

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Анохина Евгения Олеговича на тему: «Синтез и исследование композитных наночастиц на основе гексаферрита стронция» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Представленная диссертационная работа посвящена разработке методов синтеза композитных наночастиц на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция. Благодаря низкой стоимости и хорошо развитой технологии производства гексаферриты и материалы на их основе составляют подавляющую долю от общего количества производимых в мире постоянных магнитов. В качестве объектов исследования были выбраны коллоидные однодоменные наночастицы гексаферрита стронция, покрытые оболочкой из диоксида кремния, а также обменно-связанных нанокompозитов со шпинельными оксидами CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 . Помимо очевидной фундаментальной составляющей, данная работа актуальна с точки зрения практического использования материалов на основе рассматриваемых соединений. В частности, наночастицы гексаферрита с биосовместимой оболочкой SiO_2 , могут быть использованы в качестве магнитоактивного агента для магнитомеханической терапии или в качестве платформы для создания радиофармпрепаратов. В случае же сэндвичевых эпитаксиальных композитов появляется возможность комбинирования магнитных свойств ядер гексаферритов с оптическими, сегнетоэлектрическими, каталитическими и другими функциональными свойствами внешних слоев из шпинельных матриц.

Новизну данной работы составляет системный и методологически продуманный подход к синтезу и характеристике рассматриваемых соединений. Впервые установлены и детально описаны условия формирования разных по размеру и морфологии наночастиц гексаферрита стронция и некоторых алюминий-замещенных его составов из боратных стекол. Разработаны подходы к целенаправленному синтезу пластинчатых частиц гексаферрита, покрытых обменно-связанными шпинельными оксидами. Выявлены фундаментальные

закономерности влияния условий синтеза и состава прекурсоров на микромагнитные характеристики получаемых нанокompозитов.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов, заключения и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (173 источника). Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 81 рисунок и 19 таблиц.

В обзоре литературы приводятся все необходимые сведения по строению (кристаллическая и магнитная структуры) и свойствам гексаферритов М-типа. Представлены известные на сегодняшний день данные о получении на основе гексаферритов стабильных коллоидных растворов. Обсуждаются физико-химические факторы, способствующие стабилизации коллоидов из магнитных частиц. Подробно рассмотрены процессы кристаллизации частиц гексаферрита стронция в разных по составу боратных стеклах. Рассмотрены способы модификации наночастиц гексаферрита диамагнитными покрытиями, включая диоксид кремния, а также магнитномягкими материалами на основе ферритов со структурой шпинели.

В экспериментальной части приведены необходимые данные по методам синтеза соединений, и исходным реактивам. В данной главе также подробно описаны физико-химические методы диагностики исследуемых соединений. Использованный набор методов диагностики позволил получить надежные и воспроизводимые экспериментальные результаты.

Обсуждение результатов разбито на четыре главы, в *первой* из которых описаны методы синтеза и исследование анизотропных частиц на основе гексаферрита из боратных стекол разного состава. *Вторая* глава посвящена синтезу изотропных частиц гексаферрита, покрытых слоем SiO_2 , а также выявлению факторов, способствующих стабилизации их коллоидных растворов. В *третьей* главе описано получение частиц Al-замещенных гексаферритов, изучение морфологии и магнитных характеристик магнитных жидкостей на их основе, описаны различные методы покрытия полученных частиц слоями SiO_2 (методы Штобера и гидролиза силикатов). В этой же главе рассмотрены основные направления практического применения покрытых частиц (магни-

томеханическая деструкция клеток, создание платформ для радиофармпрепаратов, магнитные гибридные полимерные пленки...). В *четвертой* главе рассматриваются получение, строение и магнитные характеристики композитных частиц: гексаферрит/феррит кобальта и гексаферрит/магнетит.

К наиболее значимым экспериментальным результатам диссертационной работы Е.О. Анохина можно отнести следующие.

1. Разработка и оптимизация методики синтеза наночастиц гексаферрита стронция и его замещенных составов с контролируемым размером и морфологией путем кристаллизации в боратных стеклах. Найдены условия выделения из полученных стекол коллоидных частиц с различной степенью анизотропии.

2. Разработан метод покрытия коллоидных частиц гексаферрита тонким слоем аморфного SiO_2 , что позволило расширить область устойчивости коллоидных растворов таких частиц вплоть до нейтральной среды. Продемонстрирована перспектива использования полученных устойчивых к необратимой агрегации коллоидных частиц в биомедицине.

3. Внесен существенный вклад в разработку методов синтеза магнитных нанокompозитов гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{MO}_{19}$ ($M = \text{Al}, \text{Cr}$) и шпинельных оксидов железа (CoFe_2O_4 и Fe_3O_4). Получены новые фундаментальные сведения об эпитаксиальной кристаллической структуре и магнитных характеристиках (M_S , M_R/M_S , H_C , $|BH|_{\max}$...) этих обменно-связанных композитов.

Проведенный анализ диссертационного исследования Е.О. Анохина показывает, что оно является важным вкладом в развитие химии твердого тела. Результаты работы прошли апробацию на 15 международных и всероссийских научных конференциях, опубликованы в 6 статьях в рецензируемых изданиях. Диссертация выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение ряда задач, имеющих значение для химии твердого тела. Новизна, обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и выводов не вызывает сомнений. Тем не менее, после прочтения диссертации возникает ряд замечаний и вопросов.

1. В литературном обзоре отсутствует критический обобщающий анализ методов синтеза наночастиц гексаферрита ([42-47, 52]) и его Al-замещенных составов ([48-50, 53]) кристаллизацией в боратных стеклах, методов покрытия частиц оболочкой SiO_2 ([74, 101, 102, 55]), а также обменно-связанных композитов гексаферрит/феррит кобальта ([79-83]), известных до начала выполнения данной диссертационной работы. Кроме того, диссертант неоднократно ссылается в литобзоре на собственные работы ([51, 54-56, 58, 75, 76, 84]), посвященные этим же вопросам. Все эти обстоятельства в существенной степени затрудняют понимание степени новизны, оригинальности и целей диссертационной работы.

2. В процессе обсуждения результатов работы диссертант оперирует определенным набором параметров (M_S , M_R/M_S , H_C , $|BH|_{\max}$), значения которых характеризуют качество получаемых магнитных соединений. Однако, в литературном обзоре не приводится хотя бы краткое описание зависимости этих параметров от состава, морфологии и кристаллохимических особенностей данного класса магнитных материалов. Помимо этого, часто диссертант сравнивает свои результаты с предсказаниями популярной, но довольно грубой моделью Стонера-Вольфарта, о которой также нет никакой информации (приближения, ограничения, область применения и т.п.) в литературном обзоре. Хотя бы краткое обсуждение обозначенных выше вопросов не только бы подчеркнуло высокую квалификацию диссертанта, но и в существенной степени облегчило восприятие и оценку достоверности выводов данной работы.

3. Для синтеза коллоидных частиц гексаферрита использовались боратные стекла разных составов (66HF, 12SHF, NAL, Cr4). Однако, в тексте диссертации не объясняется, почему были выбраны именно эти составы? При обсуждении результатов нет обобщающего вывода, как состав используемого стекла влияет на размер, морфологию и магнитные характеристики получаемых частиц? Почему на последующих этапах выполнения работы (покрытие частиц оболочкой из SiO_2 , синтез обменно-связанных композитов) были выбраны частицы гексаферрита, полученные из стеклокерамики того или иного состава?

4. Известно, что мелкие частицы обладают высокой дефектностью, которая возрастает при уменьшении размера частиц. В какой степени дефектность шпинельных оксидов (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4), входящих в состав композитных наночастиц, может влиять на их магнитные характеристики? При этом, если в случае фазы $\text{Fe}_3\text{O}_{4\pm\delta}$ речь идет о кислородной нестехиометрии (δ), то для феррита CoFe_2O_4 дефектность может сказываться на степени обращенности ($[\text{Co}^{2+}]_{\text{Oh}} \leftrightarrow (\text{Co}^{2+})_{\text{Td}}$) данной шпинели.

5. Для полученных в работе композитных частиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ значение максимального магнитного произведения (вблизи комнатной температуры, см. рис. 3.47 Г) оказывается заметно меньше, чем $|BH|_{\text{max}}$ для частиц самого гексаферрита (NAL 700). В тоже время, в работе [82] для композитных частиц схожего состава значения $|BH|_{\text{max}}$ существенно превышают соответствующую величину для гексаферрита. Аналогичные расхождения с данными публикации [82] касаются значений M_R/M_S (см. рис. 3.47 В). В чем причина столь разных результатов? Есть ли независимая информация о том, являются ли тонкие слои феррита CoFe_2O_4 однодоменными или многодоменными?

6. В работе имеются опечатки и непонятные (расплывчатые) формулировки:

- (стр. 12) "... даже очень маленькие наночастицы гексаферрита обладают значительным собственным остаточным магнитным моментом". Что имеется в виду под "собственным остаточным моментом"?
- (стр. 12) "Подобные частицы обладали низкими магнитными свойствами...". Какие магнитные свойства могут считаться "низкими"?
- (стр. 13) "С повышением температуры синтеза повышаются магнитные свойства частиц ...".
- (стр. 21) "... на РФА появляются пик фазы со структурой ортоферрита стронция SrFeO_{3-y} ...". При такой записи формулы речь скорее идет о нестехиометрическом феррате стронция.
- (стр. 25). Опечатка ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
- (стр. 28). Опечатка (работs \rightarrow работы).

- (стр. 34) название параграфа 1.3.2 "*Модификация поверхности коллоидных частиц гексаферрита другими немагнитными покрытиями*". Под "другими" понимается (если я правильно понял...) отличными от SiO_2 . Но данный параграф снова начинается с описания покрытий частиц гексаферрита диоксидом кремния.
- (стр. 38) "... *размер магнитомягкой фазы должен соответствовать характерной длине обменных взаимодействий магнитотвердой фазы*". Что такое "длина обменных взаимодействий" и как ее измерить?
- (стр. 54) "*Исходя из пиков кристаллизации, наблюдающихся на ДТА (рис. 3.1), были выбраны температуры отжига 580, 610 и 640⁰С*". Необходимо было более детально объяснить, как выбирались именно эти значения температур (особенно, 580⁰ С ...).
- (стр. 56) "*Можно говорить о магнитомягком характере поведения частиц со значительным суперпарамагнитным вкладом*". Что такое "суперпарамагнитный вклад" и как его оценить?
- (стр. 60). Опечатка ($|BH_{\text{MAX}}| \rightarrow |BH|_{\text{max}}$).
- (стр. 74-75) "*Измеренные температуры Кюри (табл. 11) ...*". В тексте не приводится описание того, как определялись эти температуры.
- (стр. 91) "*Детальные спектры Al 2p и Fe 2p (рис. 3.30 Г и Д)*". Что подразумевается под "детальными спектрами"?
- (стр. 92). Опечатка (крения → кремния).
- (стр. 107) "... *агрегированного со всеми остальными частицами ...*". Непонятно, о каких остальных частицах идет речь?
- Опечатки в ссылках [47, 56, 57, 64, 85, 86].

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальностей 1.4.15 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о

присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель **Анохин Евгений Олегович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

ПРЕСНЯКОВ Игорь Александрович

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 10

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра радиохимии

Тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Подпись сотрудника химического факультета МГУ И.А. Преснякова удостоверяю: