить равновесие в сторону роста кристаллов и получить хорошо окристаллизованные наночастицы ZIF-7». Как, **скорость** нагрева смещает равновесие? И зачем для этого смешивать растворители, почему бы просто не уменьшить мощность МВ излучения?

3. Пятый вывод: «Была разработана концепция модификации ZIF-8 для **быстрого** поглощения йода из растворов...» Скорость поглощения йода вообще не обсуждалась в данной работе.
4. Вывод 6: «Были разработаны концепции увеличения активности катализаторов на основе МОК. Для усиления каталитической активности Zr-МОК в состав каркаса вводили нафталиновый фрагмент, оттягивающий на себя электронную плотность с циркония и уменьшающий ширину запрещенной зоны материала...». Во-первых, бессмысленно говорить о каталитической активности безотносительно реакции. Во-вторых, электроноакцепторные свойства бензольного и нафталинового фрагментов в бензол- и нафталин-дикарбоновых кислотах вряд ли сильно отличаются. Вопрос: было ли экспериментально проверено утверждение о меньшей ширине запрещенной зоны соответствующего МОК? В этой части работы, в том числе и в выводе 6, утверждается, что полученные МОК являются полупроводниками. Это следовало бы обосновать либо собственными, либо литературными данными. Еще одно некорректное выражение: «Для MIL-88A была разработана концепция усиления каталитических свойств введением магнитных наночастиц Fe_2O_3 ». Каталитические свойства здесь связаны не только с шириной запрещенной зоны, но и с ферромагнетизмом? В целом, эта часть работы оформлена особенно небрежно: не указано, каким светом облучали (белым или монохромным, какой интенсивности), откуда берется перекись водорода – вводится изначально или синтезируется *in situ*, и пр.
5. Вывод 9: «Пиролиз МОК со структурой ZIF-8 приводит к формированию оксидов, если процесс происходит на воздухе, и к металлическим наночастицам при отжиге в инертной атмосфере». Обычно всё наоборот: отжиг на воздухе, пиролиз – в анаэробных условиях.
6. Часть работы, посвященная исследованию адсорбции йода из газовой фазы, мотивирована (п 2.2, стр. 41) необходимостью поиска материалов, эффективно связывающих радиоактивный йод, выбрасываемый в окружающую среду при аварийном разрушении активной зоны атомного реактора и др. чрезвычайных ситуациях. При такой постановке задачи требуется эффективно адсорбировать из загрязненной среды следовые количества йода, тогда как адсорбция изучалась при сопоставимых весовых соотношениях адсорбента и I_2 и значительном парциальном давлении паров йода, что на практике вряд ли реализуемо. В работе показано, что модификация МОК семейства ZIF добавками триэтиламина существенно улучшает сорбционные свойства материалов по отношению к галогенам, оказывает решающее влияние на фазовый состав получаемых соединений и их стабильность. Однако вызывает удивление, почему соискатель ограничился только триэтиламином – для концепции маловато. Неужели ТЭА уникален в качестве модификатора? Почему бы не попробовать модифицировать МОК, к примеру, этилендиамином или мочевиной?

Приведенные замечания носят, скорее, лингвистический характер и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы Бутовой В.В. Диссертационное исследование «Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации» является завершенной работой, в которой решена актуальная проблема разработки действенных методик, позволяющих влиять на процессы нуклеации и роста кристаллов металл-органических каркасных структур.

Заключение

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием сделать вывод, что представленная к защите диссертационная работа «Пористые наночастицы на основе металл-органических каркасных структур – разработка методик синтеза и модификации» выполнена на высоком научном уровне и полностью отвечает критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а соискатель Бутова Вера Валерьевна заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 2.6.6 – нанотехнологии и наноматериалы.

21.08.2023 г.

Согласен на обработку моих персональных данных.

283050, Российская Федерация,
Донецкая Народная Республика,
г. Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 70
Тел: +7 (856) 311-68-30
e-mail: samit RPt@mail.ru

 **Митченко Сергей Анатольевич**
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», отдел исследований электрофильных реакций, заведующий отделом

официальный оппонент

Подпись С.А. Митченко заверяю:

И.о. директора ИНФОРУ

21.08.2023 г.

