

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Маловой Анастасии Валериевны «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений европия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

1. Актуальность работы и выбранной тематики.

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) интенсивно исследуются в связи с использованием в твердофазных лазерах, в качестве флуоресцентных маркеров в биомедицинских анализах и в оптических и магнитных устройствах. При этом следует отметить, что изучению соединений РЗЭ в виде устойчивых органо- и гидрозолей наночастиц практически не уделяется должного внимания. Между тем только в золях наночастицы свободны, не связаны коагуляционными контактами и проявляют свои уникальные свойства. Кроме того, использование именно золей (а не ультрадисперсных порошков, в которых наночастицы связаны в агрегаты и агломераты) для формирования функциональных материалов, более оправдано с позиций равномерного распределения наночастиц в 2 или 3D фазах композита. Ситуация обусловлена, на мой взгляд, тем, что большая часть синтетических работ ориентирована на исследования структуры твердофазных систем. В связи с чем получение стабильных золей и исследование основных коллоидно-химических характеристик, влияющих на их агрегативную устойчивость (размера, формы, заряда, констант Гамакера и структуры защитных слоев стабилизатора) является актуальной задачей. Следует также отметить и сложность выбранной коллоидной системы, в том числе наличие гелеобразования и структурно-механических свойств.

2. Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций.

Новизна диссертационной работы Маловой А.В. заключается в получении устойчивых, достаточно концентрированных гидрозолей оксогидроксида европия и их полной коллоидно-химической характеристике.

К наиболее важным новым научным результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Найдены «мягкие» условия синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей аморфного оксогидроксида европия с максимальной концентрацией дисперсной фазы 2 % масс и средним размером частиц 130 нм.
2. Определены область рН-устойчивости гидрозолей, размер, форма и плотность частиц дисперсной фазы, а также их электрокинетический потенциал.

3. Установлено, что агрегативная устойчивость гидрозолей оксогидроксида европия определяется не только электростатическим фактором, но и наличием на частицах гидратных поверхностных слоев.
4. Предложен новый способ расчета сложной константы Гамакера по экспериментальным данным исследования электролитной коагуляции зольей и электрофоретических измерений. Рассчитано значение константы Гамакера для исследуемых зольей, а также проведена оценка вклада структурной составляющей в энергию взаимодействия частиц EuOОН .

3. Значение для науки и практики полученных результатов и выводов.

В диссертации предложены и фундаментально обоснованы новые высокоэффективные способы получения стабильных гидрозолей оксогидроксида европия, которые могут быть полезны для разработки методик синтеза гидрозолей других РЗЭ. Полученные результаты по устойчивости синтезированных гидрозолей и механизму принудительной агрегации частиц дают возможность оптимизировать процессы получения наноматериалов на основе кислородсодержащих соединений европия. При незначительной доработке возможно применение и в качестве флуоресцентных маркеров в медико-биологической диагностике.

4. Достоверность результатов, обоснованность выводов.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечиваются применением широкого круга самых разнообразных современных методов исследования, взаимно дополняющих и подтверждающих друг друга; согласованностью полученных данных и не вызывает сомнений.

5. Вопросы и замечания по работе.

Существенных принципиальных замечаний по работе нет. При чтении автореферата и диссертации возникли следующие незначительные замечания:

1. Литературный обзор слишком большой (занимает почти 40 % текста диссертации): уделено неоправданно много внимания Методу Печини) по синтезу алюмоиттриевые гранатов(по сравнению с синтезом EuOОН (стр. 18-20 диссертации).
2. В тексте иногда, допускаются довольно корявые выражения типа: «..при интенсивном перемешивании резко вливали...»; «..синтез осадка проводили..»; «..оксиды лантаноидов обладают химической прочностью», «..Ученые объясняют это тем...». В тексте имеются две опечатки: «Образцы золе, взвешенные..» и «..с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А при частоте 25 Гц». На самом деле частота УЗДН-А составляет 25 кГц.
3. Подпись к рисунку 1.4 на стр. 14 диссертации «Микрофотография нанокристаллов Cd:Eu », на самом деле «Микрофотография наночастиц сульфида кадмия, допированных Eu^{3+} »?

4. На стр. 48 при определении размеров наночастиц в гидрозоль турбидиметрическом методом указано, что определяли среднемассовый размер, а методом ФКС - среднегидродинамический диаметр? Мне такое усреднение в методе ФКС неизвестно. Обычно ПО спектрометров ФКС выдает z-усредненный (по интенсивности), n-усредненный (по числу) и V-усредненный (по объему, или массе).
5. Термический анализ на 50 стр.: нет информации о скорости нагрева и газе носителе.
6. *Результаты*. Стр. 58 рис. 3.5. Следовало бы построить функцию распределения по размерам (ПЭМ) и сопоставить с функцией распределения ФКС (при этом использовать n-усредненные значения).
7. Большую часть работы по исследованию коагуляции (стр. 69-85) можно было сделать на более современном приборе, нежели КФК: на имеющемся у Вас спектрометре ФКС. Он позволяет одновременно фиксировать и интенсивность светорассеяния и гидродинамический диаметр в режиме кинетических измерений. Для плотных растворов можно использовать микрокюветы, а измерения проводить в режиме максимальной мощности лазера.
8. Стр. 86 «.. не...применима теория устойчивости ДЛФО в классическом варианте ...Это, прежде всего, связано с наличием большого количества связанной воды». Кстати, к таким «пористым» частицам не применима и теория Стокса-Эйнштейна, которая заложена в ПО спектрометров ФКС для расчета гидродинамического диаметра из коэффициента диффузии.
9. На стр. 111 рис. 6.1 размерность оси Y: интенсивность в произвольных единицах, а в автореферате – в условных. Правильнее в произвольных. Обычно также приводятся спектры возбуждения и квантовые выходы.
10. Перспектива практического применения полученных гидрозоль обрисована очень туманно: «... имеют существенные различия в спектрах флуоресценции, что в дальнейшем, возможно, определит их сферу применения.». Все-таки можно использовать Ваши гидрозоли в качестве флуоресцентных меток? В лит. обзоре этой теме посвящено целых 10 страниц!

6. Заключение.

Высказанные замечания имеют в основном «технический» характер и не снижают ценности диссертационной работы, вносящей существенный вклад в коллоидную химию органозольей РЗЭ. Фактический материал изложен последовательно, и каждый вывод является логическим завершением определенной части работы. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК. Опубликованные результаты достаточно полно отражают содержание диссертации, ее основных научных результатов и выводов.

Диссертация Маловой Анастасии Валериевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важнейшая задача получения устойчивых гидрозолей кислородсодержащих соединений европия, полностью соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013г. (со всеми изменениями и дополнениями), а ее автор Малова Анастасия Валериевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия.

Официальный оппонент

Булавченко Александр Иванович,
доктор химических наук, заведующий лабораторией химии
экстракционных процессов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН

Булавченко А.И.

Подпись Булавченко А.И. заверяю,
Ученый секретарь ИНХ СО РАН,
д.х.н.

Герасько О.А.

Проспект Академика Лаврентьева,
3, Новосибирск, 630090
Для телеграмм: Новосибирск-55,
Неорганика
телефон: **(383) 330-94-90**
факс: **(383) 330-94-89**
адреса электронной почты:
niic@niic.nsc.ru, bulavch@niic.nsc.ru
Веб-сайт: <http://www.niic.nsc.ru>