

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Грица Максим Александровича «Микрофлюидный синтез и синхротронные исследования наноразмерных магнитных композитов»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

Актуальность. Диссертационная работа Грица Максима Александровича посвящена актуальной проблеме современного материаловедения – установлению фундаментальных взаимосвязей между методами синтеза, локальной атомной структурой и функциональными свойствами наноразмерных магнитных композитов на основе оксидов железа и кобальта, перспективными для биомедицинских приложений (магнитно-резонансная томография, адресная доставка лекарств, магнитная гипертермия), гетерогенного катализа (Фентон-подобные процессы очистки воды) и электрохимической энергетики (анодные материалы литий-ионных аккумуляторов). Работа объединяет электрохимические и микрофлюидные подходы к синтезу с применением синхротронных методов рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES/EXAFS) в режимах *in situ* и *in operando* для диагностики структурных превращений непосредственно в процессе синтеза и функционирования материалов. Таким образом, данное исследование посвящено работе над актуальной и практически важной задачей, находящейся на стыке нанотехнологий, физики конденсированного состояния и электрохимии.

Структура и содержание диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания методов синтеза и экспериментальных установок, четырёх экспериментальных глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы (213 наименований).

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировку цели и задач, научную новизну, практическую значимость, методологию, положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации и личном вкладе автора.

Обзор литературы представляет собой систематизированный анализ современных методов получения наноразмерных магнитных композитов на основе оксидов железа, включая соосаждение, золь-гель-метод, гидротермальный синтез, электрохимические и микрофлюидные подходы. Особое внимание уделено применению синхротронных методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES/EXAFS) для диагностики локальной атомной структуры,

степени окисления и координационного окружения катионов в магнитных наночастицах. Проведённый анализ убедительно показывает наличие пробела – отсутствие систематических исследований, сочетающих современные методы синтеза с *in situ/operando* синхротронной диагностикой, что определяет целеполагание работы. В этой же части представлено описание методов синтеза и экспериментальных установок, используемых в работе.

Первая экспериментальная глава содержит результаты систематического исследования влияния параметров электрохимического синтеза на структурные и магнитные свойства наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Автором изучено пять конфигураций синтеза, различающихся составом электролита, расстоянием между электродами, наличием внешнего магнитного поля и ультразвуковой обработки. С использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда установлено, что все полученные материалы кристаллизуются в кубической структуре шпинели ($Fd\text{-}3m$) со средним размером кристаллитов 6-15 нм. Показано, что синтез в присутствии внешнего магнитного поля (образец S4) позволяет получить частицы с минимальной коэрцитивной силой 6 Э, намагниченностью насыщения $53 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ и наименьшим средним размером ~ 13 нм. Данные XANES подтвердили, что степень окисления железа во всех образцах соответствует Fe^{3+} , а форма спектра наиболее близка к эталонному $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Во второй экспериментальной главе диссертантом предложен оригинальный одностадийный электрохимический метод получения магнитного композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$. Электрохимическое растворение железного анода в присутствии фумаровой кислоты приводит к параллельному формированию наночастиц оксида железа и кристаллов металл-органического каркаса MIL-88a. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что композит состоит из ромбовидных кристаллов MIL-88a (100-350 нм), на поверхности которых закреплены наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3-10 нм). Данные рентгеновской дифракции, FTIR-спектроскопии и термогравиметрического анализа согласованно свидетельствуют о присутствии обеих фаз. Количественный анализ методом LCF XANES показал, что около 10 мас.% материала составляет магнитная фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а остальное – каркас MIL-88a. Продемонстрирована эффективность композита в фото-Фентон-подобном разложении метиленового синего: константа скорости $0,0408 \text{ мин}^{-1}$ при совместном действии H_2O_2 и видимого света.

Третья экспериментальная глава посвящена исследованию механизмов фазовых превращений при формировании стержнеобразных наночастиц CoFe_2O_4 . Синтез включает три последовательные стадии: гидролиз FeCl_3 в присутствии CoCl_2 с образованием наностержней $\beta\text{-FeOOH}$, адсорбировавших ионы Co^{2+} ; осаждение оболочки $\text{Co}(\text{OH})_2$ добавлением NaOH ; и заключительный отжиг при

500 °C. Ключевая роль в этой главе отведена синхротронной диагностике: методом LCF XANES на К-краях Fe и Co количественно охарактеризовано изменение координационного состояния и степени окисления атомов металлов на каждом этапе. Для конечного образца CF@NaOH/ann установлено, что ~89% атомов Fe находится в фазе γ -Fe₂O₃, а ~74% Co – в фазе CoFe₂O₄, причём Fe занимает преимущественно октаэдрические позиции (Oh, Fe³⁺), тогда как Co – тетраэдрические (Td, Co²⁺). Полученные данные формируют детальную картину эволюции структуры шпинели в процессе многостадийного синтеза.

Четвёртая экспериментальная глава представляет разработанный автором микрофлюидный подход к синтезу наночастиц оксида железа. Ключевой инновацией является использование 3D-печатных микрофлюидных чипов, изготовленных методом DLP-фотополимеризации, с интегрированными пористыми мембранными фильтрами. Капли гидроксида аммония, проникающие через поры мембраны в поток прекурсоров железа, создают локализованные реакционные зоны, что обеспечивает контролируемую нуклеацию и узкое распределение частиц по размерам. Проведено систематическое сравнение пяти мембранных материалов; оптимальные результаты (выход ~98%, размер частиц 6-7 нм) получены для полиэфирсульфоновой мембраны. Изготовленные на основе синтезированных наночастиц аноды литий-ионных аккумуляторов показали высокую начальную ёмкость (1266 мА·ч·г⁻¹) и стабильность при циклировании (662 мА·ч·г⁻¹ после 50 циклов при 100 мА·г⁻¹). Центральным результатом главы является применение метода *operando* XANES/EXAFS с LCF-анализом, позволившее *in situ* отследить конверсионные превращения с образованием металлического Fe⁰, промежуточных фаз Fe₃O₄/LiFeO₂ и подтвердить обратимость структурных изменений при циклировании.

Заключение содержит обобщающие выводы, полностью соответствующие поставленным задачам.

Таким образом, диссертация представляет собой логически завершённое и внутренне непротиворечивое исследование, посвящённое определённому типу магнитных наноматериалов и методам их получения, объединённое общей методологией, основанной на сочетании управляемого синтеза и синхротронной диагностики

Научная новизна работы. В диссертации получен ряд новых результатов, среди которых особо выделяю:

– впервые экспериментально показано, что наложение внешнего магнитного поля в процессе электрохимического синтеза γ -Fe₂O₃ позволяет направленно управлять размером наночастиц, коэрцитивной силой и выходом продукта, что создаёт основу для инженерного контроля свойств магнитных наноматериалов;

– предложен и реализован одностадийный электрохимический синтез композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$, принципиально отличающийся от известных многостадийных методов и исключающий использование токсичных растворителей;

– методом LCF XANES на двух краях поглощения (Fe и Co) впервые получены количественные данные о распределении катионов по кристаллографическим позициям на каждой стадии формирования CoFe_2O_4 , что углубляет понимание механизма фазового перехода «акаганит $\rightarrow$ шпинель»;

– разработан микрофлюидный синтез с применением 3D-печатных чипов и мембран, и впервые проведено комплексное *in operando* XAS-исследование эволюции фазового состава анодного материала $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в процессе электрохимического циклирования.

Описанные выше наиболее важные результаты определяют **научную новизну данной диссертационной работы.**

Достоверность и практическая значимость диссертационного исследования обеспечиваются использованием широкого спектра современных экспериментальных методов: рентгеновской дифракции с уточнением по Ритвельду, рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES/EXAFS) с анализом LCF в программном пакете Demeter (Athena), просвечивающей электронной микроскопии с элементным картированием (EDS), ИК-Фурье-спектроскопии (ATR-FTIR), термогравиметрического анализа и ДСК, метода БЭТ, вибрационной магнитометрии, циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования. Измерения XAS выполнены на станции СТМ НИЦ «Курчатовский институт». Достоверность подтверждена публикацией результатов в четырёх статьях в высокорейтинговых международных журналах (квартили Q1-Q4 по Scopus/WoS) и апробацией на пяти международных и всероссийских конференциях.

Практическая значимость работы заключается в создании инструментария для рационального синтеза магнитных наноматериалов с заданными свойствами. Микрофлюидная платформа на основе 3D-печатных чипов с мембранами обеспечивает высокую воспроизводимость и масштабируемость процесса. Полученный композит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@MIL-88a}$ перспективен для фотокаталитической очистки воды, а анодный материал на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ демонстрирует ёмкостные характеристики, существенно превышающие теоретическую ёмкость графита ($372 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). Отработанная методика *in operando* XAS-диагностики может быть применена в дальнейшем для широкого круга электродных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту, сформулированы чётко и лаконично, полностью отражают ключевые результаты работы и логически вытекают из представленного материала. Все четыре защищаемых положения в полной мере подкреплены экспериментальными доказательствами.

При прочтении диссертации возникло несколько **замечаний**.

1. В первой экспериментальной главе (стр. 41) в качестве базового состава электролита выбрана смесь $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ в соотношении 50/50, однако физико-химическое обоснование роли этанола в процессе синтеза представлено недостаточно развёрнуто. Следовало бы более детально обсудить, как изменение доли этанола влияет на диэлектрическую проницаемость среды, растворимость кислорода, адсорбцию на поверхности электродов и, как следствие, на кинетику окисления и нуклеацию оксидной фазы.

2. Во второй экспериментальной главе (стр. 58), на рисунке 6.4 следовало бы обозначить цифрами наблюдаемые максимумы полос поглощения в ИК-спектрах, что в значительной степени улучшило бы восприятие рисунка.

3. В третьей экспериментальной главе (стр. 77–83) для анализа распределения катионов Fe и Co по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям в структуре CoFe_2O_4 используется метод LCF XANES. Хотя полученные результаты хорошо согласуются с ожидаемой структурой инверсной шпинели, привлечение дополнительного метода мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe могло бы обеспечить независимую верификацию распределения катионов железа по позициям и повысить надёжность количественных оценок, особенно с учётом близости спектральных характеристик фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

4. В разделе 8.6 четвёртой экспериментальной главы (стр. 94–99) показано, что замена связующего ПВДФ на СМС приводит к заметному улучшению циклической стабильности анода (потеря ёмкости 20% против 35% к 20-му циклу). Однако физико-химический механизм положительного влияния СМС остался нераскрытым. Более детальное обсуждение этого вопроса с привлечением литературных данных усилило бы электрохимическую часть работы. Кроме того, хотелось бы уточнить у соискателя, почему при приготовлении анодов использовалась столь низкая массовая доля активного материала (всего 60 вес.%), тогда как в аналогичных работах обычно применяют 80–90 вес.%.

5. В работе встречаются периодические неточности. Например, фраза «Хотя спектры композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ в целом схожи со спектрами $\mu\text{MIL-88a}$...» не совсем корректна, поскольку речь идёт о сравнении одиночных спектров каждого образца. Кроме того, соискатель на протяжении всего текста диссертации использует выражение «XANES-спектры за К-краем поглощения железа», тогда как общепринятым является «XANES-спектры К-края железа». На рисунках 8.3 и

8.6 вместо ПТФЭ ошибочно указано ПТВЭ. В разных главах используются различные единицы измерения намагниченности: в главе 1 – $A \cdot m^2/kg$, в главах 2 и 4 – $эмг/г$. Для удобства сопоставления результатов следовало бы привести все данные в единой системе единиц.

В заключении следует отметить, что сделанные замечания имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью.

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием считать, что представленная к защите диссертационная работа Грица М. А. выполнена на высоком научном уровне и полностью отвечает критериям раздела 2 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный Федеральный Университет», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель Грицай Максим Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

Согласен на обработку моих персональных данных.

11.08.2026 г.

Корусенко Петр Михайлович,
кандидат физико-математических наук
(специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния),

доцент,

старший научный сотрудник,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»,

кафедра химии твердого тела Института Химии

официальный оппонент

(Адрес: 198504, Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский проспект, д. 26,

контактный телефон: +7 (911) 783-42-20,

e-mail: korusenko_petr@mail.ru)

Подпись Корусенко П.М. удостоверяю:

