


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Южный федеральный университет»

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов

*На правах рукописи*



**ГРИЦАЙ МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**МИКРОФЛЮИДНЫЙ СИНТЕЗ И СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

**кандидата физико-математических наук**

Ростов-на-Дону

2026

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук  
**Солдатов Михаил Александрович**  
(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, доцент)

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Кочур Андрей Григорьевич**  
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ростовский государственный университет путей и сообщения», заведующий кафедрой «Физики»)

кандидат физико-математических наук  
**Корусенко Петр Михайлович**  
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра химии твердого тела, старший научный сотрудник)

Защита диссертации состоится **«31» августа 2026 г. в 14:00** на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.15** по физико-математическим наукам (*специальность* 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы) при Южном федеральном университете в здании Центра Наукоемкого Приборостроения ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 26Б.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1348630/>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 года

Отзывы на автореферат (с указанием даты, а также **полных** фамилии, имени, отчества, ученой степени со специальностью, звания, организации, подразделения, должности, адреса, телефона, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в **2 экз.** учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.04 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, МИИ ИМ ЮФУ, а также в формате *pdf* – на *e-mail*: oepolozhentsev@sfedu.ru.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
ЮФУ801.01.15, к. ф.-м. н.



О. Е. Положенцев

## Общее описание работы

**Актуальность работы.** Ферро- и ферримагнитные оксиды железа и шпинели на их основе являются перспективными материалами для катализа, магнитного резонансного контрастирования и анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, однако свойства частиц критически зависят от точного контроля структуры оксида железа, дефектности и морфологии на наноуровне [1-4]. Эффективный синтез суперпарамагнитных наночастиц с узким распределением по размерам, управляемый магнитной анизотропией и устойчивыми каталитическими центрами, особенно методами электрохимии и микрофлюидного синтеза в чипах, изготовленных методом 3D печати, остаётся нерешённой задачей и ограничивает развитие высокопроизводительных каталитических систем Фентона, биомедицинских наноплатформ и электродных материалов нового поколения [5-8].

**Объектом исследования** является зависимость свойств магнитных наноматериалов на основе оксидов железа и кобальта (маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , шпинель  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , композиты  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88A}$ ) исходя из способа их получения (электрохимический и микрофлюидный метод синтеза) и выявление их применения в гетерогенном каталитическом разложении перекиси водорода, магниторезонансной визуализации и литий-ионных аккумуляторах. **Предметом исследования** является установление взаимосвязи между условиями синтеза (электрохимические параметры, состав исходных растворов, наличие внешнего магнитного поля, этапы щелочной и термической обработки, конфигурация 3D-печатных чипов для синтеза) и структурно-морфологическими, магнитными, каталитическими и электрохимическими свойствами указанных наноматериалов с применением синхротронных методов исследования.

**Целью** работы является установление фундаментальных закономерностей взаимосвязи локальной атомной структуры, морфологии и электронно-магнитных свойств наноразмерных магнитных оксидных систем и нанокомпозитов на их основе, формируемых различными физико-химическими методами получения, а также выявление механизмов, определяющих их функциональные свойства.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Установить влияние параметров синтеза (электрохимического, соосаждения, пиролиза и микрофлюидного метода), включая режим поляризации, состав электролита, воздействие внешнего магнитного поля и геометрию реакционного пространства, на фазовый состав, размер, морфологию и магнитные свойства наночастиц оксидов железа и нанокompозитов на их основе.
2. Исследовать структурные и морфологические характеристики магнитных наночастиц и нанокompозитных систем, включая распределение размеров, кристаллическую структуру и особенности формирования иерархических структур пониженной размерности.
3. Установить взаимосвязь между локальной атомной структурой, распределением катионов по координационным позициям и магнитными свойствами наноматериалов на основе оксидов железа.
4. Отследить эволюцию валентных состояний, степени окисления и локального атомного окружения атомов Fe в процессе формирования наночастиц и фазовых превращений с использованием синхротронного метода рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES/EXAFS).
5. Исследовать механизмы переноса заряда и структурные преобразования в наноструктурированных анодных материалах на основе оксидов железа при электрохимическом циклировании методом *in situ* и *operando* XAS и установить корреляции между изменениями локальной структуры и электрохимическим поведением материала.
6. Провести комплексную диагностику синтезированных наночастиц и нанокompозитов методами рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии поглощения, электронной микроскопии и магнитометрии с целью установления корреляций структуры и физико-химических свойств.
7. Исследовать влияние структурных и морфологических особенностей нанокompозитов на основе оксидов железа на процессы генерации

активных форм кислорода в реакциях гетерогенного Фентон-подобного катализа как модельной системы для анализа функциональных свойств магнитных нанокompозитов.

**Научная новизна** работы состоит в развитии физико-математических представлений о связи условий синтеза магнитных наноматериалов на основе оксидов железа с их структурно-фазовым состоянием, магнитными и кинетическими характеристиками в каталитических и электрохимических процессах. Реализован электрохимический метод получения суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа во внешнем магнитном поле, что позволяет управлять размером наночастиц, коэрцитивной силой и магнитной анизотропией частиц и интерпретировать наблюдаемые эффекты в рамках спин-динамических моделей и энергетики доменной структуры. Разработан одностадийный электрохимический подход к получению композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88A}$ , для которого показана связь между локальными координационными параметрами Fe (по данным XANES/EXAFS) и трёхмерной пористой архитектурой каркаса, описываемой кристаллографическими и квазиконтинуальными моделями переноса реагентов.

Показано, что контролируемая последовательность стадий щелочной обработки и термообработки гидроксокомплексов железа и кобальта приводит к фазовым превращениям  $\text{FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4$ , которые количественно описываются моделями нуклеации и роста и диаграммами термодинамической устойчивости шпинельных фаз, что позволяет связать параметры синтеза с размером кристаллитов, текстурой и эффективными магнитными моментами. На основе совокупности данных рентгеновской дифракции, спектроскопии рентгеновского поглощения и магнитометрии установлены зависимости между локальной координацией и степенью окисления ионов Fe и Co, топологией пористой структуры и скоростными константами Фентон-подобного разложения органических красителей. В работе предложена физико-химическая модель поверхности, в которой скорость генерации активных радикалов выражается через плотность координационно ненасыщенных центров и параметры электронного переноса. Новизну представляет разработанный

микрофлюидный метод синтеза магнитных наночастиц с применением 3D-печатных чипов. Проведена *in situ/operando* диагностика XANES/EXAFS локального окружения ионов железа при циклировании литий-ионных половинных элементов, что позволяет описывать эволюцию фазового состава и в рамках формализованных кинетических схем с учётом структурных переходов активной фазы.

**Практическая значимость** полученных результатов состоит в разработке нового микрофлюидного метода синтеза магнитных наночастиц на основе реакторов, изготовленных методом фотополимерной 3D-печати, обеспечивающего точный контроль времени нахождения активных веществ в зоне смешения, градиентов концентраций реагентов и тепломассопереноса вещества, следовательно - точную стабильность размеров и фазового состава наночастиц при потенциальной масштабируемости процесса. Разработанные геометрии микрофлюидных чипов позволяют быстро менять структуру каналов и конфигурацию реакционных зон, что фактически превращает 3D-печать в инструмент быстрого прототипирования «лаборатории на чипе» для систематического подбора условий создания магнитных наноматериалов с установленными свойствами.

Важной практической составляющей является использование синхротронных методов (*in situ* и *operando* XANES/EXAFS), которые позволяют определять локальную структуру и координационное окружение ионов металлов в процессе синтеза и применения магнитных наночастиц. Это позволяет устанавливать количественные корреляции между структурными параметрами (степень окисления, тип координации, распределение фаз) и функциональными характеристиками материалов - каталитической активностью в Фентон-подобных процессах, магнитными параметрами и электрохимическим поведением, что существенно ускоряет рациональный синтез новых магнитных наноматериалов для задач очистки воды, биомедицины и литий-ионной энергетики.

**Надежность и достоверность** полученных результатов и сформулированных в работе заключений подтверждена публикациями в высокорейтинговых

изданиях, входящих в первый и четвертый квартиль и индексируемых реферативными базами данных ВАК, Scopus и Web of Science.

*Исследования методами поглощения рентгеновского излучения, приведенные в данной работе выполнены на станции структурного материаловедения «КИСИ-Курчатов» в НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Российская Федерация).*

**Апробация** основных результатов диссертации происходила на всероссийских и международных конференциях и школах:

1. Международная конференция «The international school for young researchers SYNCHROTRON RADIATION AND SMART NANOMATERIALS» (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 2023).
2. I Международная научная конференция «Smart Microfluidics». (г. Сочи, Российская Федерация, 2024).
3. 17-й Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, Российская Федерация, 2023).
4. XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, Российская Федерация, 2021).
5. 59-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2021 (г. Новосибирск, Российская Федерация, 2021).

**Публикации.** Автором опубликовано 9 работ по тематике исследования, включая 4 научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 5 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций и школ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора современного состояния исследований по тематике диссертации, 4 разделов основной части исследования, заключения, списка литературы из 213 наименований и публикаций автора из 4 наименований, снабженных литерой А, изложенных на 127 страницах, включая 34 рисунка и 16 таблиц.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Включение внешнего магнитного поля в методологически оптимизированный процесс электрохимического синтеза  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (на фоне подбора состава водно-спиртового электролита и конфигурации электродов, с возможным применением ультразвуковой обработки) приводит к формированию суперпарамагнитных наночастиц со средним размером  $\sim 13$  нм, уменьшает коэрцитивную силу с 80 до 6 Э и повышает выход твёрдой фазы с 74% до 87%.
2. Формирование нанокompозита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88A}$  в рамках одностадийного электрохимического синтеза приводит к возникновению функционально связанной иерархической структуры, в которой магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  выступают центрами переноса заряда и генерации активных форм кислорода, а их взаимодействие с каркасной структурой MIL-88A обеспечивает появление каталитической активности в реакции разложения метиленового синего, а также возможность магнитного управления и сепарации материала.
3. При термической обработке стержнеобразных наночастиц на основе  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  происходит преимущественное распределение Co в тетраэдрических позициях  $\text{T}_d^{2+}$ , тогда как Fe локализуется в октаэдрических позициях  $\text{O}_h^{3+}$ , что определяет формирование шпинельной структуры и обуславливает наблюдаемые магнитные характеристики наноматериала.
4. Анодный материал на основе наноструктурированного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученный с использованием микрофлюидного подхода и пористых мембран, характеризуется устойчивой электрохимической ёмкостью, благодаря конверсионным превращениям с образованием и растворением металлических кластеров  $\text{Fe}^0$  и шпинельных фаз типа  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LiFeO}_2$ , сохранению обратимости структурных изменений и стабилизации локального окружения ионов железа при циклировании, установленным с помощью *operando* рентгеновской спектроскопией поглощения.

## Основное содержание диссертации

Во **введении** обоснование актуальности выбранной темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также определены объекты исследования. Подробно описаны аспекты научной новизны, продемонстрирована как теоретическая, так и практическая значимость основных результатов. В этом разделе также сформулированы ключевые научные положения, выносимые на защиту, а также представлены данные об апробации научных результатов исследования.

В **первой главе** представлен обзор современного состояния исследуемой темы диссертации, в котором описаны выбранные объекты исследования и возможные области применения конкретного класса материалов. Разбираются перспективы использования магнитных наночастиц и композитов на их основе, объясняется выбор исследуемых материалов и методов исследования, что позволяет установить значимость работы в рамках существующих научных знаний.

Во **второй главе** изложены методы исследования наноматериалов и условия, в которых проводились эксперименты. Большое внимание уделяется анализу полученных данных. Эта часть главы содержит описание процедур обработки данных, включающих теоретические основы, лежащие в используемых программных комплексах.

В **третьей главе** приведены основные результаты научно-исследовательской работы, их обсуждения основные выводы, которые опубликованы в работах [А1-А4]. Данная глава состоит из 4 разделов.

В первом разделе четвертой главы диссертации представлены результаты оптимизации электрохимического синтеза магнитных наночастиц оксида железа и комплексного исследования их структурных и магнитных характеристик. Раздел посвящен установлению зависимости между условиями синтеза и свойствами получаемых наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В разделе приведены результаты оптимизации электрохимического метода синтеза магнитных наночастиц оксида железа. Синтез осуществлялся в

электрохимической ячейке с железными электродами высокой чистоты в водно-спиртовом растворе при следующих параметрах: напряжение  $U = 15$  В, сила тока  $I = 120$  мА, время синтеза  $t = 30$  мин, объем раствора 150 мл. Для оптимизации условий синтеза было получено пять серий образцов (S1–S5) с особенностями синтеза (таблица 1).

**Таблица 1** – Список синтезированных образцов

Образец	Особенности электрохимического синтеза	Состав раствора (%)	Выход готового вещества (%)
S1	Варьирование состава раствора	H <sub>2</sub> O/EtOH (100/0)	74
S2	Базовый электрохимический синтез	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	67
S3	Уменьшение расстояния между электродами до 2 см	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	75
S4	Использование магнитного поля	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	78
S5	Ультразвук во время синтеза	H <sub>2</sub> O/EtOH (50/50)	87

Методом рентгеновской дифракции установлено, что все синтезированные образцы обладают кристаллической структурой шпинели кубической симметрии. Полнопрофильный анализ методом Ритвельда показал наилучшее соответствие экспериментальных данных модели с пространственной группой Fd-3m, что указывает на случайное распределение вакансий железа в структуре синтезированных магнитных наночастиц. Однако этот метод не позволяет однозначно определить, какая фаза образовалась в результате синтеза, так как дифракционные пики для фаз  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> очень близки и перекрывают друг друга. Средний размер кристаллитов, определенный по уширению дифракционных пиков, составил 14,4 нм для образца S1 и 6,1–7,5 нм для образцов S2–S5. Размеры частиц по данным ПЭМ (13–33 нм) превышают размеры

кристаллитов по данным РФА (6–14 нм), что свидетельствует о поликристаллической структуре наночастиц или наличии аморфной оболочки.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) за К-краем железа определена степень окисления железа в синтезированных наночастицах. Сопоставление экспериментальных спектров со спектрами эталонных соединений ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) показало, что максимум положения края поглощения соотносится со степенью окисления  $\text{Fe}^{3+}$  для всех образцов инвариантно от условий создания (рисунок 1). Форма спектров синтезированных образцов наиболее сходна с эталонным соединением  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит), что позволяет достоверно установить синтезированную фазу.

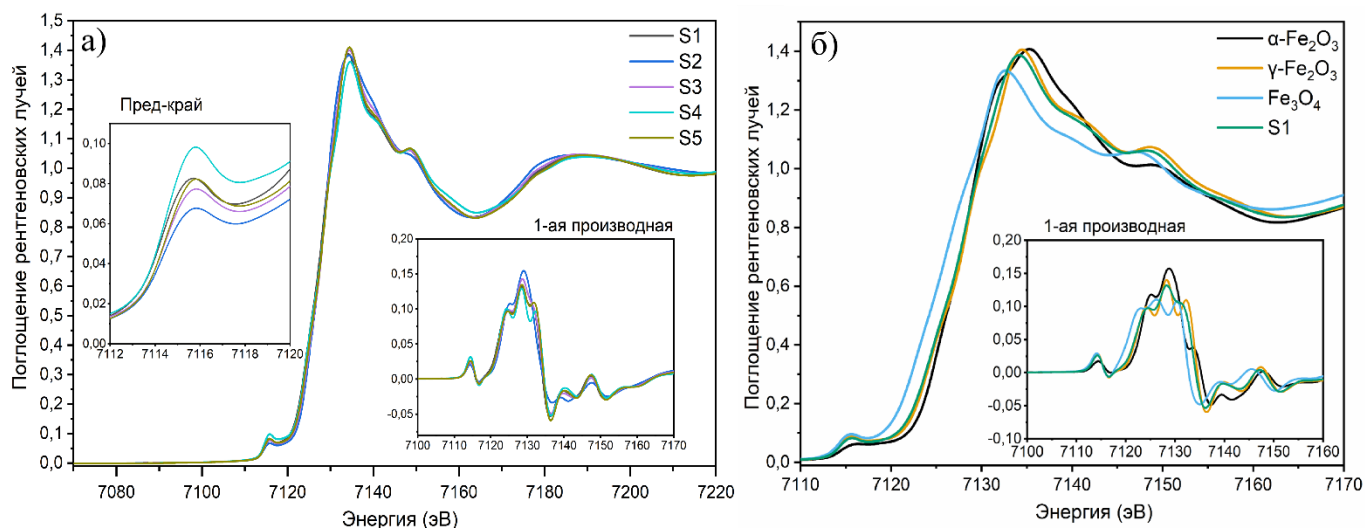


Рисунок 1 - а) Спектры рентгеновского поглощения для синтезированных электрохимическим методом наночастиц; б) спектры рентгеновского поглощения для S1 образца и эталонных соединений

Методом вибрационной магнитометрии идентифицировано, что синтезированные образцы проявляют магнитомягкие ферромагнитные свойства с петлями гистерезиса соответствующей формы. Коэрцитивная сила снижается вместе с уменьшением размера частиц: от 81 Э для S1 - образца (33 нм) до 6 Э для S4 - образца (13 нм), что соответствует переходу от однодоменного ферромагнитного состояния к суперпарамагнитному. Намагниченность насыщения в наибольшей степени для следующих образцов S1, S4 и S5

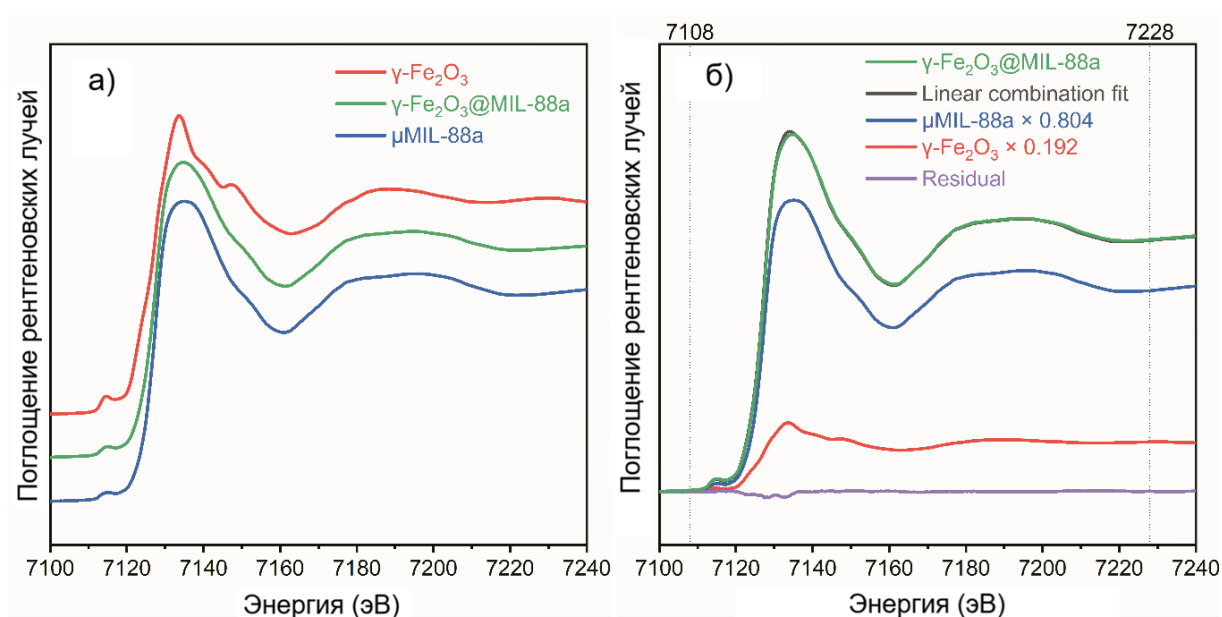
(53-55 Ам<sup>2</sup>/кг), что ниже теоретических значений для объемного магнетита (98 Ам<sup>2</sup>/кг) и маггемита (87 Ам<sup>2</sup>/кг). Это расхождение объясняется непараллельной ориентацией магнитных моментов на поверхности зерен и возможным окислением поверхности. Остаточная намагниченность снижается с уменьшением размера частиц (от 7,1 до 0,9 Ам<sup>2</sup>/кг), что характерно для перехода к суперпарамагнитному поведению. Образец S4, синтезированный с применением магнитного поля, демонстрирует оптимальное сочетание свойств для биомедицинских применений: минимальная коэрцитивная сила (6 Э), высокая намагниченность насыщения (53 Ам<sup>2</sup>/кг), минимальная остаточная намагниченность (0,9 Ам<sup>2</sup>/кг) и наименьший размер частиц (13 нм).

Во втором разделе четвертой главы диссертационного исследования представлены результаты разработки одностадийного электрохимического синтеза магнитного композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  и исследования его структурных, магнитных и фотокаталитических свойств. Раздел посвящен установлению взаимосвязи между структурой композита и его каталитической активностью в реакциях фото-Фентона.

В разделе освещен впервые разработанный метод одностадийного электрохимического синтеза магнитного нанокompозита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  в водно-спиртовой среде при комнатной температуре. Синтез осуществлялся в электрохимической ячейке с железными электродами в растворе, содержащем фумаровую кислоту (0,02 М) в качестве органического линкера. Электролит состоит из соотношения H<sub>2</sub>O/EtOH 50/50. Оптимизация параметров синтеза проводилась варьированием силы тока и времени электролиза. Оптимальные условия: напряжение U = 15 В, плотность тока I = 12 мА/см<sup>2</sup>, время электролиза 30 мин при перемешивании.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что синтезированный композит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$  состоит из кристаллов ромбовидной формы длиной 100–350 нм и шириной 100–200 нм. ПЭМ высокого разрешения демонстрирует, что поверхность кристаллов MIL-88a покрыта плотным слоем наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  размером 3–10 нм. Методом рентгеновской дифракции

установлена кристалличность и фазовый состав синтезированных материалов. Дифрактограмма  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  показала характерные пики при  $30,2^\circ$  (220),  $35,6^\circ$  (311) и  $43,3^\circ$  (400), соответствующие структуре маггемита. Анализ по методике Ритвельда позволил определить параметр решетки оксида железа  $8,3 \text{ \AA}$  и средний размер кристаллитов  $\sim 8 \text{ нм}$ . Дифрактограмма  $\mu\text{MIL-88a}$  демонстрировала характерные пики при  $9,0^\circ$ ,  $10,8^\circ$  и  $11,9^\circ$ , соответствующие отражениям (100), (101) и (002) металл-органического каркаса (МОК). Соотношение интенсивностей отражений (100) и (101) указывает на ромбовидную морфологию, согласующуюся с данными ПЭМ.



**Рисунок 2** – а) спектры XANES, измеренные для наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (красный), композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  (зеленый) и  $\mu MIL-88a$  (синий). б) Результаты линейного комбинационного анализа (серый) спектров  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  композита XANES (зеленый) с использованием двух компонентов: наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (красный) и  $\mu MIL-88a$  (синий). Остаток показан фиолетовым цветом. Диапазон соответствия отмечен пунктирными линиями при 7108 эВ и 7228 эВ

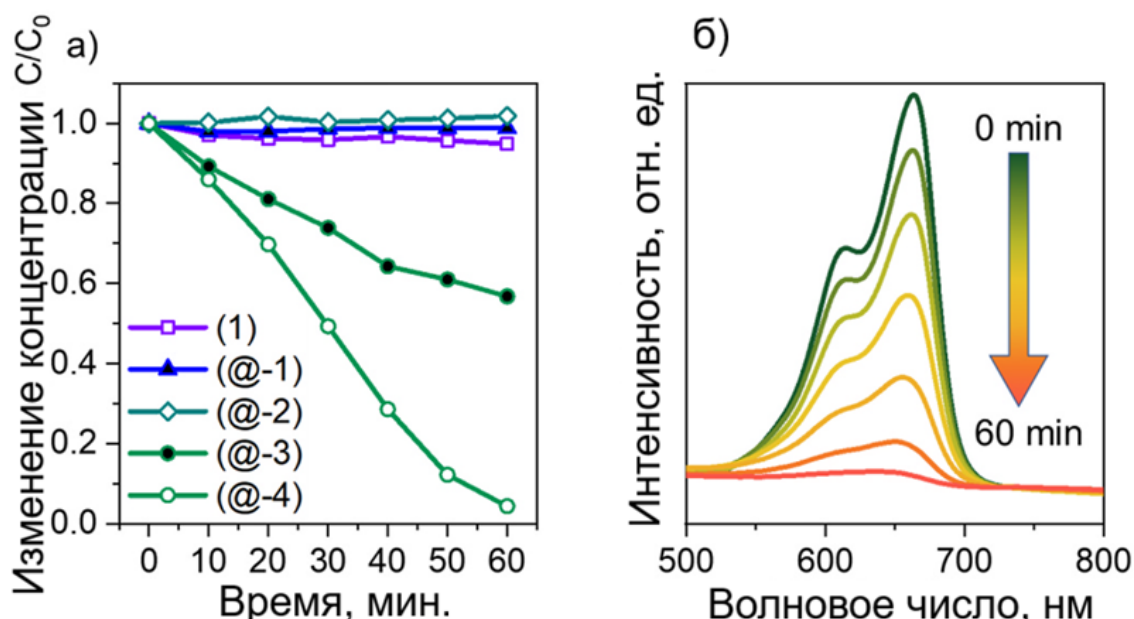
Методом вибрационной магнитометрии установлены магнитные свойства синтезированных материалов. Образец  $\mu MIL-88a$  проявлял парамагнитные свойства без достижения насыщения даже при максимальном приложенном поле 19 кЭ, что объясняется локализацией атомов железа исключительно в

координационных узлах МОК без образования доменной структуры. Образец  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  демонстрировал магнитомягкое поведение с тенденцией к насыщению: магнитный момент при 19 кЭ составил 39,9 эму/г, коэрцитивная сила  $\sim 21$  Э, что соответствует  $\gamma$ -фазе оксида железа со средним размером частиц менее 9 нм. Композит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  не достигал магнитного насыщения, что связано с его смешанным составом (магнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и парамагнитные кристаллы MIL-88a). Магнитный момент при 19 кЭ составил 2,86 эму/г, остаточная намагниченность практически отсутствовала (0,003 эму/г), коэрцитивная сила составила 3,6 Э.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) за К-краем железа определена степень окисления железа и количественный фазовый состав композита (рисунок 2 а). Положение края поглощения для всех образцов соответствует степени окисления  $\text{Fe}^{3+}$ , что согласуется с литературными данными для MIL-88a и подтверждает наличие  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (в отличие от магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  со смешанной валентностью). Хотя спектры композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  в целом схожи со спектрами рентгеновского поглощения для  $\mu\text{MIL-88a}$ , магнитные измерения указывают на присутствие магнитной фазы. Для количественной оценки состава проведен анализ методом линейной комбинации спектров (ЛКС) с использованием спектров  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\mu\text{MIL-88a}$  в качестве эталонных (рисунок 2 б). Установлено, что более 80 ат.% атомов железа в композите принадлежат фазе MIL-88a, а менее 19 ат.% — фазе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Пересчет на массовые доли показал содержание около 10 мас.%  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в композите, что находится в хорошем согласии с результатами магнитных измерений и термогравиметрического анализа.

Фотокаталитические свойства синтезированных образцов исследованы в модельной реакции разложения метиленового синего (МС) в водном растворе с пероксидом водорода (рисунок 3). Композит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$  демонстрировал каталитическую активность даже без освещения: за 60 минут в темноте разлагалось 40% МС. Это объясняется усилением реакции Фентона за счет наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , хотя чистый  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не проявлял каталитической активности. В композите  $\text{Fe}^{3+}$  на поверхности наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  способен реагировать с  $\text{H}_2\text{O}_2$

даже без освещения, образуя  $\bullet\text{OON}$ -радикалы и  $\text{Fe}^{2+}$ , которые затем генерируют более активные  $\bullet\text{OH}$ -радикалы.



**Рисунок 3** – (а) График каталитической эффективности разложения МС в зависимости от времени в системах: (1) МС +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + свет, (@-1) МС +  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$ , (@-2) МС +  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  + свет, (@-3) МС +  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (@-4) МВ +  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + свет. (б) спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах для разложения МС, катализируемого образцом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  (условия (@-4)) в течении времени

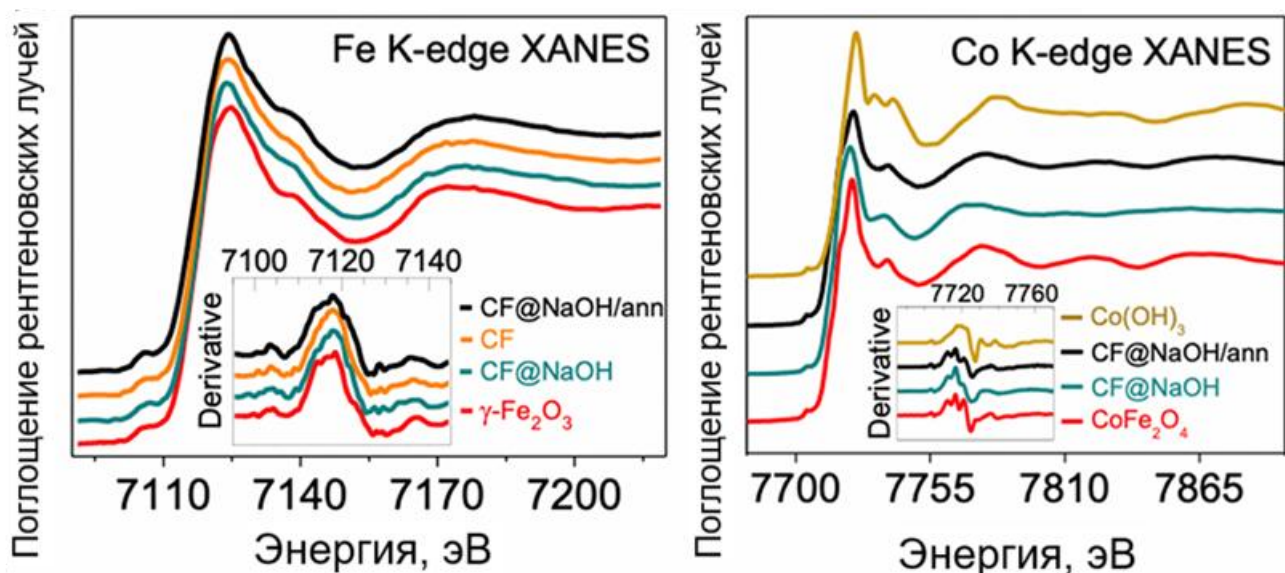
Под действием света композит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  демонстрирует повышенную активность: полное разложение МС происходит за 60 минут (константа скорости  $k = 0,0408 \text{ мин}^{-1}$ ). Через 60 минут спектр не содержал новых полос, относящихся к устойчивым промежуточным продуктам. Анализ жидкой фазы после катализа методом ИК-спектроскопии и проведение качественных реакций показал образование сульфат-анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), что подтверждает полную минерализацию МС до неорганических продуктов:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Магнитные свойства нанокompозита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@MIL-88a$  позволяют легко отделять катализатор от реакционной смеси с помощью внешнего магнитного поля для повторного использования.

В третьем разделе диссертации представлены результаты по многостадийным превращениям и рентгеноспектроскопическому анализу стержнеобразных магнитных наночастиц на основе систем Fe-Co. Описан поэтапный синтез мезопористых шпинельных наноструктур  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ . Основная часть посвящена установлению распределения ионов Fe и Co по октаэдрическим ( $\text{O}_h$ ) и тетраэдрическим ( $\text{T}_d$ ) позициям методом рентгеновской спектроскопии поглощения с проведением анализа линейной комбинации спектров.

Синтез исследуемых частиц проходил в три этапа. На первом этапе была синтезирована стержнеобразная матрица на основе  $\beta\text{-FeOOH}$  методом гидролиза раствора  $\text{FeCl}_3$  с добавлением  $\text{CoCl}_2$ . Полученный образец (CF) представляет собой наностержни с дендритными и неразветвленными морфологиями, средней длиной порядка 130 нм. Следующим этапом было создание «ядро-оболочка» подхода: к суспензии  $\beta\text{-FeOOH}$ -стержней внесли щелочной раствор NaOH, что способствовало к незамедлительному пересыщению по  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  и осаждению Co-содержащей гидроксидной оболочки на поверхности наночастиц. Сформированное промежуточное вещество (CF@NaOH) сохраняет стержневую форму, покрытую тонкой оболочкой толщиной  $\sim 6$  нм, насыщенную кобальтом.

Пиролиз промежуточного материала при  $500^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в атмосфере воздуха вызывает формирование конечного вещества (CF@NaOH/ann), который обеспечивает устойчивую стержневую морфологию, но обретает развитую мезо- и макропористую структуру. Анализ рентгеновской дифракции образцов после термической обработке демонстрирует рекристаллизацию всего вещества в две кубические шпинельные структуры:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



**Рисунок 4** – графики сравнения XANES спектров за К-краями железа (левый) и кобальта (правый) для наночастиц и спектров эталонных соединений (вставка демонстрирует увеличенные участки первой производной для спектров в диапазоне 7095–7145 эВ для железа и 7685–7770 эВ для кобальта)

Для количественного установления фазового состава и локальной координации ионов Fe и Co на всех этапах синтеза наночастиц использована рентгеновская спектроскопия поглощения за К-краями Fe и Co (XANES) с последующим определением методом линейной комбинации спектров (рисунок 4). За К-краем железа для образцов положение максимума пика интенсивности спектра сопоставляется степени окисления  $Fe^{3+}$ , что согласуется с фазой  $\gamma-Fe_2O_3$  и указывает на доминирование трёхвалентной степени окисления железа на всех этапах создания финального вещества. Аппроксимация нормированных XANES-спектров линейной комбинацией эталонных соединений фаз ( $\gamma-Fe_2O_3$ ,  $Fe(AsAc)_3$ ,  $FeO$ ) определяет, что вклад  $\gamma-Fe_2O_3$  составляет порядка 82–89%, при низких значениях R-фактора аппроксимации ( $\approx 0,001-0,002$ ), что подтверждает высокую надёжности аппроксимации. Анализ локальной координации демонстрирует, что для атомов железа в образцах преимущественно преобладает октаэдрическая координация  $O_h^{3+}$  ( $\sim 62-69\%$ ), в то время как тетраэдрическая  $T_d^{3+}$  составляет  $\sim 31-33\%$ . Такая картина отражает доминирующую роль структуры акаганита/шпинели в ядре и присутствие  $Fe^{3+}$  в искажённых поверхностных

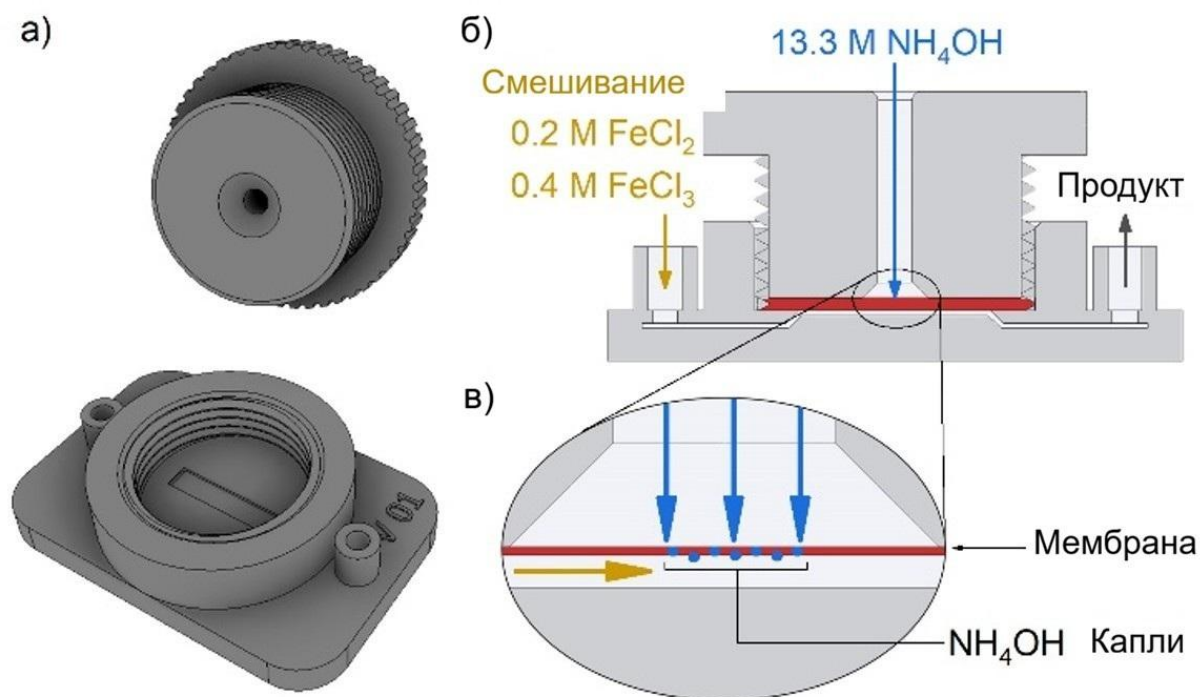
тетраэдрических позициях. Для конечного образца после отжига локальная координация Fe остаётся преимущественно октаэдрической, что согласуется с распределением железа в шпинельной структуре  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Аналогичный XANES-анализ за K-краем кобальта для образцов, содержащих атомы кобальта проведён с использованием эталонных спектров  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  и  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Анализ линейной комбинации показал, что в образце после адсорбции кобальта доля фазы  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  составляет ~66%,  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  – ~28%,  $\text{Co}(\text{OH})_3$  – ~6%; в отожжённом образце вклад  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  увеличивается до ~74%, тогда как доля  $\text{Co}(\text{AcAc})_2$  падает до ~9%, а  $\text{Co}(\text{OH})_3$  возрастает до ~17%, при R-факторе порядка 0,008. Перевод этих фазовых соотношений в локальные координации показывает преобладание  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрических позициях  $T_d$  (~66–74%) и меньшую долю  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в октаэдрических позициях  $O_h$ . Тем самым установлено, что при термической обработке в шпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  кобальт преимущественно занимает тетраэдрические узлы  $T_d^{2+}$ , в то время как железо локализуется в октаэдрических позициях  $O_h^{3+}$ , что соответствует классической структуре феррита кобальта и согласуется с магнитными свойствами полученных стержнеобразных наночастиц.

В четвертой главе представлены результаты разработки микрофлюидного синтеза магнитных наночастиц оксида железа, основанного на использовании пористых мембран и 3D печатных реакторах. Охарактеризованы структура, фазовый состав, размер и удельная площадь поверхности полученных частиц, а также их магнитные и электрохимические свойства в составе анодных материалов литий-ионных аккумуляторов. С привлечением методов *operando* XAS (XANES/EXAFS) количественно прослежены процессы литирования и структурных преобразований в ходе циклирования.

Топология чипа включает в себя основной поток раствора солей  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , и примыкающий поток гидроксид аммония. В качестве разделяющих элементов применяли мембранные шприцевые фильтры, которые разделяли поток раствора аммиака, формировались мелкие капли щёлочи, проникающие через поры мембраны и создающие локализованные реакционные зоны, где протекает

соосаждение оксидных наночастиц (рисунок 5). Наибольший выход (~98%) достигается при применении мембраны из ПЭС (полиэфирсульфон).



**Рисунок 5** – (а) Две части напечатанного на 3D-принтере микрофлюидного устройства для синтеза наночастиц оксида железа с использованием пористых мембран; (б) поперечное сечение микрофлюидного устройства; (в) зона реакции

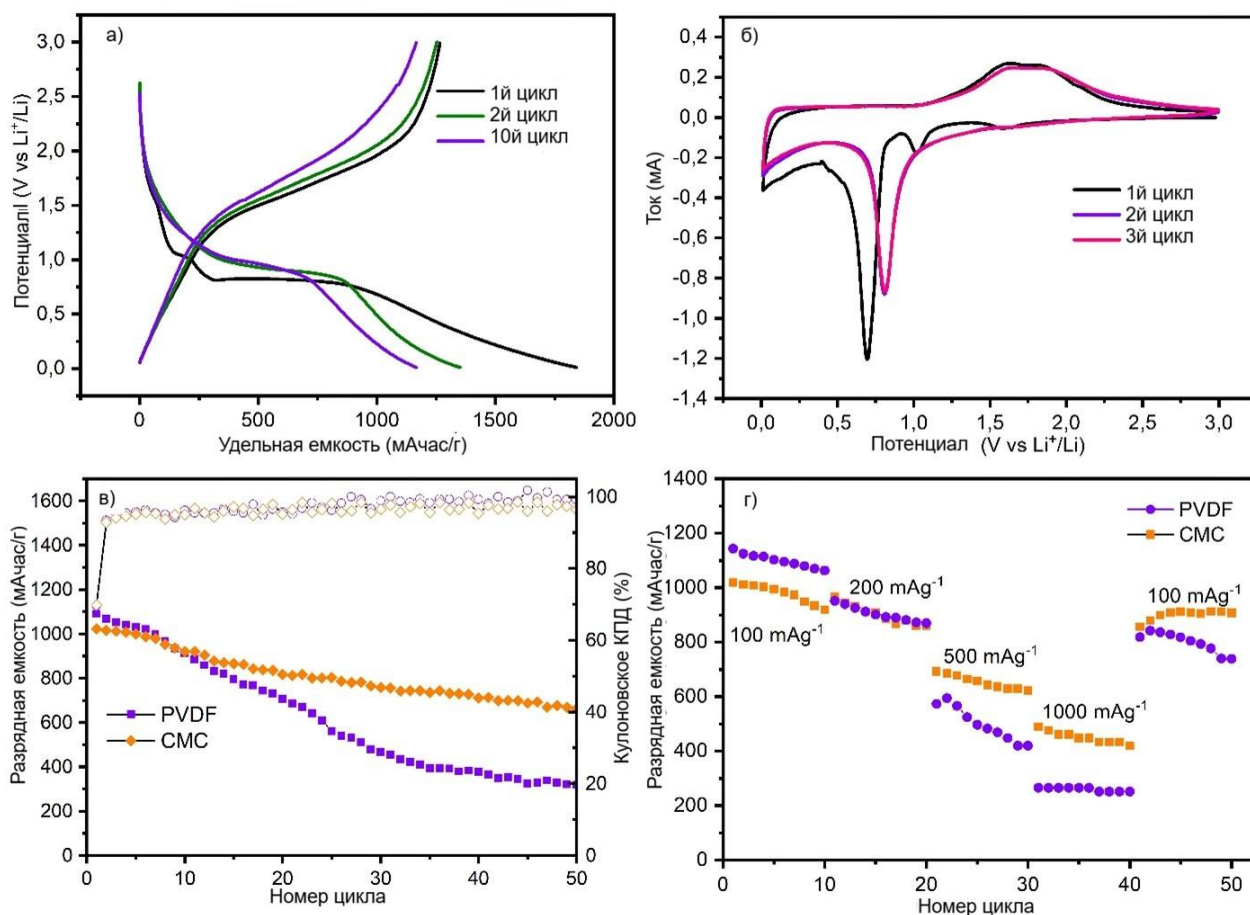
Фазовый состав синтезированных наночастиц был исследован методом рентгеновской порошковой дифракции. Наблюдаемые дифракционные пики при  $2\theta = 30.3^\circ, 35.7^\circ, 43.3^\circ, 57.3^\circ$  и  $62.8^\circ$  соответствуют плоскостям (220), (311), (400), (511) и (440) пространственной группы Fd-3m, что указывает на наличие инверсной шпинели типа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или кубической фазы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во всех образцах. Однако отличить Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по одним только РФА-данным затруднительно из-за близости параметров решетки и перекрытия дифракционных пиков для наночастиц малого размера. Методом просвечивающей микроскопии установлено, что средний размер полученных частиц находится в диапазоне  $7\pm 2$  нм, и согласуется с данными посчитанными по дифракционным пикам интенсивности.

Для уточнения степени окисления железа и отличия фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) были измерены XANES-спектры за К-краем Fe и сопоставлены с эталонными спектрами FeO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В совокупности XANES-данные свидетельствуют о формировании фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Магнитные характеристики синтезированных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были исследованы по петлям намагничивания. Все образцы демонстрируют намагниченность насыщения порядка 55 эму/г и очень малую остаточную намагниченность ( $< 1$  эму/г), а также низкую коэрцитивную силу, что указывает на суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре.

Далее рассматривается возможность применения синтезированных магнитных наночастиц в качестве анодного материала в литий ионных аккумуляторах (рисунок 6). Для оценки электрохимических характеристик синтезированного  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (образец, полученный с применением ПЭС-мембраны) были приготовлены композиционные аноды. Электрохимические измерения проводили в двухэлектродных ячейках типа Coin 2032, где в качестве противоэлектрода использовали литиевые диски. В качестве электролита применяли 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси EC/EMC/DMC (1/1/1 по объёму).

Электроды на основе СМС (карбоксиметилцеллюлоза) демонстрируют профиль заряд-разрядных кривых и циклических вольтамперограмм (ЦВА). Первая разрядная ёмкость (рисунок 6 а) составляет  $1266 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при кулоновской эффективности 68.7%, а необратимая часть ёмкости связана преимущественно с разложением электролита и формированием межфазного слоя твёрдого электролита (SEI). Ко второму циклу кулоновская эффективность возрастает до 92.7%, а к десятому циклу достигает 99.9% при разрядной ёмкости  $1165 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что свидетельствует о стабилизации процесса и высокой эффективности обратимых реакций конверсионного типа. Эти значения заметно превосходят теоретическую ёмкость графита ( $372 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ) и сопоставимы с лучшими литературными данными для анодов на основе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и композитов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /углерод.



**Рисунок 6** - (а) Профили зависимости напряжения заряд-разряд; (б) циклические вольтамперограммы образца; (в) зависимость удельной ёмкости от числа циклов; (г) зависимость удельной ёмкости от числа циклов

Циклическая вольтамперограмма (рисунок 6 б), демонстрирует три катодных пика в первом цикле. Пик при 1.6 В соответствует интеркаляции  $\text{Li}^+$  в структуру  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , пик при 1.0 В - образованию промежуточных соединений типа  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ), а резкий пик при  $\sim 0.6$  В отвечает за восстановление  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^0$  и образование SEI. В анодной области присутствуют пики при 1.7 и 1.8 В, соответствующие обратному окислению  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Во втором и третьем циклах пик при 0.6 В смещается к  $\sim 0.8$  В и уменьшается по амплитуде, а пики при 1.6 и 1.0 В исчезают, что связывают с аморфизацией оксидной фазы и изменением пути литирования.

Зависимость разрядной ёмкости от числа циклов при плотности тока  $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  показывает, что ёмкость для СМС связующего потери составляют

около 20%. На 50-м цикле обратимая ёмкость анода на основе СМС достигает  $663 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что подтверждает высокую циклическую стабильность и согласуется с современными работами по оксидам железа с водорастворимыми связующими.

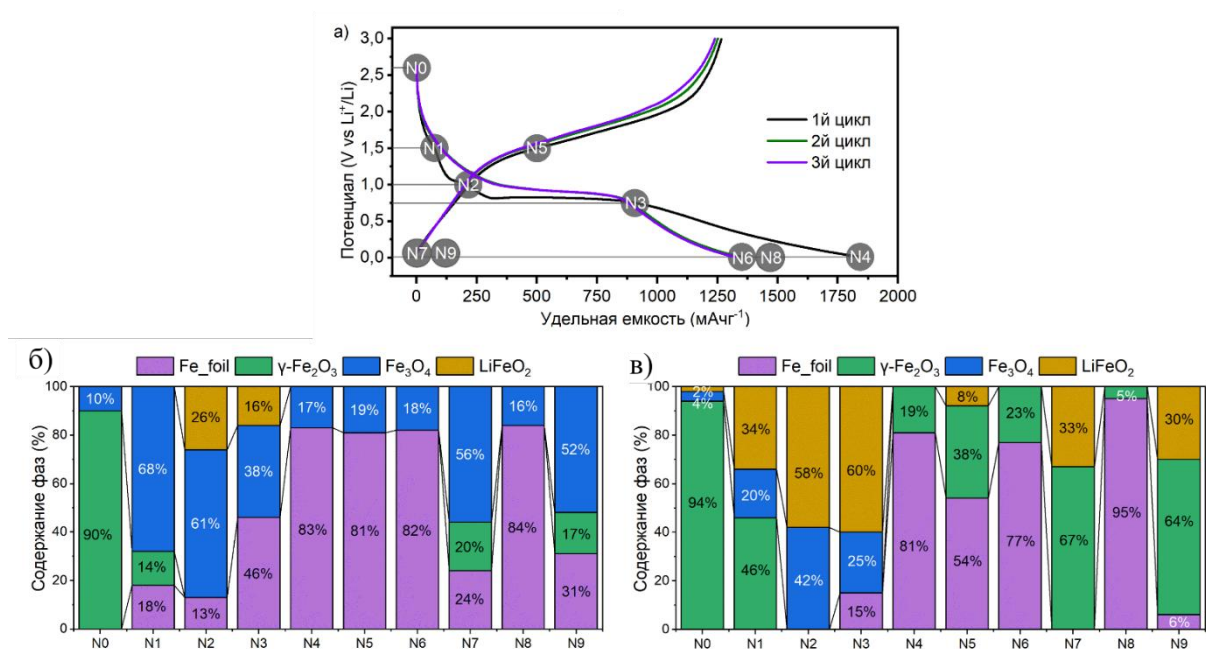
Для выявления зависимости между электрохимическими свойствами и изменениями, происходящими в локальной атомной структуре анодного материала, были проведены *operando* исследования методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) за К-краем Fe, включающие XANES и EXAFS области. Состояния материала в процессе заряд-разрядных циклов обозначены названиями S0 - S9 и привязаны к индивидуальным точкам на кривых напряжения (рисунок 7 а).

Точка S0 характеризуется собранной ячейкой. Анализ спектров рентгеновского поглощения методом линейной комбинации (LCF) для S0 с использованием эталонных соединений (Fe,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LiFeO}_2$ ) демонстрирует, что анодный материал можно описать как смесь  $\sim 90\%$   $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\sim 10\%$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что практически совпадает со спектром исходных наночастиц.

На первом цикле заряда (литирование) плато при 1.5 В (S1) сопровождается смещением основного XANES-пика, что свидетельствует о начале изменения степени окисления железа. LCF-анализ указывает на появление смешанной валентности  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  и формирование небольшой доли фазы  $\text{LiFeO}_2$ , что интерпретируется как начальная стадия интеркаляции  $\text{Li}^+$  в оксидную матрицу. При потенциале 1.0 В (S2) растёт доля литий-железного оксида и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что отражает прогрессирующее восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и развитие конверсионной реакции.

На основном плато при 0.75 В (S3) доля металлического железа резко увеличивается: по XANES-LCF около половины атомов Fe находятся в состоянии  $\text{Fe}^0$ . В полностью заряженном состоянии (S4) содержание металлического Fe превышает 80%, а оставшаяся часть железа присутствует в виде шпинельной фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . EXAFS-анализ  $k^2\chi(k)$  подтверждает такие изменения, указывая на формирование кластеров  $\text{Fe}^0$  в матрице оксида.

При последующем разряде (S5) наблюдаются лишь незначительные изменения по сравнению с S4: доля металлического железа остаётся немного выше 80%, что соответствует частичному обратному окислению и структурной релаксации. Однако уже ко второму циклу разряда (S7) XANES и EXAFS данные показывают заметное уменьшение содержания  $Fe^0$ : до ~24% по XANES LCF и до ~1% по EXAFS анализу. После третьего разрядного цикла (S9) XANES оценивает долю металлического железа примерно в 24–30%, тогда как EXAFS данные указывают на значительно меньшую концентрацию (~6% и ниже), что свидетельствует об укрупнении и/или частичном «укрытии» металлических кластеров в оксидной матрице.



**Рисунок 7** - а) Состояния образцов для *operando* измерений XAS на кривых заряд-разрядного напряжения; фазовый состав на каждой стадии оценён на основании данных XANES (б) и EXAFS (в) LCF

Таким образом, *operando* XAS исследования демонстрируют, что в процессе циклирования  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> претерпевает обратимые конверсионные превращения с образованием и растворением металлических кластеров Fe<sup>0</sup> и шпинельных фаз типа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/LiFeO<sub>2</sub>. При этом сохраняется обратимость структурных изменений и

стабилизируется локальное окружение ионов железа, что коррелирует с высокой удельной ёмкостью и её устойчивостью при циклировании.

**В заключении** приведены **основные результаты и выводы** работы.

Настоящая работа была сосредоточена на изучении структурных характеристик магнитных наночастиц и соединений на их основе, а также исследовании их биомедицинских, каталитических и емкостных свойств. Методом рентгеновской спектроскопии поглощения определено количественное содержание фаз в синтезированных материалах.

1. Разработан и оптимизирован метод электрохимического синтеза суперпарамагнитных наночастиц оксида железа с использованием внешнего магнитного поля, подбора состава электролита и ультразвука, позволяющий получать частицы размером 8.6–13 нм с низкой коэрцитивной силой и высоким выходом (до 87%).

2. Предложен новый одностадийный электрохимический метод синтеза магнитного композита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ , обеспечивающий одновременное формирование наночастиц оксида железа и МОК; показано, что данный композит эффективно разлагает метиленовый синий за счёт сочетания фотокатализа и фентоноподобного процесса ( $k = 0.0408 \text{ мин}^{-1}$  при действии видимого света и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и может быть легко отделён магнитной сепарацией, что делает его перспективным для очистки сточных вод.

3. Установлены физико-химические закономерности формирования анизотропных частиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и родственных фаз при многостадийном синтезе; показано (с использованием синхротронной XAS и анализа линейной комбинации спектров), что при отжиге кобальт преимущественно занимает тетраэдрические позиции ( $\text{T}_d^{2+}$ ), а железо - октаэдрические ( $\text{O}_h^{2+}$ ), что определяет фазовый состав, магнитные характеристики и структуру частиц и может целенаправленно использоваться для задания магнитных свойств ферритов шпинельного типа.

4. Разработан микрофлюидный метод синтеза магнитных наночастиц оксида железа на основе 3D-печатных чипов с пористыми мембранами, обеспечивающий точный контроль гидродинамики, времени пребывания реагентов в реакционной

зоне и локальной кинетики нуклеации и позволяющий получать  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с узким распределением размеров, высокой монодисперсностью и воспроизводимостью свойств.

5. Показано, что синтезированные микрофлюидным методом наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  являются эффективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов: обеспечивают разрядную ёмкость 662 мА·ч/г после 50 циклов и 420 мА·ч/г при плотности тока 1000 мА/г, что превышает теоретическую ёмкость графита, а результаты *in situ/operando* XAS позволили проследить эволюцию фазового состава и локальной структуры железа и установить количественные связи между структурными преобразованиями и электрохимическим поведением.

6. Продемонстрировано, что синхротронные методы спектроскопии рентгеновского поглощения являются эффективным инструментом прямого определения локальной структуры, степени окисления и координации атомов металлов как на стадиях синтеза, так и в процессе работы магнитных наночастиц, что даёт возможность связывать структурные параметры с функциональными характеристиками и ускорять создание новых магнитных наноматериалов.

### **Основные публикации автора по теме диссертации:**

- A1. **Gritsai, M.** On the Electrochemical Synthesis of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Low Coercivity Using a Magnetic Field // **M. Gritsai**, A. Kuzharov, V. Roldugin, V. Butova, A. Soldatov, M. Soldatov // *Nanobiotechnology Reports*. – 2025. – Vol. 19. – P. 1044–1050. DOI: 10.1134/S2635167624602250
- A2. Kuzharov, A.A. One-step electrochemical synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@MIL-88a magnetic composite for heterogeneous Fenton-like catalysis // A.A. Kuzharov, **M.A. Gritsai**, V.V. Butova, M.A. Soldatov, V.A. Polyakov, P.A. Rud, Y.V. Rusalev, S.P. Kubrin, V.A. Roldugin, A.L. Trigub, A.V. Soldatov // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 23, Part A. – P. 34864–34876. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.10.114
- A3. Nikitin, A.A. Multifunctional Anisotropic Rod-Shaped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging and Magnetomechanical Therapy // A.A. Nikitin, V.A. Arkhipov, N.S. Chmelyuk, A.V. Ivanova, S.S. Vodopyanov, A.S. Garanina, M.A. Soldatov, **M.A. Gritsai**, V.M. Cherepanov, N.N. Barbotina, N.V. Sviridenkova, A.G. Savchenko, M.A. Abakumov // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – Vol. 6, № 15. – P. 14540–14551. DOI: 10.1021/acsanm.3c02690
- A4. **Gritsai, M.A.** In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Insight Chemical Composition Dynamics During Lithiation and Charge-Discharge Cycles in the Lithium-ion Battery Anode Material Based on Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Microfluidic Route // **M.A. Gritsai**, S.V. Chapek, A.V. Shikhovtseva, V.G. Kolmakov, E.Y. Evshchik, E.V. Beletskii, A.V. Soldatov, M.A. Soldatov // *Ceramics International*. – 2026. – (in press). DOI: 10.1016/j.ceramint.2026.02.012

### Список цитируемой литературы:

1. *Ali A., Zafar H., Zia M. et al.* // *Nanotechnol Sci Appl.* 2016. V. 9. №. P. 49. doi:10.2147/nsa.S99986.
2. *Xu P., Zeng G.M., Huang D.L. et al.* // *Science of The Total Environment.* 2012. V. 424. №. P. 1. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>.
3. *Mulens-Arias V., Rojas J.M., Barber D.F.* // *Front Immunol.* 2021. V. 12. №. P. 693709. doi:10.3389/fimmu.2021.693709.
4. *Ajinkya N., Yu X., Kaithal P. et al.* // *Materials.* 2020. V. 13. №. 20. P. 4644.
5. *Montiel Schneider M.G., Martín M.J., Otarola J. et al.* // *Pharmaceutics.* 2022. V. 14. №. 1. P. 204.
6. *Li M., Kuang S., Kang Y. et al.* // *Science of The Total Environment.* 2022. V. 819. №. P. 153157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153157>.
7. *Nowak-Jary J., Machnicka B.* // *Journal of Nanobiotechnology.* 2022. V. 20. №. 1. P. 305. doi:10.1186/s12951-022-01510-w.
8. *Jabbar K.Q., Barzinjy A.A., Hamad S.M.* // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* 2022. V. 17. №. P. 100661. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100661>.