

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 учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

Диссертационная работа Чапека Сергея Валентиновича посвящена исследованию методов ускоренного получения новых наноматериалов в микрофлюидных устройствах с возможностью *in situ* спектральной диагностики процессов синтеза. Рассматривается совмещение современных технологий микрофлюидики и аддитивного производства для оперативного синтеза наночастиц и одновременного контроля протекающих реакций с помощью оптических и рентгеновских методов. Исследование направлено на решение актуальной и практически значимой задачи – разработку эффективных лабораторий-на-чипе для быстрого синтеза функциональных наноматериалов с контролем их формирования в режиме реального времени. Актуальность темы обусловлена потребностью в эффективных подходах к созданию наноматериалов с заданными свойствами для ускорения исследований и вывода новых материалов на уровень прикладных технологий. Работа носит междисциплинарный характер, объединяя исследования в области синтеза и *in situ* диагностики, а полученные результаты имеют как фундаментальное значение, так и прикладную ценность для развития современной нанотехнологической базы.

Диссертация С.В. Чапека состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации – 145 страниц, работа содержит 51 рисунок и 12 таблиц, список литературы включает в себя 102 наименования и список семи публикаций автора по тематике диссертационного исследования, обозначенных литерой А. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертационная работа отвечает заявленной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы. Приводятся сведения о методологии исследований, в том числе о применении современных методов синтеза и анализа наноматериалов, а также кратко описано содержание диссертации по главам. Это позволяет получить целостное представление о логике исследования, его структуре и основных полученных результатах.

Первая глава посвящена обзору современного состояния проблемы. Рассмотрены различные подходы к синтезу наночастиц, а также методы интенсификации и оптимизации таких процессов. Особое внимание уделено наночастицам благородных металлов, имеющим широкое

применение в катализе, фотонике, биомедицине и других областях благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Описаны методики химического получения металлических наночастиц и показано, что как характеристики конечных продуктов зависят от условий синтеза. Подчёркивается перспективность современных инструментов для ускорения и контроля синтеза: методов планирования эксперимента и алгоритмов машинного обучения, которые позволяют в автоматизированном режиме устанавливать сложные взаимосвязи между параметрами реакции и свойствами получаемых материалов. Приводятся примеры, демонстрирующие успешное применение таких подходов. Глава обобщает современные тенденции в области синтеза наноматериалов, обосновывая выбор микрофлюидных методов и *in situ* контроля как перспективного направления исследования.

Вторая глава охватывает методы аддитивного производства компонентов микрофлюидных систем и средствам *in situ* диагностики процессов внутри капилляров. Описаны технологии 3D-печати (аддитивного производства) для создания микрофлюидных устройств, в частности метод цифровой световой проекции (DLP-печать), который избран автором для изготовления микрореакторов. Отмечено, что традиционные методы изготовления такие как фотолитография, травление, литьё и др. хоть и обеспечивают высокое качество микроканалов, часто являются трудоёмкими, дорогостоящими и требуют специализированной инфраструктуры. В противовес – 3D-печать – позволяет сравнительно быстро и экономично изготавливать микрофлюидные чипы сложной геометрии, что важно для оперативного прототипирования. В главе даны характеристики применяемых фотополимерных материалов, разрешающая способность и точность получаемых структур, методы контроля геометрии каналов. Кроме того, в разделе рассматриваются принципы *in situ* диагностики химических процессов: описаны основы спектроскопии УФ-видимого поглощения для мониторинга кинетики реакций, методы малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) для определения размеров наночастиц в потоке, а также рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) для анализа валентного состояния и локальной структуры образующихся наночастиц металлов. В целом глава даёт методическую основу для последующей работы, показывая, какими инструментами автор будет пользоваться для исследования процессов синтеза внутри микрофлюидных устройств.

Третья глава содержит оригинальные результаты исследования, посвящённые микрофлюидному синтезу наночастиц серебра и их *in situ* диагностике. Автором разработана модульная микрофлюидная система, изготовленная методом 3D-печати, для синтеза серебряных наночастиц в сегментированном потоке в режиме чередующихся жидких сегментов-капель. Впервые реализован непрерывный мониторинг процесса образования наночастиц Ag непосредственно в микрореакторе с помощью оптических методов – *in situ* измерения спектров УФ-видимого поглощения, – а также структурных методов (SAXS) в реальном времени. Такая комбинированная диагностика позволила определить взаимосвязь между условиями проведения

реакции, например концентрации исходных реагентов, режимы потоков и оптическими свойствами получаемых наночастиц. По данным SAXS непосредственно в ходе реакции было выявлено бимодальное распределение размеров частиц серебра: сформировались две совокупности наночастиц с диаметрами порядка 3-7 нм и 17-30 нм. Это демонстрирует возможность быстрого скрининга параметров синтеза и их влияния на характеристики наноматериалов.

В четвёртой главе описан процесс создания микрофлюидного устройства с интегрированным оптическим волокном для регистрации спектров поглощения прямо в канале микрочипа с объёма жидкости менее 5 мкл. На примере реакции органического синтеза показано, что такая система позволяет отслеживать изменение концентрации реагентов и продуктов по ходу движения потока, за счёт измерений УФ-видимых спектров. В главе представлена разработка микрофлюидного чипа, оптимизированного для проведения *in situ* экспериментов на источнике синхротронного излучения. Благодаря использованию материала, прозрачного для рентгеновского излучения, и оптимальной геометрии каналов, в этом чипе удалось применить метод спектроскопии рентгеновского поглощения в потоке. В микрореакторе проведена реакция восстановления ионов палладия – ацетата Pd(II) триэтиламинол с одновременной регистрацией XANES/EXAFS-спектров вдоль канала. В результате автор смог разделить одновременно протекающие процессы – восстановление Pd(II) до металлического Pd(0) в растворе и осаждение металлического палладия на стенки микроканала. Показано, что при выбранных условиях около 56% исходного палладия превращается в наночастицы Pd(0), оставаясь в растворе, тогда как примерно 32% осаждается на стенки микрореактора, остальная часть, остаётся в исходном состоянии Pd(II). Подобный эксперимент демонстрирует возможности *in situ* рентгеновской спектроскопии: изучать кинетику и механизмы образования наночастиц. Таким образом, четвёртая глава показывает эффективность применения специально спроектированных 3D-печатных микрореакторов для исследования как органических синтезов, так и неорганических реакций формирования наночастиц с использованием спектральных методов на источниках СИ.

Пятая глава затрагивает микрофлюидный синтез микро- и наночастиц карбоната кальция (CaCO_3) в капельном режиме и анализ параметров образующихся продуктов. Реализация капельного потока позволила получить частицы карбоната кальция с контролируемыми характеристиками. В частности, разработана методика синтеза наноструктурного пористого карбоната кальция в микрофлюидном чипе с последующим *in situ* анализом роста частиц методом SAXS. Автором получены композитные частицы CaCO_3/Ag непосредственно в микрореакторе: наночастицы серебра формировались на поверхности пористых частиц ватерита. Путём сравнения с традиционным объёмным синтезом в колбе показано, что микрофлюидный подход позволяет снизить размер получаемых частиц.

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором, либо при его непосредственном участии и определяют научную новизну данной диссертационной работы. В их числе – разработка нового инструментария для ускоренного синтеза и исследования наноматериалов, создание ряда оригинальных 3D-печатных микрофлюидных реакторов, впервые обеспечивающих проведение *in situ* спектральной диагностики (оптическая спектроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, рентгеновская абсорбционная спектроскопия) реакций синтеза в проточных. Автором выявлены новые закономерности – установление взаимосвязи между технологическими параметрами проведения реакций и характеристиками получаемых наночастиц. Впервые проведён комплексный скрининг условий синтеза наночастиц серебра непосредственно в процессе реакции, что позволило связать параметры плазмонного резонанса с режимами протекания процесса и распределением размеров частиц. Получены экспериментальные данные о распределении различных фаз металла при синтезе наночастиц палладия в потоке. Предложена новая методика получения композитных наноматериалов (система CaCO_3/Ag) в микрофлюидном режиме, которые демонстрируют преимущества микрореакторов над традиционными методами в части сокращения размеров и повышения однородности частиц.

Следует отметить высокую практическую значимость работы. Разработанные в диссертации подходы к ускоренному микрофлюидному синтезу наноматериалов позволяют существенно сократить время и затраты ресурсов на подбор оптимальных условий получения функциональных наноструктур. За счёт миниатюризации и точного контроля параметров процесс в микрореакторе обладает высокой воспроизводимостью, что критически важно для последующего промышленного внедрения технологий синтеза. Предложено использование доступной и относительно недорогой 3D-печати для быстрой адаптации микрофлюидных систем под решение конкретных задач что снижает стоимость оборудования и ускоряет цикл разработки. Таким образом, результаты диссертации открывают возможности создания персонализированных лабораторий-на-чипе для научных исследований и малотоннажного производства наноматериалов. Работа С.В. Чапека способствует переходу к цифровым и ресурсоэффективным технологиям в материаловедении, предлагая инструменты для быстрого прототипирования и упрощения вывода новых наноматериалов на рынок.

Достоверность и обоснованность полученных результатов не вызывают сомнений. Надёжность результатов диссертации подтверждается использованием комплекса современных экспериментальных методов и многократной проверкой выводов. Автор грамотно сочетал лабораторные эксперименты с исследованиями на синхротронных установках, а данные подвергались количественному анализу, что обеспечивает высокую точность и воспроизводимость. Все применённые методики – 3D-печать микрочипов, рентгеновская томография для контроля структуры, электронная микроскопия, SAXS, динамическое рассеяние

света, УФ-видимая спектроскопия, XAS и др. являются адекватными поставленным задачам и общеприняты в мировой практике, что гарантирует корректность подхода. Автор проводил взаимную верификацию результатов разными способами: например, размеры наночастиц, измеренные *in situ* методом SAXS, подтверждены также данными электронной микроскопии образцов. Полученные данные сопоставлены с литературными данными для аналогичных систем.

Основные результаты диссертационной работы неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в виде семи научных статей в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях индексируемых в базах данных Web Of Science, Scopus и RSCI. Всё это свидетельствует о высокой научной квалификации Чапека Сергея Валентиновича.

Несмотря на большое количество оригинальных и важных результатов при прочтении диссертации возникло несколько **замечаний**.

- 1) В диссертации использована спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) для контроля восстановления палладия. При этом в ходе эксперимента происходит значительное осаждение палладия на стенках микрофлюидного устройства. Каким образом это осаждение может повлиять на интерпретацию данных XAS и точность оценки доли восстановленного палладия в растворе?
- 2) При синтезе наночастиц серебра в режиме сегментированного потока наблюдается бимодальное распределение по размерам по данным малоуглового рентгеновского рассеяния. Почему это бимодальное распределение размеров не очевидно на изображениях просвечивающей электронной микроскопии?
- 3) При изучении кинетики реакции образования дизамещённых производных берберина с помощью *in situ* УФ-спектроскопии наблюдается рост сигнала продукта реакции. Чем может быть обусловлен медленный выход на плато (около 10 минут), несмотря на, казалось бы, быструю скорость перемешивания реагентов в микрофлюидном устройстве?
- 4) В работе утверждается, что микрофлюидный синтез гибридных частиц $\text{CaCO}_3@Ag$ приводит к повышению их загрузочной способности по сравнению с объёмным синтезом. Каким образом наличие наночастиц серебра, образующихся на поверхности ватерита, влияет на пористость и, соответственно, на загрузочную способность получаемых гибридных частиц?

Тем не менее, представленные замечания имеют частный характер и не снижают общую значимость представленных результатов и выводов. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью.

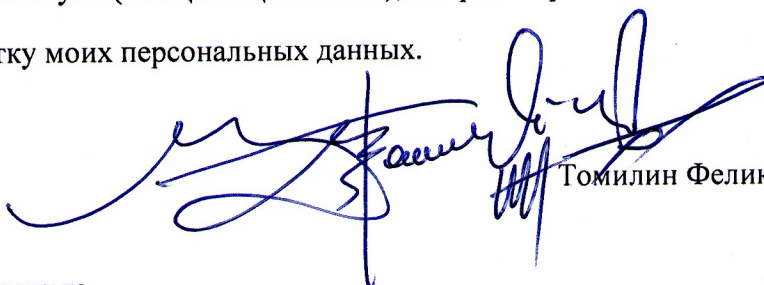
Диссертационная работа Сергея Валентиновича Чапека «Ускоренный синтез и *in situ* спектральная диагностика новых наноматериалов в микрофлюидных устройствах, полученных аддитивным методом производства» выполнена на высоком научном уровне и полностью отвечает критериям раздела 2 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный Федеральный Университет», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а соискатель Чапек Сергей Валентинович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния, Старший научный сотрудник, Лаборатории физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), г. Красноярск.

Согласен на обработку моих персональных данных.

08 августа 2025 г.



Томилин Феликс Николаевич

Адрес официального оппонента

660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
тел.: +7 (950) 978-88-90, e-mail: felixnt@gmail.com

