



Минобрнауки России

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва.
119071. Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08;
E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru;
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230;
ИНН/КПП 7725046608/772501001

Ученому секретарю ФГБУН Института
органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии
наук
кандидату химических наук
И.К. КОРШЕВЕЦ

09.12.2020 № 12105-01-12/1697а
На № 12104-122/6.н.-у.с. от 01.12.2021

[О согласии быть ведущей организацией]

Глубокоуважаемая Ирина Константиновна!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН) согласно выступить в качестве ведущей организации по защите диссертации Костюхина Егора Максимовича «Микроволновой синтез наноразмерных частиц железосодержащих оксидов и их физико-химические и катализитические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Директор Института
д.х.н., член-корреспондент РАН

А.К. Буряк



Варшавская И.Г.
8 (495) 952-20-71

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращенное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
2. Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
3. Веб-сайт: <https://phyche.ac.ru>
4. Телефон: +7 (495) 952-20-71
5. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Silkina E.F., Bag N., Vinogradova O.I. Surface and zeta potentials of charged permeable nanocoatings // The Journal of Chemical Physics. – 2021, № 154, – P. 164701.
2. Saranin D., Pescetelli S., Pazniak A., Rossi D., Liedl A., Yakusheva A., Luchnikov L., Podgorny D., Gostischev P., Didenko S., Tameev A., Lizzit D., Angelucci M., Cimino R., Larciprete R., Agresti A., Di Carloabi A. Transition metal carbides (MXenes) for efficient NiO-based inverted perovskite solar cells // Nano Energy. – 2021, – Vol. 82, – P. 105771.
3. Lomovskoy V. A., Nekrasova N. V., Lomovskaya N. Yu., Khlebnikova O. A., Abaturova N. A., Galushko T. B., Gorbunov A. M. Effect of Microwave Irradiation on the Microinhomogeneity of α -Relaxation Processes in Polyvinyl Alcohol // Mechanics of Composite Materials. – 2020, – Vol. 56, – P. 685–694.
4. Alexandrov A., Zvaigzne M., Lypenko D., Nabiev I., Samokhvalov P. Al-, Ga-, Mg-, or Li-doped zinc oxide nanoparticles as electron transport layers for quantum dot light-emitting diodes // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 7496.
5. Kotenev V.A., Vysotskii V. V., Kiselev M.R., Averin A.A., Tyurin D.N. Formation of Metal–Oxide Nanostructures during Oxidation of Cuts of Plastically Deformed Iron // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2020. – Vol. 56. – № 3. – P. 485–492.
6. Revina A.A., Markova E.B., Suvorova O. V., Tereshina T.A., Cherednichenko A.G. Effect of Doping of Plant Raw-Based Activated Carbons with Iron Nanoparticles on Their Catalytic Activity in the Reaction of Propane Dehydrogenation // Petroleum Chemistry. – 2020. – Vol. 60. – № 5. – P. 585–591.
7. Prusakov V.E., Maksimov Y. V., Beglov V.I., Gerasimov M. V., Bychkova A. V., Olkhov A.A., Chalykh A.E., Iordanskii A.L., Berlin A.A. Fibrillar Biocomposite Based on Poly(3-hydroxybutyrate) Nanofibers and Iron Oxide Magnetic Nanoparticles // Doklady Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 489. – № 1. – P. 161–163.

8. Saranin D., Gostishev P., Tatarinov D., Ermanova I., Mazov V., Muratov D., Tameev A., Kuznetsov D., Didenko S., Di Carlo A. Copper Iodide Interlayer for Improved Charge Extraction and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells // Materials. – 2019. – Vol. 12. – № 9. – P. 1406.

9. Saranin D.S., Mazov V.N., Luchnikov L.O., Lypenko D.A., Gostishev P.A., Muratov D.S., Podgorny D.A., Migunov D.M., Didenko S.I., Orlova M.N., Kuznetsov D. V., Tameev A.R., Di Carlo A. Tris(ethylene diamine) nickel acetate as a promising precursor for hole transport layer in planar structured perovskite solar cells // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 6. – № 23. – P. 6179–6186.

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,

кандидат химических наук

Н.А. Гладких



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук



чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. А.К. Буряк

«14 декабря 2021 г.

ОТЗЫВ

ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ НА ДИССЕРТАЦИОННУЮ РАБОТУ
КОСТЮХИНА ЕГОРА МАКСИМОВИЧА
«МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА», ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА СОИСКАНИЕ
УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК ПО
СПЕЦИАЛЬНОСТИ 1.4.4 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

Актуальность темы исследования

В последнее время железосодержащие оксидные системы находятся в центре внимания научного сообщества благодаря их уникальным свойствам, которые позволяют использовать данные системы как функциональные материалы в различных областях науки и техники, среди которых особое значение имеют хранение энергии, биомедицина, а также адсорбция и катализ. Широкая распространённость железа в природе и, следовательно, низкая стоимость материалов на его основе, оказывают колossalное влияние на выбор Fe в качестве основного функционального компонента во многих материалах. Хотя оксидные формы железа представлены в 16 различных фазах, наиболее часто используемыми в настоящее время являются гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Наравне с простыми оксидами железа широко применяются и смешанные оксидные системы на его основе – ферриты. К ним следует отнести класс шпинелей (в том числе Fe_3O_4), представляющих собой соединения со структурой $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, где M – переходные

металлы (как правило Co, Ni, Zn, Mg и др.), и класс перовскитов, описанных общей формулой M_nFeO_3 , где M – щелочной ($n = 3$), щелочноземельный ($n = 1.5$) или лантанид-катион ($n = 1$).

Эффективность того или иного функционального материала определяется его химическим составом, а также методом его синтеза. В последнее время наблюдается переход от классических методов синтеза вышеуказанных материалов к нетрадиционным подходам, к которым можно отнести спрей-пиролиз, ультразвуковой синтез, микроволновый подход и др. Часто при использовании таких методов наблюдаются заметные позитивные изменения физико-химических свойств получаемых материалов, демонстрирующих высокую эффективность или активность в том или ином процессе, превосходящую эффективность аналогов, полученных в результате традиционного (термического) синтеза.

В этой связи диссертационная работа Костюхина Егора Максимовича является актуальной в плане разработки и оптимизации новых высокоэффективных подходов к синтезу наноразмерных железосодержащих оксидных систем с их последующим использованием в качестве функционального материала.

Структура и содержание работы

Диссертация изложена на 123 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, который насчитывает 233 литературных источника.

Литературный обзор полностью отвечает теме диссертационной работы, разделен на несколько подглав, раскрывающих свойства и методы приготовления исследуемых железосодержащих оксидных систем, их основные области применения; в отдельную подглаву выделен микроволновый метод нагрева реакционных смесей, в котором проведено его сопоставление с уже известными синтетическими подходами, а также даны физические основы взаимодействия микроволнового поля с конденсированными средами; также достаточно внимание уделено каталитическому разложению закиси азота, где описывается проблематика и современные подходы к удалению N_2O , получаемого из антропогенных источников.

В экспериментальной части подробно описаны методики синтеза и исследования химико-физических и каталитических свойств синтезируемых образцов.

Глава Результаты и обсуждение состоит из двух разделов, в которых сопоставлены физико-химические и каталитические свойства синтезированных образцов,

соответственно. Структура данной главы выстроена логично и позволяет в полной мере оценить вклад микроволнового нагрева в изменение физико-химических и катализитических свойств синтезируемых образцов.

Основные результаты работы изложены в 5 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ: «Journal of the American Ceramic Society», «Nanomaterials», «Ceramics International», «Mendeleev Communications», «Журнал физической химии» («Russian Journal of Physical Chemistry A»). Материалы диссертации представлены на 6 российских и международных конференциях. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Автореферат в полной мере отражает ключевые результаты диссертации Костюхина Егора Максимовича.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Приведенные в диссертации результаты обладают несомненной научной новизной. В качестве наиболее важных результатов можно отметить следующие:

- Показано, что использование микроволнового излучения в качестве источника энергии приводит к сокращению продолжительности синтеза до 24 раз, уменьшению размера частиц в два раза и увеличению монодисперсности наночастиц и, следовательно, к увеличению удельной поверхности, измеряемой методом БЭТ. Показано, что микроволновое излучение в процессе синтеза не оказывает влияния на фазовый состав получаемых наноразмерных частиц.

- Впервые разработан и оптимизирован оригинальный микроволновый гидротермальный метод синтеза LaFeO_3 с перовскитной структурой в относительно мягких условиях (220°C , 60 бар), который позволяет сократить время гидротермальной реакции в 16 раз, повысить выход целевого продукта и уменьшить размер частиц более чем в два раза в сравнении с уже известными гидротермальными подходами. Исследования морфологии синтезированных образцов подтверждают нанокристаллическую структуру наноразмерных частиц LaFeO_3 .

- Впервые продемонстрирован положительный эффект *in situ* стабилизации поверхности наночастиц Fe_3O_4 в процессе СВЧ-индуцированного синтеза на их магнитные свойства. В результате измерения магнитных свойств образцов обнаружено, что использование как гидрофильного (гумат калия), так и гидрофобного (олеиновая кислота) стабилизатора в определенных мольных отношениях приводит к увеличению намагниченности насыщения образцов до значений, характерных для объемного магнетита.

- Впервые показано, что *in situ* стабилизация поверхности наночастиц магнетита гидрофильным биосовместимым полианионом на основе гумата калия в процессе микроволнового синтеза оказывает влияние на коллоидные свойства синтезированных магнитных частиц как в водных растворах, так и в физиологических средах. Установлено, что стабилизированные наночастицы оксида железа обладают высокой коллоидной стабильностью в модельном физиологическом растворе, что в сочетании с магнитными свойствами, позволяет использовать данный материал в области биомедицины.

- Впервые показано, что синтезированные в микроволновых условиях железосодержащие образцы демонстрируют более высокую каталитическую активность в процессе разложения закиси азота (N_2O) в сравнении с образцами, полученными термическим синтезом. Катализатор $LaFeO_3$, синтезированный в микроволновых условиях, демонстрирует 100%-ную конверсию N_2O при $700^\circ C$, в то время как образец $LaFeO_3$, полученный при термическом нагреве, разлагает закись азота при данной температуре лишь на 60%. Похожая, но менее яркая зависимость наблюдается и при использовании в качестве катализаторов данного процесса образцов магнетита, полученных при микроволновом и термическом типах нагрева: 100% конверсия N_2O наблюдается при 700 и $740^\circ C$, соответственно.

Достоверность основных положений и выводов

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку все образцы, синтезированные в настоящей работе, были исследованы современным комплексом физико-химических методов, а результаты работы нашли отражение в публикациях в 5 рецензируемых научных изданиях и трудах 6 российских и международных конференций. Выводы диссертационной работы отражают основные результаты проведенного исследования.

Замечания по диссертационной работе

1. Автор часто называет ортоферрит лантана первовскитом, хотя это не совсем так. Перовскит — это минерал $CaTiO_3$, а $LaFeO_3$ — соединение с аналогичной структурой.
2. Соискателем не дано обоснование с использованием литературных данных выбору заданной концентрации гумата калия в процессе синтеза наноразмерных образцов магнетита.
3. Хотя автор и указывает на проблематичность получения точных значений удельной поверхности для синтезированных образцов $LaFeO_3$, наличие данной информации важно

для характеристизации каталитических систем, и в данном случае увеличило бы понимание природы увеличения каталитической активности образца, полученного в микроволновых условиях.

Заключение по работе

Несмотря на отмеченные замечания, в целом диссертационная работа Костюхина Егора Максимовича является актуальной, целостной и логически завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне.

По актуальности, научной новизне, практической значимости представленная диссертационная работа Костюхина Е.М. полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утв. постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а ее автор, Костюхин Егор Максимович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Костюхина Е.М. обсужден и одобрен на секции радиохимии Ученого совета ИФХЭ РАН (протокол № 284/2 от 13.12.2021 г.).

Заведующий лабораторией электронно-лучевой
конверсии энергоносителей,
доктор химических наук

А.В. Пономарев

Подпись А.В. Пономарева заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН
Кандидат химических наук



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН
Почтовый адрес: 119071 Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4
Телефон: +7 (495) 955-44-87
Адрес электронной почты: dir@phyche.ac.ru