

Отзыв

официального оппонента Проценко Павла Валерьевича
на диссертационную работу Маловой Анастасии Валериевны на тему «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений европия» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия

В настоящее время наблюдается устойчивый интерес к соединениям редкоземельных элементов, они находят широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, ядерной энергетике, микроэлектронике и лазерной технике. Соединения европия широко используются в качестве люминофоров, так как обладают длительным свечением и на спектрах флуоресценции имеется один характеристический пик. В литературе имеется достаточно данных по синтезу соединений европия, в том числе и в виде наночастиц, однако агрегативная устойчивость систем на основе кислородсодержащих соединений европия изучена недостаточно. Учитывая необходимость направленного синтеза таких систем, изучение их коллоидно-химических свойств открывает возможности для управления их параметрами и, безусловно, является актуальным научным исследованием.

Цель представленной работы – разработка методики синтеза агрегативно устойчивых систем на основе кислородсодержащих соединений европия и исследование их свойств. Научная новизна работы определяется исходя из задач исследования. Так, автором исследована устойчивость гидрозолей кислородсодержащих соединений европия, исследована их коагуляция рядом электролитов, проведен расчет константы Гамакера и параметров структурной составляющей межчастичного потенциала.

Следует отметить, что с точки зрения использованных методов и подходов, диссертационная работа выполнена на хорошем научном уровне, а выносимые автором на защиту положения и выводы вполне обоснованы.

Структура диссертации соответствует требованиям ВАК. Во введении сформулирована цель работы, изложены новизна и практическая значимость. Затем представлены (1) обзор литературы и (2) экспериментальная часть. Обсуждение результатов разбито на четыре главы – (3) синтез и основные коллоидно-химические свойства гидрозолей EuOОН , (4) факторы агрегативной устойчивости и коагуляция золей, (5) расчёт потенциальных кривых взаимодействия частиц и (6) флуоресцентные свойства гидрозолей EuOОН и ксерогелей на их основе. Работа завершается заключением, выводами и списком литературы (133 источника). Объём диссертации составляет 130 страниц, включая 68 рисунков и 6 таблиц.

Литературный обзор включает в себя описание химических свойств лантанидов (1.1), методов получения европийсодержащих наночастиц (1.2), факторов, влияющих на

агрегативную устойчивость гидрозолей (1.3) и завершается описанием различных применений соединений европия (1.4). Общее замечание по обзору литературы – только разделы 1.2 и 1.3 имеют непосредственное отношение к работе, пункты 1.1 и 1.4 (тривиальные сведения о химии лантанидов и анализ применения соединений европия) могли бы быть исключены. При этом вопросы, связанные с нахождением константы Гамакера и с влиянием химического состава и структуры соединений европия на флюоресценцию практически не освещены. По тексту обзора литературы имеются следующие замечания:

Стр. 25: Уравнения 1.2 и 1.3 не соответствуют источнику [62] (здесь и далее по списку литературы). Не ясна размерность

Стр. 44: В выводах к обзору литературы указано: «Литературные данные о получении золей кислородсодержащих соединений европия практически отсутствуют ...». По теме существует ряд работ, не цитированных автором, например [D. Zhang, J. of Alloys and Comp. 506 (2010) 446–455], [H. Samata, J. of Rare Earths. 33, (2015) 177], [J.-G. Kang, Applied Surface Science 314 (2014) 158–165] и др.

Присутствует некорректный перевод англоязычной терминологии, на стр. 15 «electrospinning» переводится как «электросшивка», хотя правильное было бы сказать «электропрядение», на стр. 20 кристаллизация из расплава названа «флюкс-метод», на стр. 36 указано «Наностержни $\text{Eu}(\text{OH})_3$... повышают клиренс GFP (зелёный флуоресцентный белок) с метками хантингина», хотя в работе [27] описано разрушение белковых комплексов автофагами.

Вторая глава представляет собой описание использованных автором методов, оборудования и объектов исследования. Данный раздел написан ясно и ёмко, нужно подчеркнуть стремление автора работы провести измерения размера частиц и электрофоретической подвижности различными методами. Автор адаптировал предложенную в литературе методику количественного определения европия в растворе для определения концентрации золя и верифицировал результаты гравиметрическим методом. К сожалению, отсутствует описание седиментационного анализа в центробежном поле (упоминается на стр.61). Вопрос по второй главе: как при помощи фотоколориметра КФК-2МП получать зависимости оптической плотности от времени, учитывая большую скорость изменения D.

Подробное описание синтеза гидрозолей, а также их основные свойства приведены в третьей главе. По третьей главе имеются следующие вопросы и замечания:

Стр. 55. Подтверждается ли пептизация при первичном снижении оптической плотности количественными измерениями размера частиц?

Стр. 59. Данные ДСК плохо проанализированы, не сопоставлены с литературой. Откуда в золе-1 нитрат европия, если эти образцы тщательно отмывали водой? Отсутствует

количественный анализ потери массы, хотя эти данные можно было бы использовать для интерпретации измерений потери массы гелем и определения количества связанной воды.

Стр. 64. Как согласуется утверждение автора «...значение плотности дисперсной фазы $3,89 \text{ г/см}^3$ должно примерно соответствовать значению плотности оксигидроксида европия» с литературными данными [R.Rau. JACerS, 47(1964), 382] – $5,1 \text{ г/см}^3$ для $\text{Eu}(\text{OH})_3$ и $5,85 \text{ г/см}^3$ для EuOОН ?

Стр. 65. Считаю некорректным утверждение «...состоящее из молекул EuOОН »

Стр. 66-67. Почему Вы считаете реологическое поведение разбавленных зольей 1 и 2 идентичным? В первом случае, возможно, присутствует аномалия вязкости, а поведение зольей 2 можно описать в рамках уравнения Эйнштейна.

Факторы агрегативной устойчивости синтезированных систем рассмотрены в четвертой главе: подробно изучена агрегация частиц в зависимости от pH и введения в дисперсионную среду различных электролитов.

В разделе 5 автор анализирует полученные значения порогов коагуляции зольей результаты в рамках теории ДЛФО с учетом структурной составляющей расклинивающего давления. Автору удалось оценить величину сложной константы Гамакера на границе золь/вода и константы, характеризующие структурную составляющую. Нужно отметить, что полученная величина константы Гамакера ($2-4 \cdot 10^{-20}$ Дж) хорошо согласуется с теоретическими расчетами для системы $\text{Y}_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}$ – $3,03 \cdot 10^{-20}$ Дж и $3,85 \cdot 10^{-20}$ Дж в зависимости от метода расчета [L. Bergstrom, Advances in Coll. and Int. Sci. 70(1997) 125-169]. По данному разделу возникает вопрос – можно ли рассматривать приведённые выкладки как доказательство коагуляции в дальнем минимуме? В принципе возможна обратимая коагуляция и в ближнем минимуме, глубина будет зависеть и от величины структурной составляющей потенциала

Шестая глава содержит результаты исследования флуоресценции гидрозольей и ксерогелей.

В тексте диссертации имеется ряд опечаток:

Стр. 6. «Хмеждународном» вместо «Х международном»

Стр. 8: В таблице 1.1 в качестве основного состояния для церия указано $[\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$, вместо $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$

Стр. 11 «т.е. КЧ = 6» вместо «т.е. КЧ = 8»

Стр. 28. «Уравнение 1.15» вместо «Уравнение 1.5» ?

Стр. 36. «Наностержни $\text{Eu}(\text{OH})_3$ хантингтина с помощью индукции аутофагии» что-то пропущено

Стр. 46. «образцы золе» вместо «образцы золя»

Стр. 54, таблица 3.1 «моль/л» вместо «ммоль/л», не расшифрованы обозначения D1 и D16

Стр.62. «выразить» нужно убрать

Стр. 94 «отмечалось» вместо «отмечено»

Основное содержание диссертации отражено в автореферате и публикациях. Замечание по реферату: задача «изучить флуоресцентные свойства синтезированных систем и порошков на их основе» указана только в реферате, в диссертации её нет

Впрочем, все отмеченные недостатки не являются принципиальными, в основном носят технический характер и могут быть легко устранены. Работа написана грамотным техническим русским языком, графическое представление результатов находится на высоком уровне.

По объему, уровню исследований и научным результатам диссертационная работа Маловой Анастасии Валериевны на тему «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений европия» соответствует паспорту специальности 02.00.11 – Коллоидная химия по п. 1 «Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция». Диссертация Маловой А.В. является завершённой научно-квалификационной работой и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Малова Анастасия Валериевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11.

Кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
кафедры коллоидной химии
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Проценко Павел Валерьевич

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1 стр.3

Тел.: 8(495)939-26-31

e-mail: protsenko@colloid.chem.msu.ru

