

Отзыв официального оппонента  
доктора физико-математических наук  
Полисадовой Елены Федоровны  
на диссертационную работу **Мышкиной Александры Владимировны**  
**«НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦЕРИЯ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ**  
**КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ: СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И**  
**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ»**,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

### **1. Актуальность темы исследования**

Активный интерес к наночастицам оксида церия обусловлен их особыми каталитическими свойствами, что открывает возможности для их применения в биологии и медицине. Применение наноразмерных материалов с уникальным механизмом действия на патогенные бактерии в перспективе может послужить решением проблем, связанных с лекарственной устойчивостью бактерий.

Изменение электронной структуры кристалла оксида церия  $\text{CeO}_2$  в наноструктурном состоянии, происходит из-за увеличения доли атомов, находящихся на поверхности частиц, и образования кислородных вакансий вследствие этого процесса. Возникает нестехиометрия по кислороду. С уменьшением размеров частиц параметр элементарной ячейки  $\text{CeO}_2$  увеличивается, в то время как для большинства веществ характерна обратная зависимость. Такой эффект возникает вследствие снижения эффективной степени окисления церия в результате удаления части атомов кислорода при уменьшении размеров ячейки, на поверхности образуются ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , радиус которых больше радиуса иона  $\text{Ce}^{4+}$ , рост количества ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к увеличению параметра ячейки. Введение допантов других редкоземельных металлов также может приводить к нарушению стехиометрии решетки.

На сегодняшний день слабо исследованы зависимости между физико-химическими свойствами наночастиц  $\text{CeO}_2$ , таким как валентное отношение ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  на поверхности, оптические характеристики, спектральные свойства, морфология и размер частиц, и т.д. и их каталитической активностью. Выявление таких закономерностей позволит создавать материалы на основе наноструктурного диоксида церия с заданными свойствами, в том числе для биомедицинского применения. В связи с этим, поставленные в работе задачи являются актуальными для науки и техники. Конкретной целью диссертационной работы является экспериментальное исследование

электронной структуры и физико-химических свойств наночастиц оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией для установления взаимосвязи между этими свойствами и проявляемой наночастицами каталитической активностью.

## **2. Научная новизна диссертационной работы, ее теоретическая и практическая значимость для дальнейшего развития науки**

Научная новизна заключается в следующем:

1. Впервые были синтезированы наночастицы  $\text{CeO}_2$ , допированные РЗИ, в биополимерных полисахаридных оболочках.

2. Впервые для нанокристалла  $\text{CeO}_2$  экспериментально установлено участие состояний с переносом заряда O–Ce в электронных переходах, формирующих спектр поглощения и люминесценции трехвалентных РЗИ.

3. Впервые экспериментально показано, что органический полисахарид мальтодекстрин стабилизирует наночастицы  $\text{CeO}_2$  посредством образования связей с гидроксильными группами на поверхности атомов церия.

4. Впервые проведена оценка каталитической активности наночастиц  $\text{CeO}_2$  различного состава в биополимерной полисахаридной оболочке.

**Теоретическая значимость** работы определяется расширением имеющихся представлений о процессах формирования собственных кислородных дефектов в наночастицах  $\text{CeO}_2$ , и влияние на эти процессы примесных дефектов в виде редкоземельных ионов различного типа. **Практическая значимость** работы включает разработку научно-технических основ получения наночастиц  $\text{CeO}_2$  с управляемыми характеристиками для биомедицинских применений. Установлены взаимосвязи между физико-химическими свойствами наноструктурированного диоксида церия и проявляемой им каталитической активностью. Разработаны рекомендации по их синтезу и аттестации спектроскопическими методами.

## **3. Общая характеристика работы**

Диссертационная работа содержит введение, пять глав с основными результатами, заключение, список публикаций автора по теме диссертационной работы и список цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 99 страниц, включая 45 рисунков и 9 таблиц, список цитируемой литературы из 62 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна полученных результатов и их практическая

значимость, представлены защищаемые положения, показаны апробация работы и структура диссертации.

В **первой главе** приведен обзор и анализ литературных данных по структуре нанокристаллического оксида церия, проанализированы существующие методы синтеза и поверхностной модификации наночастиц оксида церия, рассмотрены основы его биохимического взаимодействия с органическими молекулами и перспективы для катализа и биомедицинского применения. На основании проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена детальному описанию объектов и методов исследования. В работе были использованы чистые нанопорошки  $\text{CeO}_2$ , и допированные ионами эрбия и самария,  $\text{CeO}_2:\text{RE}$ . Нанопорошки  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2:\text{RE}$  были получены на кафедре Редких металлов и наноматериалов ФТИ УрФУ. Обоснованы применяемые методы анализа, приведены характеристики и параметры используемого оборудования.

В **третьей главе** описаны результаты физико-химической аттестации наночастиц  $\text{CeO}_2$  на основе данных рентгеновского дифракционного анализа, КРС, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ).

В **четверной главе** представлены результаты исследования электронной структуры и оптико-спектральных свойств  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2:\text{RE}$ . Проведены комплексные исследования и анализ экспериментальных данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, рамановской спектроскопии, оптических свойств и фотолюминесценции.

**Пятая глава** содержит сведения об исследовании каталитической активности наночастиц  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2:\text{RE}$ : пероксидазной, оксидазной. Изучена цитотоксичность наночастиц.

В работе получен ряд новых и практически важных результатов, среди которых особо хотелось бы отметить следующие:

1. Показано, что органический полисахарид мальтодекстрин стабилизирует наночастицы  $\text{CeO}_2$  посредством образования химических связей с гидроксильными группами на поверхности атомов церия.

2. Уставлено наличие ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в нанокристаллах  $\text{CeO}_2$ , доля  $\text{Ce}^{3+}$  составляет 41%, ионов  $\text{Ce}^{4+}$  – 59%. Путем травления ионами аргона возможно увеличение соотношения ионов  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  (47%/53% соответственно), что обусловлено восстановлением ионов церия  $\text{Ce}^{4+}$  в инертной атмосфере.

3. Показано, что наличие ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к росту концентрации кислородных вакансий в кристаллической структуре  $\text{CeO}_2$ .

4. Установлена природа полосы свечения на 3,25 эВ в спектрах люминесценции нанокристаллов  $\text{CeO}_2$ : она обусловлена излучательными межконфигурационными  $5d \rightarrow 4f$  переходами в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ , находящихся в узлах кристаллической решетки, в качестве ионов замещения. Широкая полоса фотолюминесценции в видимой области связана с дефектами, ассоциированными с F-подобными центрами.

5. Доказано, что спектр поглощения  $\text{CeO}_2$  определяется электронными переходами между валентной зоной и незаполненной 4f-орбиталью иона  $\text{Ce}^{4+}$  и определяет в  $\text{CeO}_2$  полосу переноса заряда  $\text{O } 2p_6 \rightarrow \text{Ce } 4f_0$ . Энергия электронного перехода составляет 3,4 эВ.

6. В отожженных  $\text{CeO}_2$  и допированных ионами эрбия и самария образцах трехвалентные РЗИ ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) встраиваются в узлы кристаллической решетки как ионы замещения, что приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий (F-подобных центров) для локальной компенсации заряда. Возбуждение фотолюминесценции РЗИ и F-подобных центров идет за счет транспорта энергии через комплекс с переносом заряда  $\text{O } 2p_6 \rightarrow \text{Ce } 4f_0$ .

7. Наночастицы  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2:\text{RE}$ , стабилизированные мальтодекстрином, проявляют каталитическую активность: они способны выполнять функции ферментов пероксидазы и оксидазы. Введение допантов увеличивает каталитическую активность наночастиц, что связано с отклонением структуры от стехиометрии, и соответственно, повышенной концентрацией  $\text{Ce}^{3+}$  ионов и кислородных вакансий, запускающих генерацию супероксидного радикала, производящего окисление хромогенного субстрата тетраметилбензидина.

Полученные в работе результаты являются новыми и достоверными. Основные результаты составляют основу защищаемых положений. Защищаемые положения экспериментально и теоретически обоснованы.

#### **4. Основные замечания и вопросы по работе**

1. Не ясно, на основании каких данных, полученных на основе СЭМ-изображения, автор делает заключение, что «ионы церия располагаются на поверхности полисахаридной цепочки» (п.3.4, первый абзац).

2. Не проведен детальный анализ ИК-спектров наночастиц  $\text{CeO}_2$ , стабилизированных мальтодекстрином, и чистого мальтодекстрина (п.4.2).

3. Какой флюенс при травлении наночастиц  $\text{CeO}_2$  ионами азота? Из работы не ясно, какая технология использовалась. Можно ли ожидать, что данная технологическая обработка оказывает дополнительное влияние на свойства диоксида церия, помимо восстановления иона церия?

4. Разрешение спектра (рис. 23) не позволяет идентифицировать наличие низкоинтенсивного пика в области  $600 \text{ см}^{-1}$ , упомянутого в тексте.

5. В соответствии с подписями на рис. 24 на рисунке не содержится спектра чистого мальтодекстрина, упомянутого в тексте.

6. Какую цель преследовал автор, создавая повышенную концентрацию анионных вакансий путем отжига образца при  $T=500$  ( $600$ )  $^{\circ}\text{C}$  для проведения низкотемпературных измерений (п. 4.4.2, п. 4.4.3)? Оценивалась ли концентрация анионных вакансий?

7. Нет единообразия в исследовании фотолюминесцентных свойств – спектры фотолюминесценции для образцов  $\text{CeO}_2$  измерены при температуре 5 и 295 К,  $\text{CeO}_2:\text{Er}$  при 5 К,  $\text{CeO}_2:\text{Sm}$  при 5 и 300 К.

Диссертация прошла апробацию на тематических научных мероприятиях, включая крупные международные конференции. Тематика исследований поддержана несколькими грантами. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Личный авторский вклад Мышкиной А.В. в основные результаты и выводы диссертационной работы не вызывает сомнений. В автореферате и диссертации отсутствуют некорректные заимствования.

### **Заключение**

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, представленную диссертантом. Работа Мышкиной Александры Владимировны «Наночастицы оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией: структура, оптические свойства и каталитическая активность» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Основные результаты исследований опубликованы в 13 научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 12 проиндексированы в международных базах цитирования Scopus.

Представленная работа охватывает область физики конденсированного состояния, связанную с исследованием фундаментальных свойств наноматериалов и их прикладным применением.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, а также по личному вкладу автора, диссертационная работа «Наночастицы оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией: структура, оптические свойства и

каталитическая активность» полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемых к кандидатским диссертациям.

Считаю, что автор диссертационной работы, Мышкина Александра Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент – профессор отделения материаловедения  
Инженерной школы новых производственных технологий,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»,  
доктор физико-математических наук



Полисадова Елена Федоровна  
01.12.2022

Полисадова Елена Федоровна,  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ, ИШНПТ, ОМ  
E-mail: elp@tpu.ru,  
Тел.: 8(3822)606310

Адрес организации: 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина д. 30

Подпись Полисадовой Елены Федоровны заверяю

Ученый секретарь ТПУ



Е.А. Кулинич