

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Грицай Максима 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)

Диссертационная работа Грицай Максима Александровича посвящена разработке и оптимизации методов синтеза наноразмерных магнитных композитов на основе оксидов железа. Используются электрохимический и микрофлюидный методы синтеза. Полученные материалы систематически и всесторонне исследованы методами рентгеновской спектроскопии поглощения, рентгеновского флуоресцентного анализа, рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, просвечивающей электронной спектроскопии, магнитными измерениями. Это позволило выбрать оптимальные условия синтеза и установить влияние на результаты синтеза дополнительных факторов, таких как внешнее магнитное поле и ультразвук. Установлена взаимосвязь локальной атомной структуры и морфологии оксидных наночастиц с их магнитными свойствами при их формировании различными физико-химическими методами.

Таким образом, можно утверждать, что проведенное исследование является **актуальным** и посвящено решению **практически важной задачи** формирования научных основ управляемого синтеза функциональных магнитных наноматериалов для применения в различных областях жизнедеятельности, например, в гетерогенном катализе, магнитно-резонансной томографии, биомедицине, литий-ионной энергетике.

Диссертационная состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка публикаций автора и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, положения, выносимые на защиту, и обоснована практическая значимость работы.

В первой главе представлены результаты оптимизации электрохимического синтеза суперпарамагнитных наночастиц оксида железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Автором проведено систематическое варьирование параметров синтеза: состава водно-спиртового электролита (от 100% H_2O до 50/50 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$), расстояния между электродами (6 см и 2 см), воздействия внешнего магнитного поля и ультразвуковой обработки. Комплексом взаимодополняющих методов (рентгеновская дифракция с полнопрофильным анализом по Ритвельду, XANES-спектроскопия на К-крае Fe, просвечивающая электронная микроскопия, вибрационная магнитометрия) показано, что включение внешнего магнитного поля в процесс синтеза является ключевым фактором, приводящим к формированию наночастиц со средним размером около 13 нм, наиболее узким распределением по размерам, коэрцитивной силой 6 Э и повышенным выходом твёрдой фазы. Установлено, что все синтезированные образцы кристаллизуются в структуре шпинели (пространственная группа $\text{Fd-}3\text{m}$) и соответствуют фазе маггемита со степенью окисления Fe^{3+} , что подтверждено сравнением экспериментальных XANES-спектров с эталонными спектрами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

Во второй главе представлен разработанный автором принципиально новый одностадийный электрохимический метод синтеза магнитного композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$, осуществляемый при комнатной температуре в водно-спиртовой среде без использования токсичных органических растворителей. Предложен и экспериментально обоснован механизм параллельного формирования наночастиц оксида железа и металл-органического каркаса MIL-88a в электрохимической ячейке. Методами ПЭМ, РФА, FTIR, ТГА/ДСК и низкотемпературной адсорбции азота детально охарактеризованы структура и морфология композита: кристаллы

MIL-88a имеют ромбовидную форму с характерными размерами 100-350 нм, на поверхности которых закреплены магнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 3-10 нм. Методом линейной комбинации спектров XANES (LCF) количественно установлено, что более 80 ат.% атомов железа в композите принадлежат фазе MIL-88a, тогда как около 10 мас.% составляет фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Важным практическим результатом является демонстрация фото-Фентон-подобной каталитической активности композита в разложении метиленового синего: константа скорости реакции составляет $0,0408 \text{ мин}^{-1}$, полное обесцвечивание достигается за 60 минут; при этом композит сохраняет способность к магнитной сепарации.

Третья глава посвящена исследованию многостадийного синтеза стержнеобразных магнитных наночастиц CoFe_2O_4 , включающего стадии контролируемого гидролиза хлоридов Fe^{3+} и Co^{2+} , щелочной обработки для формирования оболочки $\text{Co}(\text{OH})_2$ и заключительного термического отжига при 500°C . Методами ПЭМ, РФА и EDS прослежена эволюция морфологии и фазового состава на каждом этапе: от наностержней $\beta\text{-FeOOH}$ (акаганит, длина $\sim 130 \text{ нм}$) через формирование структуры «ядро-оболочка» (CF@NaOH) до конечного пористого материала с сохранением стержнеобразной морфологии. Ключевым методическим достижением главы является применение линейной комбинации спектров XANES на К-краях Fe и Co для количественного анализа распределения катионов по координационным позициям на каждом этапе синтеза. Показано, что в конечном материале CF@NaOH/ann атомы железа находятся преимущественно в октаэдрической координации $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ ($\sim 62\%$), а атомы кобальта — в тетраэдрической координации $\text{Co}^{2+}(\text{Td})$ ($\sim 74\%$ фазы CoFe_2O_4), что определяет формирование структуры инверсной шпинели и наблюдаемые магнитные характеристики.

В четвёртой главе разработан и реализован микрофлюидный подход к синтезу наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с применением 3D-печатных чипов, изготовленных

методом цифровой светодиодной проекции (DLP), и пористых мембранных фильтров. Исследовано влияние материала мембраны (ПТФЭ, ПЭС, нейлон, ПВДФ, ПВДФ-ГФоб) на выход реакции, морфологию и фазовый состав наночастиц. Установлено, что оптимальной является мембрана из полиэфирсульфона (ПЭС), обеспечивающая выход ~98% и получение частиц размером 6-7 нм с узким распределением. На основе синтезированных наночастиц изготовлены аноды для литий-ионных аккумуляторов. Достигнуты высокие электрохимические показатели: разрядная ёмкость первого цикла $1266 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и $662 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ на 50-м цикле (СМС-связующее, $100 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$). Особо следует выделить применение метода *operando* XANES/EXAFS с анализом LCF, позволившее напрямую отследить эволюцию фазового состава анода в процессе литирования и циклирования: образование металлических кластеров Fe^0 (до ~80% в заряженном состоянии), формирование промежуточных фаз Fe_3O_4 и LiFeO_2 , а также сохранение обратимости структурных изменений.

Научная новизна работы заключается в развитии физико-математических представлений о связи условий синтеза магнитных наноматериалов на основе оксидов железа с их структурно-фазовым состоянием, магнитными и функциональными характеристиками. Впервые реализован и систематически исследован электрохимический метод получения суперпарамагнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во внешнем магнитном поле, количественно показано его влияние на размер частиц, коэрцитивную силу и выход продукта. Разработан оригинальный одностадийный электрохимический подход к синтезу композита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$, для которого установлена количественная связь между локальными координационными параметрами Fe (по данным XANES/EXAFS) и каталитической активностью в реакции Фентон-подобного разложения. Впервые методом LCF XANES на К-краях Fe и Co детально прослежена эволюция координационного состояния и степени окисления катионов на всех стадиях формирования

стержнеобразных наночастиц CoFe_2O_4 . Предложен новый микрофлюидный метод синтеза с использованием 3D-печатных чипов и пористых мембран, и впервые проведено систематическое *operando* XAS-исследование структурных превращений в анодном материале на основе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при электрохимическом циклировании.

Достоверность и практическая значимость диссертационного исследования подтверждаются применением широкого комплекса современных взаимодополняющих методов диагностики материалов: рентгеновской дифракции с полнопрофильным анализом по Ритвельду, рентгеновской спектроскопии поглощения, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, низкотемпературной адсорбции азота, вибрационной магнитометрии, а также электрохимических методов. Экспериментальные данные получены с использованием аттестованного оборудования, включая синхротронный источник НИЦ «Курчатовский институт». Результаты диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (включая *Ceramics International*, *ACS Applied Nano Materials*), что подтверждает их достоверность и признание научным сообществом.

Практическая значимость подтверждается также созданием нового микрофлюидного подхода к синтезу магнитных наночастиц на основе 3D-печатных чипов, обеспечивающего высокую воспроизводимость и возможность масштабирования. Разработанный композит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88a}$ продемонстрировал эффективность в качестве катализатора для очистки воды от органических загрязнителей. Синтезированные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показали перспективные характеристики в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов, а

методика operando XAS открывает возможность рационального дизайна электродных материалов.

К работе, однако, можно сформулировать несколько **замечаний**.

1. Поясняя формулу (4.1) для нормированной EXAFS

$$\chi(k) = \mu(E) - \mu_0(E) / \Delta\mu_0(E)$$

автор утверждает, что $\Delta\mu_0(E)$ в знаменателе – это «величина интенсивности поглощения на крае». Что ж, тогда им предложен нетрадиционный способ нормировки. Отметим, что в этом случае $\Delta\mu_0$ это константа, и её зависимости от энергии быть не должно. Так как все-таки нормировалась EXAFS?

2. Далее, поясняя, какую информацию можно получать из EXAFS, автор пишет:

Осцилляции $\chi(k)$ в k -пространстве содержат информацию о:

- Расстояниях до соседних атомов (R): каждой координационной сфере соответствует пик на определённом R (Å).
- Координационном числе (N): амплитуда пика пропорциональна количеству соседних атомов.
- Среднеквадратичном отклонении (σ^2): ширина пика отражает динамический и статический беспорядок.

О каком «пике» идет речь? Видимо, о пике модуля фурье-образа нормированной EXAFS? Об этом следовало недвусмысленно сказать.

3. На стр. 27 читаем:

В программе Athena (пакет Demeter) используется алгоритм:

$$\text{Minimize: } S = \sum [\mu \exp(E_j) - \sum a_i \mu_i(E_j)]$$

То, что приведено в этой формуле – это отнюдь не алгоритм, а только постановка задачи оптимизации.

4. Стр. 28

В формуле (4.5) фигурирует среднее значение спектра, зависящее от номера точки спектра $S_{\text{mean}}(j)$, а далее, в формуле (4.7), это среднее значение уже не зависит от

номера точки. Читатель в недоумении. Надо дать недвусмысленное определение этой величины.

4. На стр.31 написано:

Проверка надежности (в EXAFS/XAFS анализе — это устойчивость результатов подгонки (параметров структуры) к изменениям в выборе диапазонов данных, весовых факторов, начальных приближений или алгоритмов обработки)

Читателю не ясно, что такое весовые факторы. И начальные приближения – чего именно?

5. Имеется замечание общего характера, касающееся представления спектров исследуемого образца в виде линейной комбинации спектров входящих в образец фаз:

При использовании этой процедуры предполагается, что спектры чистых фаз и их спектры в образце идентичны. Это в принципе может оказаться не так. Однако, следует признать, что «все физики делают это».

Следует отметить, что сделанные замечания касаются, в основном, терминологии и стиля изложения, и они не затрагивают основных выводов диссертации, которая представляется законченным исследованием, выполненном на высоком уровне.

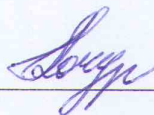
Заключение

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием считать, что представленная к защите диссертационная работа Грицай 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.

7.08.2026 г.



Кочур Андрей Григорьевич,

доктор физико-математических наук

(специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния), профессор,

заведующий кафедрой «Физика»,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Ростовский государственный университет путей сообщения»,

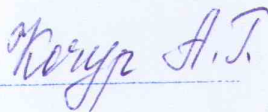
официальный оппонент

(Адрес: Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного

Ополчения, д. 2,

тел.: +7 (863) 272-64-20, e-mail: agk@rgups.ru)

Подпись



УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник управления делами
ФГБОУ ВО РГУПС

«07»

08



Т.М. Канина