

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Казанского национального
исследовательского
технологического
университета,
доктор химических наук, профессор
Дьяконов Г.С.



«17» 05 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования **«Казанский национальный исследовательский технологический университет»** на диссертационную работу **Маловой Анастасии Валериевны** на тему **«Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений европия»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук **по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.**

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в современной технике в качестве люминофоров в производстве дисплеев, в твердотельных лазерах в качестве активаторов излучения, в виде флуоресцентных маркеров в биомедицинских анализах, в производстве сверхпроводников и оптических стекол. Перспективным направлением является получение наноматериалов на основе РЗЭ, используя широкий спектр методов, которые позволяют уже на стадии синтеза контролировать свойства готового продукта. С точки зрения нанотехнологии малоизученным соединением является оксогидроксид европия – EuOОН . Общепринятым методом получения подобных соединений является температурная обработка в автоклаве гидроксидов соответствующих металлов либо метод осаждения в щелочной среде. Однако, существующие методы не позволяют получить устойчивые дисперсные системы, ограничиваясь лишь синтезом гелеобразных осадков. В связи с этим, разработка методик синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей кислородсодержащих соединений европия и исследование их основных коллоидно-химических свойств, несомненно, является **актуальным**.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей аморфного оксогидроксида европия предлагается использовать

метод конденсации по реакции взаимодействия водного раствора нитрата европия и концентрированного водного раствора аммиака. Определены область рН устойчивости гидрозолей, концентрация, электрокинетический потенциал, размер, форма и плотность частиц дисперсной фазы. Предложен новый способ расчета сложной константы Гамакера по экспериментальным данным исследования электролитной коагуляции золей и электрофоретических измерений, так как устойчивость частиц EuOОН к агрегации не может быть описана в рамках классической теории ДЛФО.

Практическая значимость работы. Разработана методика получения устойчивых гидрозолей кислородсодержащих соединений европия. Показана высокая склонность гидрозолей оксигидроксида европия к образованию коагуляционно-тиксотропных структур и определена максимально возможная концентрация в них дисперсной фазы. Полученные данные по устойчивости синтезированных гидрозолей и характеру агрегации частиц позволят в дальнейшем оптимизировать процесс получения наноматериалов на основе кислородсодержащих соединений европия.

Диссертационная работа изложена на 130 страницах печатного текста, включает 6 таблиц и 68 рисунков, состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 133 наименований.

Во введении автор формулирует актуальность проводимых исследований, цель работы, задачи исследования, научную новизну и практическую значимость. В этом же разделе описана апробация результатов, указано количество публикаций по теме исследования.

В первой главе диссертационной работы, которая представляет собой литературный обзор, проводится анализ работ, посвященных химическим свойствам лантаноидов, методам получения европийсодержащих наноматериалов, факторам, определяющим агрегативную устойчивость дисперсных систем и возможностям применения соединений европия преимущественно в биологических, медицинских анализах, диагностике, терапии, в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. Литературный обзор достаточно полно освещает выбранную диссертантом тему исследования и завершается заключением, на основании которого выявляются цели и задачи, поставленные перед настоящей работой. Данный раздел имеет самостоятельную ценность и представляет несомненный интерес для экспериментаторов, занимающихся изучением вопросов устойчивости дисперсных систем на основе соединений лантаноидов.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования, приведены методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых гидрозолей и получаемых порошков на их основе.

В третьей главе подробно описаны методики синтеза гидрозолей кислородсодержащих соединений европия двумя способами. По первому способу золь-1 получали методом химической конденсации, образующийся осадок центрифугировали и обрабатывали ультразвуком. По второму способу золь-2 получали аналогичным образом, только перед обработкой ультразвуком для дополнительной стабилизации золя вводили пептизатор – нитрат европия. Автором получен ряд интересных экспериментальных результатов. В работе учтено, что $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в зависимости от концентрации может выступать не только как стабилизатор, но и как коагулянт. В связи с этим, концентрацию пептизатора в системе определяли путем контроля стабильности золя турбидиметрическим методом. Оптимальная концентрация составила 0,6 ммоль/л. Методом рентгенофазового анализа показано, что дисперсная фаза (ДФ) в золях слабо закристаллизована и состоит в основном из оксигидроксида европия. Методом просвечивающей электронной микроскопии была установлена форма частиц ДФ, близкая к сферической. Определена плотность частиц дисперсной фазы. Важным представляется и заключение о том, что частицы ДФ гидрозолей оксигидроксида европия имеют пористую структуру, а молекулы связанной воды находятся как внутри, так и на поверхности частиц. Образование на поверхности гидратных оболочек подтверждается результатами измерений вязкости золь-1 при больших разбавлениях и данными электронно-микроскопических исследований.

В четвертой главе представлены результаты исследования коагуляции золь-1 оксигидроксида европия и рассмотрены факторы их агрегативной устойчивости. Отдельного внимания заслуживают результаты, которые показывают, что агрегативная устойчивость золь-1 зависит от рН и ионной силы дисперсионной среды. Рассмотрен узкий интервал рН от 7,0 до 9,5, в связи с тем, что при $\text{pH} < 7,0$ происходит растворение частиц EuOОН , а при $\text{pH} > 9,5$ может протекать не только агрегация частиц, но и образование пространственной структуры. В соответствии с этим, агрегативно устойчив золь-1 при $\text{pH} = 7,0 \div 8,2$, а золь-2 при $\text{pH} = 7,4 \div 8,0$. Полученный результат обоснован тем, что частицы EuOОН первоначально образуют контакты не в первом энергетическом минимуме, как это принято в классической теории коагуляции золь-1, а во втором

минимуме, т.е. на дальних расстояниях. Образующиеся контакты имеют меньшую прочность и являются обратимыми и могут легко разрушаться при механическом воздействии на систему и легко восстанавливаться после снятия воздействия. Однако обратимый характер агрегации частиц оксогидроксида европия наблюдался лишь в слабощелочной среде. В золе-1 такие контакты возникают при $pH \geq 8,2$, а в золе-2 при $pH \geq 8,0$. Определены пороги быстрой коагуляции и критические концентрации обратимой агрегации частиц при введении в золи нитрата, хлорида и сульфата натрия.

В пятой главе приведен оценочный расчет сложной константы Гамакера A^* и рассчитаны потенциальные кривые парного взаимодействия частиц в исследованных системах с учетом наличия на их поверхности граничных гидратных слоев. Следует отметить обоснованность выбранного способа расчета значения A^* для дисперсных систем. В диссертационной работе Маловой А.В. подробно изложены возможные варианты расчета сложной константы Гамакера, однако ни один из них использовать нельзя, так как частицы $EuOОН$ имеют лиофилизированную поверхность. Учитывая этот факт, они не подчиняются классической теории устойчивости лиофобных золь ДЛФО, поэтому автором предложен метод расчета константы Гамакера по значениям порога быстрой коагуляции с учетом структурной составляющей расклинивающего давления. Следует отметить, что данный метод расчета ранее нигде не применялся и может быть использован для аналогичных систем.

В шестой главе описаны флуоресцентные свойства гидрозоль и ксерогелей на их основе. Отдельного внимания заслуживают результаты, которые показывают, что наличие в частицах дисперсной фазы связанной воды и присутствие ионов-стабилизаторов в дисперсионной среде оказывают существенное влияние на флуоресцентные свойства полученных систем.

В заключении диссертационной работы приведены **выводы**, представлен **список цитируемой литературы**. Достоверность и обоснованность результатов и выводов, сформулированных диссертантом, несомненны. Они базируются на хорошем знании предмета исследования, тщательно выполненном эксперименте, корректно проведенных расчетах и комплексном использовании ряда физико-химических методов исследования.

В целом, диссертационная работа Маловой А.В. представляет собой цельное научное исследование, написана грамотным научным языком, материал изложен логично и ясно, хорошо оформлена и содержит иллюстративный материал для лучшего понимания

текста. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в ведущих научных журналах.

К диссертации имеется несколько **замечаний и пожеланий**.

1. В литературном обзоре целесообразно было бы рассмотреть возможные методы синтеза гидрозолей, так как в зависимости от способа синтеза, полученные продукты различаются по своим характеристикам (размер и форма частиц).
2. При рассмотрении в главе 4 агрегации частиц в гидрозолях при введении в них электролитов с одно- и двухзарядными ионами, вызывающими коагуляцию системы, представляло интерес оценить влияние и трехзарядных электролитов.
3. В диссертационной работе нет обоснования применению микрореологической модели В. Куна для расчета прочности единичного контакта на основе экспериментальных реологических данных.

Наличие отмеченных замечаний не влияет на общую положительную оценку работы.

Результаты диссертации Маловой А.В. представляют значительный научный интерес и могут быть с успехом использованы в научных центрах, проводящих исследования в области химии дисперсных систем, таких как Самарский государственный технический университет, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Институт проблем химической физики РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Воронежский государственный университет и Саратовский государственный университет. Материалы диссертации могут быть использованы в лекционных курсах по коллоидной химии.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Маловой А.В. «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений европия» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача коллоидной химии в области синтеза гидрозолей кислородсодержащих соединений европия и исследования их коллоидно-химических свойств, имеющая фундаментальное и практическое значение. Диссертационная работа соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

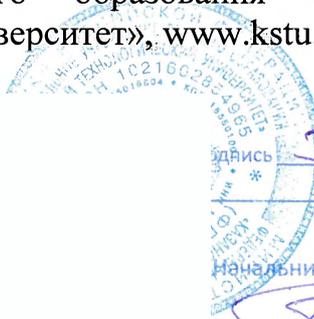
Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Малова Анастасия Валериевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

Диссертационная работа, отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании кафедры «Физическая и коллоидная химия» Казанского национального исследовательского технологического университета 12 мая 2017 года (протокол № 8), на котором Малова А.В. сделала сообщение по теме рецензируемой диссертационной работы.

Профессор кафедры «Физическая и коллоидная химия»
д.х.н. (02.00.04 – физическая химия), профессор
Барабанов Вильям Петрович
Тел. +7 (843) 231-42-60, e-mail: phys-col-chem@mail.ru



420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», www.kstu.ru.



Подпись

Барабанова В.П.

удостоверяется.

Начальник ОКИД ФГБСУ ВО «КНИТУ»

С.А. Перельгина

С.А. Перельгина

«17» 05

2017 г.