

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию 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 твёрдого тела**

Диссертационная работа Анохина Евгения Олеговича посвящена вопросам синтеза магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция различной формы и размера, а также способам нанесения на них функциональных покрытий таких как диоксид кремния, ферриты со структурой шпинели и др. Кроме того, в работе детально изучается строение, фазовый и химический состав, основные магнитные и оптические характеристики таких композитных структур и материалов. Выбранное направление, безусловно, является актуальным, востребованным и, возможно, одним из наиболее конкурентных в современной мировой науке и технике. Ибо научный поиск материалов для постоянных магнитов не содержащих в своем составе редкоземельных металлов и даже незначительное улучшение их свойств имеет заметный экономический эффект.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке методов получения композитов на основе коллоидных частиц гексаферрита стронция и изучение взаимосвязи между их химическим составом, микроструктурой, магнитными и функциональными свойствами. Отмечу, что выбранная цель работы является весьма трудоёмкой, потребовавшей от соискателя проведения обширных и систематических исследований. В исследовании особое внимание уделено сравнению получаемых результатов с актуальным мировым уровнем. Примерно половина позиций в списке литературы опубликованы в 2019 году или позже.

Гексаферрит стронция и твёрдые растворы на его основе являются широко используемыми на практике магнитными материалами в силу выдающихся функциональных характеристик. Наряду с этим, он обладает

высокой химической и термической стабильностью, низкой токсичностью, относительной дешевизной и доступностью исходного сырья, а также устойчивостью свойств целевого материала к возможным примесям. Потенциальная практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов автора диссертации для магнитооптических и магнитомеханических применений. В частности, продемонстрировано, что полученные композитные структуры могут выступить в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов. Можно полагать, что полученные в работе стабильные коллоиды частиц гексаферрита стронция и композитных структур на его основе могут выступить в качестве «чернил» для струйной печати или иной аддитивной технологии для нанесения меток, элементов сенсоров или детекторов на различные подложки, в том числе и гибкие. Отдельно стоит выделить, что в работе разработана универсальная методика получения композитов типа сэндвича, которая весьма вероятно может быть расширена на другие типы соединений со шпинельной структурой и позволяет комбинировать магнитные свойства ядер с иными функциональными свойствами внешних слоёв.

Экспериментальные результаты работы и сделанные выводы, не вызывают никаких сомнений. Достоверность полученных результатов обеспечена за счет воспроизводимости синтеза, применения спектра классических и современных физико-химических методов исследования, таких как термический анализ, модифицированный для использования магнитных материалов, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, включая локальный рентгеноспектральный микроанализ и спектроскопию характеристических потерь энергии электронами, полнопрофильного анализа дифракционных данных, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, низкотемпературные измерения и пр., а также корректным и строгим использованием научно-обоснованных подходов и теорий для анализа результатов.

На мой взгляд, все основные научные результаты диссертации в полной мере изложены в 6 научных статьях в профильных рецензируемых научных журналах. Никаких пересечений с другими уже защитившимися аспирантами научной группы не обнаружено. Результаты работы были также представлены на 15 всероссийских и международных научных конференциях (временной охват 2016-2022 гг.). При этом отмечу, что общее количество публикаций соискателя по теме и объекту диссертации значительно выше. Личный вклад соискателя четко прописан в работе, вклад иных лиц отмечен там, где это необходимо.

Кандидатская диссертация состоит из краткого введения, критического обзора литературы, довольно подробной экспериментальной части, обширных результатов работы и их глубокого обсуждения (дискуссии), заключения, библиографии и благодарностей. Работа изложена одним томом объемом 149 страниц, содержит 81 рисунок, 19 таблиц и 173 ссылок на литературные источники.

Диссертационная работа и автореферат Анохина Евгения Олеговича написаны грамотным и ясным научным языком, не содержат опечаток и опечаток, изложение материала в целом плотное и лапидарное. Иллюстрации тщательно проработаны и отличаются чёткостью и ясностью. Автореферат соискателя в полной мере отражает содержание диссертации.

Основные научные положения, выносимые на защиту, являются оригинальными, имеют явную новизну, обоснованность и заключаются в следующем:

— Условия получения наночастиц гексаферрита стронция различной морфологии и магнитных свойств с помощью метода кристаллизации боратных стекол. Показано, что форма частиц изменяется от сильно анизотропных пластинок до практически изотропных зерен. Установлены условия образования коллоидов, на основе полученных наночастиц.

— Условия щелочного гидролиза тетраэтоксисилана для покрытия коллоидных частиц гексаферрита стронция диоксидом кремния. Определены оптимальные условия гидролиза, коллоидная стабильность, магнитные свойства и морфология модифицированных частиц.

— Оригинальная методика модификации поверхности коллоидных частиц гексаферрита стронция тонкими слоями диоксида кремния при помощи гидролиза силикат-ионов. Модификация поверхности позволила расширить диапазон стабильности коллоидов в нейтральную и щелочную области pH. Модифицированные частицы апробированы в магнитомеханической терапии и в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.

— Методика получения сэндвичевых композитных наноструктур на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция, покрытых слоями шпинельных ферритов (CoFe_2O_4 , Fe_3O_4), путем высокотемпературного разложения металлоорганических прекурсоров в высококипящих органических растворителях в инертной атмосфере. Показано, что внешние шпинельные слои растут эпитаксиально, а магнитные фазы в композите демонстрируют эффект обменной связи.

В качестве формальных замечаний и вопросов к данной работе можно отметить:

1. Несмотря на то, что список литературы оформлен довольно строго, аккуратно и единообразно, в ряде мест вместе с названием журналов (в сокращенной форме) почему-то присутствует и название издательства (в полной форме). Местами соискатель ссылается на русскоязычный источник (отечественные журналы УХН, ЖНХ и пр.), то почему дается ссылка на англоязычный переводной вариант. В нескольких местах используется ссылка на русскоязычный источник, где указан автор, название, год и место защиты, но без указания типа работы, например диссертация или ВКР и пр.

2. В тексте работы недостаточно подробно описан выбор составов боратных стекол, используемых для кристаллизации частиц гексаферрита. Например, как и почему был выбран сложный пятикомпонентный состав боратного стекла с добавками оксидов натрия и алюминия?

3. Каковы всё-таки возможности стеклокерамического метода синтеза для контроля размера коллоидных частиц гексаферрита? Или в коллоидное состояние всегда переходят примерно одинаковые частицы с учетом достаточно высокой ширины распределения по размерам?

4. Какие были ожидания по магнитным характеристикам от бимагнитных обменно-связанных композитов на основе гексаферрита стронция? Есть ли в литературе положительные примеры улучшения или изменения магнитных характеристик? Какие выводы можно сделать из полученного результата?

5. В разных частях работы использованы разные коллоидные частицы гексаферрита: в главах 3.1 и 3.2 – незамещённые частицы, в главах 3.3.x – замещённые алюминием, в главе 3.4 – замещённые хромом. С чем связано использование таких частиц? Какие преимущества даёт замещение на алюминий или хром?

6. В главе 3.4.4 изучены динамические магнитооптические свойства коллоидов пластинчатых частиц, связанные с их движением (вращением) во внешнем магнитном поле, и сделан вывод, что частицы меньшего диаметра позволяют получить более высокую частоту магнитооптического отклика. При этом на рисунке 3.22Г приведены данные только для двух образцов, хотя в работе были получены и более мелкие пластинчатые частицы (Таблицы 11 и 13). Почему они не добавлены к сравнению и какими динамическими свойствами они обладают?

7. Правильно ли понял оппонент, что полученные в работе наночастицы гексаферрита стронция покрытые SiO_2 не оказывали цитотоксического действия на живые клетки? А какая была бы ситуация если бы этого покрытия

не было? Является ли достаточной для практического применения магнитомеханическая деструкция в объеме около 11 % клеток измеренная в работе?

8. В представленных обобщающих графиках и зависимостях, например ключевых магнитных свойств от температуры отжига стекла и пр., совсем не ясна погрешность полученных результатов и воспроизводимость достигнутых величин от синтеза к синтезу. На взгляд оппонента, эти вопросы в их количественном изложении могли бы найти свое место в тесте диссертации.

Указанные замечания не являются принципиальными, не затрагивают сути и основных выводов, и не снижают общую положительную оценку от рецензируемой работы.

Диссертация «Синтез и исследование композитных наночастиц на основе гексаферрита стронция» полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: 1) разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2) установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 3) Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов, 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 требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Анохин Евгений Олегович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела.

Официальный оппонент,

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Курчатовского комплекса химических исследований (ИРЕА) Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Соколов Петр Сергеевич

12 ноября 2024 г.

Контактные данные:

Раб.тел.: +7(495)9637350; e-mail: sokolov-petr@yandex.ru, sokolov_ps@nrcki.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.21 – Химия твёрдого тела

Адрес места работы:

107076, г. Москва, ул. Богородский вал, д. 3, корп. 102.

Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Подпись сотрудника НИЦ «Курчатовский институт» Соколова П.С. заверяю

Главный Ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»

Борисов
Кирилл Евгеньевич

Адрес НИЦ «Курчатовский институт»:
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
e-mail: nrcki@nrcki.ru
<http://www.nrcki.ru>