

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Чапека Сергея Валентиновича «Ускоренный синтез и *in situ* спектральная диагностика новых наноматериалов в микрофлюидных устройствах, полученных аддитивным методом производства»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

Диссертация Чапека С.В. посвящена разработке методов экспресс-синтеза наноматериалов в микрофлюидных устройствах и *in situ* спектральную диагностику этих материалов, в том числе в динамике их формирования. Ключевой аспект – комбинация микрофлюидных и аддитивных технологий для быстрого получения металлических и композитных наночастиц с одновременным мониторингом и спектральными мониторингом и исследованиями в оптическом (видимом) и рентгеновском диапазонах. Актуальность работы определяется необходимостью оптимизации и масштабирования методик формирования наноматериалов с контролируемыми управляемыми характеристиками, что принципиально важно для ускорения разработок с целью их эффективного практического применения в промышленности, в том числе для создания эффективных «лабораторий на чипе», обеспечивающих синтез функциональных материалов с онлайн-контролем. Междисциплинарный характер исследования, сочетающий вопросы материаловедения, *in situ* диагностики и исследований, в том числе с использованием инфраструктуры отечественных установок класса «мегасайенс», придает полученным результатам исследований фундаментальную значимость и ясную практическую направленность.

Диссертационная работа Чапека С.В. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа написана на 145 страницах и содержит 51 рисунок и 12 таблиц. Список литературы включает 102 источника. Диссертация

начинается с **введения**, в котором раскрывается новизна и актуальность тематики диссертации. Сформулированы цель и задачи исследования, практическая значимость и положения, выносимые на защиту. Введение включает сведения о надежности и достоверности полученных результатов, личном вкладе автора.

**Первая глава** содержит аналитический обзор современных подходов к получению наночастиц, включая классические методы, а также способы их интенсификации. Основной фокус сделан на объектах на основе благородных металлов, востребованных в катализе, фотонике и биомедицине благодаря уникальным физическим свойствам, например, оптическим, таким как локализованный плазмонный резонанс. Упоминается, что размер и морфология частиц, синтезируемых стандартными химическими методами, определяются параметрами процесса: концентрациями, температурой, кинетикой смешения, при этом небольшие вариации условий существенно влияют на распределение частиц по размерам. В главе отмечены перспективные инструменты оптимизации: методы планирования эксперимента и алгоритмы машинного обучения, позволяющие обнаружить корреляции "параметры синтеза – свойства материала". Глава обосновывает актуальность микрофлюидных платформ с *in situ* диагностикой как эффективного подхода для решения задач управления экспериментом по формированию и исследованиям наноматериалов работы.

**Вторая глава** подробно описывает методы аддитивного производства микрофлюидных систем и инструменты для *in situ* спектральной диагностики. Основное внимание уделено DLP-печати (цифровая световая проекция) как ключевому в работе методу. Перечислены ограничения традиционных методов (например, фотолитография или травление), заключающиеся в их ресурсоемкости и требовании специализированных условий производства для обеспечения требуемого качества на микроуровне. Напротив, фотополимерная 3d-печать обеспечивает экономичное и быстрое создание чипов сложной геометрии, что

особенно важно для быстрого прототипирования и последующего эффективного применения. Приведены характеристики материалов на основе фотополимеров, разрешение и точность структур, получаемых методом DLP-печати, а также исследовательские методы верификации геометрии и иных характеристик каналов (рентгеновская микротомография, сканирующая электронная микроскопия). Набор методов диагностики в микрофлюидных системах включает: УФ-видимую спектроскопию для мониторинга протекания реакций, малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) для определения размеров наночастиц в режиме *in situ*, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (XAS) для анализа локальной атомной структуры наночастиц. Глава определяет комплекс инструментов, которые были обоснованно использованы для исследований прохождения и результатов синтеза наноматериалов в разработанных микрофлюидных устройствах.

**Третья глава** представляет результаты микрофлюидного синтеза наночастиц серебра (Ag-НЧ) на основе 3D-печатного модульного микрореактора в сегментированном потоке. Ключевой результат – реализация, впервые, синтеза Ag-НЧ в разработанном микрореакторе при непрерывных *in situ* исследованиях (мониторинге) с помощью: УФ-видимой спектроскопии (кинетика, оптические свойства плазмонного резонанса); малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) (распределение размеров частиц). Полученные в главе результаты состоят в установлении корреляции параметров синтеза с характеристиками плазмонного резонанса Ag-НЧ. В то же время методом SAXS выявлено бимодальное распределение размеров Ag-НЧ (~3–7 нм и ~17–30 нм). Непрерывный *in situ* мониторинг без остановки процесса в комбинации с микрофлюидными условиями синтеза доказал возможность быстрого скрининга условий реакции.

**В четвертой главе** приведены результаты разработки, изготовления и использования специализированных 3D-печатных микрореакторов для синтеза биологически активных соединений берберина, их диагностики и исследований в

оптической и рентгеновской областях. Разработана конструкция микрореактора с интегрированным оптическим волокном, что позволило проводить непрерывную регистрацию УФ-видимых спектров поглощения непосредственно в микроканале. Показана возможность отслеживания особенностей формирования материала по длине канала. В главе также представлена разработка рентгенопрозрачного микрофлюидного чипа для экспериментов на источниках синхротронного излучения – установках класса «мегасайенс». Его особая геометрия и материал позволили проводить регистрацию спектров рентгеновского поглощения в проточном режиме. Апробация методики выполнена на примере реакции восстановления Pd(II) (ацетат палладия(II)/триэтиламин). Количественный анализ рентгеноспектральных данных позволил разделить параллельные процессы: восстановление Pd(II) до коллоидных нанокластеров Pd(0) (56% Pd) и осаждение палладия на стенках чипа (32% Pd).

**Пятая глава** посвящена результатам проведенного микрофлюидного синтеза частиц карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) в капельном режиме. Приведены результаты разработки методики синтеза нанопористого ватерита ( $\text{CaCO}_3$ ) непосредственно в микрочипе. Обсуждаются результаты *in situ* диагностики методом SAXS распределения размеров частиц и пор синтезированных частиц. Впервые получен композитный материал  $\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  в микрореакторе. Показано, что наночастицы серебра формируются на поверхности пористых микрочастиц ватерита. Сравнение с объёмным синтезом доказало преимущество микрофлюидного метода: размер композитных частиц  $\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  снижен до  $\sim 650$  нм. Синтезированные частицы обладают большей площадью поверхности с порами 3 – 40 нм, что является перспективным для применения в системах доставки лекарств. Глава расширяет область применения микрофлюидных технологий, демонстрируя их эффективность для получения контролируемых неорганических наноструктур, в том числе не относящихся к металлическим наночастицам.

В **заключении** отмечена возможность дальнейшего развития темы диссертации и сформулированы основные результаты работы.

**Научная новизна** работы определяется следующими ключевыми результатами:

- Разработка принципиально нового инструментария для получения и диагностики процесса синтеза функциональных наноматериалов в режиме *in situ*. Созданы оригинальные 3D-печатные микрореакторы, обеспечивающие комплексную диагностику результатов формирования наночастиц «в потоке» методами УФ-видимой, XAS спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния;

- Установлены новые закономерности, количественные взаимосвязи между параметрами синтеза и характеристиками полученных наночастиц (оптические свойства плазмонного резонанса, распределение по размерам, особенности морфологии);

- Новые экспериментальные данные по особенностям процесса синтеза и его результатам для наночастиц палладия в микрофлюидных реакторах. Количественно определено соотношение восстановленных атомов и исходного прекурсора. Выполнена количественная оценка доли палладия, осаждённого на стенках микрореактора, что важно для последующей разработки проточного процесса получения наночастиц металлов;

- Разработка новых подходов (методик) к синтезу функциональных материалов. Результаты выполненного микрофлюидного синтеза биологически активных молекул и композитных наноматериалов на основе  $\text{CaCO}_3/\text{Ag}$  и их последующего использования.

Представленные в работе оригинальные результаты вносят весомый вклад в развитие новых подходов к формированию, диагностике и исследованиям востребованных функциональных наноматериалов и структур на их основе.

**Научная обоснованность и практическая значимость** результатов диссертации не вызывают сомнений. **Достоверность выводов** автора подтверждается применением взаимодополняющих методов оптической и рентгеновской диагностики, в том числе с использованием установок класса «мегасайенс» (Курчатовский источник синхротронного излучения). Основные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных (Web of Science, Scopus) и отечественных (перечень ВАК, РИНЦ, Белый список) системах научного цитирования, а также представлены на профильных конференциях. Автореферат и научные публикации отражают содержание диссертации.

#### **Замечания по диссертации.**

1. Диссертация в целом имеет чёткую структуру, однако можно отметить пересечения, встречающиеся в содержании отдельных глав и разделов. Например, методические подробности, приведённые в обзоре литературы или методической части (главы 1 и 2), в ряде случаев частично дублируют друг друга. Автор подробно описывает методы изготовления микрофлюидных устройств и тестирования их механических свойств, однако в дальнейшем в тексте работы упоминания механических свойств изделий не приводится, как и связь этих свойств с научными результатами работы.

2. В «результативных» главах диссертации (3-5) приводятся отсылки к деталям методов и методик, со ссылкой на содержание главы 2, однако не все эти детали приведены в главе 2. Методические аспекты иногда приводятся слишком обобщенно, а в главах с экспериментальными результатами описываются повторно. С другой стороны, работа содержит многочисленные перечисления полученных

данных, их описание без достаточного обсуждения (например, стр. 58, первый абзац «... производительность старого или использованного...» или стр. 89, первый абзац «Было обнаружено...»). Отсутствует ряд упомянутых в тексте результатов (например, стр. 109 или 115, рентгенограммы, данные по идентификации кристаллических структур не приведены, а упомянуты).

3. При одновременном использовании оптических и рентгеновских методов *in situ* мониторинга следовало бы пояснить, как осуществлялась синхронизация и калибровка измерений (например, соотнесение временных шкал спектральных данных и SAXS при слежении за ростом наночастиц). Известно, что положение пика плазмонного резонанса и его амплитуда зависят от размера наночастиц. Неясно, как согласуются данные оптического поглощения, измеренные для реакции синтеза наночастиц серебра в сегментированном потоке, и результаты анализа данных малоуглового рентгеновского рассеяния?

4. По мере изложения экспериментальных результатов не всегда явно указаны погрешности измерений, иные детали, которые важны для оценки данных, в том числе достоверности. В частности, на рисунке 3.26 невозможно установить размер частиц серебра, размерная шкала не видна. Или отсутствует информация о том, как можно провести оценку погрешности определения размеров пор для композитного материала CaCO<sub>3</sub>/Ag методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

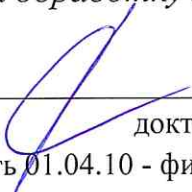
5. Некоторые результаты, представленные в диссертации, требуют более детального обсуждения с точки зрения механизмов реакции. Например, для описания бимодального распределения размеров серебряных наночастиц следует указать возможные причины появления двух областей размеров частиц (например, нуклеация, особенности перемешивания в сегментированном потоке и др.). Аналогично, в разделе по синтезу наночастиц палладия стоило бы подробнее рассмотреть, почему значительная часть металла осаждается на стенках микроканала – возможно, дело в диффузионных ограничениях или поверхностных

эффектах, влияющих на формирование частиц. Более детальное объяснение таких нюансов придало бы работе дополнительную глубину и прояснило бы физико-химические механизмы, лежащие в основе полученных экспериментальных данных.

Однако высказанные замечания носят частный характер и не снижают общей позитивной оценки диссертационной работы. Основные положения, выносимые на защиту, обоснованы и отличаются научной новизной, теоретической и практической значимостью. Все вышесказанное позволяет сделать вывод, что представленная к защите диссертация Чапека С. В. выполнена на высоком научном уровне и полностью отвечает критериям раздела 2 Положения о присуждении ученых степеней Южного федерального университета, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Соискатель Чапек Сергей Валентинович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

*Согласен на обработку моих персональных данных.*

08.08.2025 г.

  
Турищев Сергей Юрьевич,  
доктор физико-математических наук  
(специальность 01.04.10 - физика полупроводников), доцент,  
заведующий кафедрой общей физики,

физический факультет, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» (г. Воронеж),

**официальный оппонент**

(Адрес: 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1,  
тел.: +7(473)240-66-53, +7(952)950-66-53, e-mail: tsu@phys.vsu.ru)



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	
заверяю	начальник отдела кадров должность
	 Т.В. Зарудняя 08.08.25 подпись, расшифровка подписи