



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Санкт-Петербургского
государственного университета

С.В. Микушев

«20»

апреля

2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
на диссертационную работу

Солодова Александра Николаевича

«Термолитическое получение наночастиц оксидов железа и полимерные магниточувствительные материалы на их основе»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертационная работа А.Н. Солодова посвящена разработке подхода к *in situ* изучению процессов формирования магнитных наночастиц в методе термолитиза с использованием протонной ЯМР-релаксации, изучению и выявлению основных влияющих на него факторов и получению на основе синтезированных наночастиц полимерных материалов с магнитооптическими свойствами.

Актуальность избранной темы

Магнитные наночастицы, свойства которых могут быть заданы путем изменения их параметров (таких как размер, форма, состав поверхности и т.п.), уже давно активно применяются в различных областях науки и техники. При этом продолжающиеся исследования магнитных наночастиц открывают всё новые области их применения.

Поскольку магнитные свойства являются размерно-зависимыми, то основным синтетическим вопросом является разработка как можно более успешных подходов к получению образцов с как можно более узким распределением по размерам, что абсолютно необходимо для успешного решения практических задач.

Диссертационная работа А.Н. Солодова посвящена не только разработке указанного подхода, но и тщательному изучению протекающих при синтезе процессов с использованием оригинальной методики, предложенной и апробированной автором.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.

Представленная к рассмотрению диссертация изложена на 152 страницах, содержит 44 рисунка, 10 таблиц и приложения. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения экспериментальных результатов, заключения, списка сокращений; списка цитируемой литературы, содержащего 175 пунктов.

Диссертационная работа выполнена в области неорганической химии, нанохимии и химии твердого тела, тема диссертации соответствует научной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Достоверность полученных в работе результатов не подвергается сомнению, поставленные автором цель и задачи полностью выполнены, защищаемые положения

аргументированно обоснованы. В результате работы автор показал возможность уверенного варьирования размеров наночастиц с использованием разработанной процедуры синтеза методом термолиза, получения образцов с узким распределением по размеру, а также композитов на их основе.

Изложенные в диссертации исследования и полученные результаты, а также представленные выводы и рекомендации являются новыми и перспективными для практического использования. Научная значимость работы заключается в тщательном анализе эволюции системы в процессе термолиза с использованием разработанного автором подхода, который может быть распространен и на другие системы и методы синтеза магнитных наночастиц.

Диссертационная работа и автореферат, в целом, имеют корректное оформление, из представленного иллюстративного материала видно желание автора как можно более полно и в простой форме изложить обоснование проведенного исследования, а также полученные результаты.

К работе имеются следующие замечания дискуссионного и стилистического/редакционного характера.

1. На странице 30 автор обсуждает гетерогенное зародышеобразование и его проблемы. Хотелось бы отметить, что основной проблемой использования гетерогенной нуклеации является необходимость использования таких зародышей, которые бы имели ту же кристаллическую структуру, что и конечное соединение, а также близкие параметры элементарной ячейки. Для реализации контролируемого зародышеобразования в основном используются соединения, которые образуются в реакционной среде раньше, чем целевое соединение.

2. На странице 45 при обсуждении метода ПЭМ автор указывает на возможные проблемы с выборкой при проведении исследований. Однако, используемая в методе пробоподготовка вполне обеспечивает репрезентативное представление всех фракций, которые могут существовать. Метод является широко используемым, его достоверность для изучения наночастиц никогда не ставилась под сомнение и его результаты могут быть верифицированы с использованием данных по удельной поверхности.

3. На странице 46 при обсуждении метода ДРС автор указывает, что он чувствителен к формированию агломератов в суспензии и одновременно с этим сообщает о большом количестве преимуществ данного метода. Необходимо отметить, что в случае работы автора им действительно получены и обсуждены данные, которые отражают размеры индивидуальных наночастиц, но в общем случае как раз формирование агломератов наночастиц в растворах (особенно водных) затрудняет использования этого метода для оценки размеров частиц и приводит к получению средних значений, в несколько раз превосходящих данные ПЭМ.

4. Также есть несколько мелких замечаний, таких как: недостаточная структурированность части про магнитные свойства, целесообразность рассмотрения большего количества источников при обсуждении метода термолиза, уместность обсуждения отсутствия широкого использования контрастных агентов на основе магнетита в клинической практике и т.п.

5. Необходимо отметить тот факт, что после обзора литературы не приведено заключение. Оно представлено в пункте 2.1 и называется «Постановка задачи». Целесообразно было бы обеспечить переход от цели работы к обзору литературы и далее к задачам работы.

Аналогичное замечание относится к Таблице 5, в которой представлены использованные автором для получения наночастиц составы и соотношения реагентов; целесообразно было бы более подробно изложить причины их выбора.

6. Автору необходимо пояснить, почему данные РФА были получены с использованием медного излучения. Использование кобальтового излучения позволило бы решить проблему шума на дифрактограммах, которые можно было бы использовать

для определения размеров кристаллитов (что чрезвычайно важно при обсуждении механизмов формирования наночастиц). Регистрировались ли для образцов данные SAED? Полученные наночастицы являются моно- или поликристаллическими?

Также хотелось бы рекомендовать автору в будущем использовать для исследования своих объектов метод Мессбауэровской спектроскопии, который в большем числе случаев позволяет выделить вклады от маггемита и магнетита.

7. При рассмотрении данных ТГА и магнитных данных, представленных на рисунке 28, а также в Приложении (Рис. П2, П4 и П6), для ряда образцов с максимальным количеством органической фазы значение удельной максимальной намагниченности также максимально (в серии образцов) (тогда как максимальная намагниченность представляет собой удельную величину, то есть должна быть тем меньше, чем больше органической фазы на частице). Объяснение этого факта заключается в том, что для расчета удельной намагниченности автор использовал массу образца после термического удаления оболочки. Почему автор выбрал такой способ (стандартным является расчет удельной намагниченности по массе навески, взятой для измерения)? Сравнение магнитных данных, рассчитанных стандартным способом, и данных ТГА могло бы представить дополнительную информацию о строении частиц. Кроме того, использование данного способа поднимает вопрос о том, как автор оценивал количество продуктов разложения олеатной оболочки на поверхности частиц? Известно, что достаточно часто нагрев на воздухе приводит не к сжиганию органической фазы, а к пиролизу и появлению слоя углерода на поверхности.

Кроме того, на странице 77 автор обсуждает кривые ТГ и в том числе говорит о том, что в процессе нагревания происходит образование Fe_2O_3 . Отметим, что процесс окисления магнетита должен сопровождаться увеличением массы. Действительно, в области $300^\circ C$ на кривых ТГА наблюдается слабовыраженный пик. Автору было необходимо отметить это в обсуждении и более подробно прокомментировать данные ТГ.

8. Учитывая полученные автором данные о более широком распределении наночастиц по размерам при использовании зародышей в методе термолиза, возникает вопрос о том, насколько такой подход применим, учитывая то, что в реакционной системе диффузия ограничена. На основании чего были выбраны соотношения зародыши – исходные реагенты и не проводились ли дополнительные эксперименты с другими соотношениями?

Высказанные замечания и вопросы принципиально не затрагивают основного содержания и сути проведенного исследования, не противоречат сделанным в работе выводам и положениям, выносимым на защиту, и не снижают ценности проведенного исследования.

Несомненным достоинством обзора литературы является его разнонаправленность, позволяющая осветить литературные результаты по всем направлениям, использованным в работе.

Считаем необходимым особенно выделить:

1. тщательность подхода автора к поставке исследований и отлично представленную научную логику проведения исследования механизма формирования магнитных наночастиц – от использования распространенных в литературе исходных реагентов к изучению влияния олеиновой кислоты на процесс протекания реакции через изучение продуктов, формирующихся при применении олеатных комплексов железа иных составов;

2. проведенную автором на высоком экспериментальном уровне работу по изучению вопросов создания и магнитооптического поведения систем, содержащих магнитные наночастицы, оксид графена и растворитель, что позволило получить практико-ориентированные результаты.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов не вызывает сомнений.

Полученные Солодовым А.Н. научные результаты имеют существенное значение для неорганической химии и материаловедения. Разработанная методика контроля за процессами нуклеации и роста магнитных наночастиц с помощью метода ЯМР не только дает возможность *in situ* контроля за формированием наночастиц в методе термолиза, но и может быть распространена на другие методы формирования наночастиц, что позволит их более полно изучить.

Практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что магнитные наночастицы уже применяются или имеют выраженные перспективы применения в таких областях как магнитная запись, магнитная сепарация, визуализация биологических объектов, лечение раковых заболеваний, доставка лекарств и т.д.

Важным достижением работы является предложенный автором недорогой и элегантный метод фиксации магнитных наночастиц в полимерной матрице, что открывает широкие перспективы практического применения полученных материалов.

Таким образом, можно ответственно заявить, что представленная к рассмотрению работа имеет несомненную научную ценность, а выбранная тема, цели и задачи, объекты исследования, представление и интерпретация результатов соответствуют паспорту специальности 02.00.01– неорганическая химия (химические науки), а именно, пункту 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», пункту 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», пункту 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» Паспорта специальности «02.00.01 - Неорганическая химия».

Соответствие автореферата основным положениям диссертации. Структура и объем автореферата соответствуют требованиям, а сам автореферат достоверно и полно отражает содержание работы.

Соответствие содержания диссертации и содержания опубликованных работ. Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в международных научных журналах, из них 2 статьи в журналах уровня Q1. Содержание опубликованных работ достоверно отражает содержание диссертационной работы. Результаты работы и результаты текущих исследований были представлены на российских и международных конференциях.

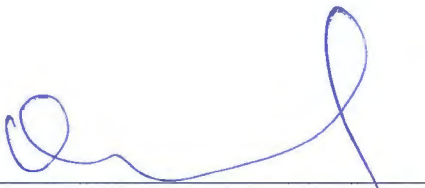
Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в научных исследованиях ученых Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Московского института сталей и сплавов, Института химии Санкт-Петербургского университета, Уральского отделения РАН, Сибирского отделения РАН, Национального исследовательского Томского политехнического университета и других ведущих научно-исследовательских коллективах, занимающихся исследованиями в области неорганической нанохимии и химии твердого тела.

Диссертационная работа Солодова Александра Николаевича «Термолитическое получение наночастиц оксидов железа и полимерные магниточувствительные материалы на их основе» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, достоверности полученных новых научных результатов и объему соответствует требованиям п. 2 «Порядка присуждения ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»» от 17.02.2020 № 0.1.1.67-08/22/20 с изменениями от 06.08.2021 №01-03/885, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и является научно-квалификационной работой, в которой

содержится решение задачи *in situ* контроля процессов формирования магнитных наночастиц методом термоллиза, что имеет существенное значение для неорганической нанохимии и наноматериаловедения. Автор диссертационной работы Солодов Александр Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки).

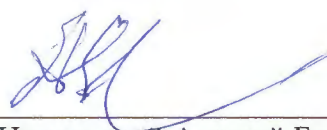
Отзыв на диссертационную работу Солодова А.Н. заслушан и обсужден на заседании кафедры общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (протокол № 43/6/5-02-3 от «19» апреля 2022 г.).

Доцент кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ,
кандидат химических наук



Осмоловская Ольга Михайловна

Профессор кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ,
доктор химических наук, профессор



Никольский Алексей Борисович

Сведения о ведущей организации
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9
Телефон: +7 (812) 328-20-00
e-mail: spbu@spbu.ru

Личную подпись
О.М. Осмолдовской, А.Б. Никольского
заверяю
И.О. начальника отдела кадров И.И. Константинова

