

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию Зайцевой Марии Павловны
«Флуоресцентные композиционные наночастицы на основе оксидов железа
для магнитной дефектоскопии»

Актуальность диссертационной работы М.П. Зайцевой обусловлена возможностью применения получаемых ею композитных наночастиц со структурой «ядро/оболочка» для решения различных практических задач, в частности для выявления ультрамалых дефектов в металлических деталях и конструкциях с применением метода люминесцентной магнитной дефектоскопии. Это весьма существенно с точки зрения совершенствования способов неразрушающего контроля, позволяющего предотвращать преждевременный выход из строя приборов и конструкций, а также чрезвычайные ситуации, вызванные их разрушением.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, двух глав, посвященных описанию методики эксперимента и обсуждению полученных результатов, а также из выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 185 наименований.

При выполнении работы автором был **решен ряд задач**, связанных получением наночастиц оксидов железа разного размера, формированием на них кремнеземной оболочки, изучением магнитных свойств таких структур, а также с прививкой на их поверхность того или иного люминесцентного красителя.

В ходе решения этих задач были получены оригинальные результаты, позволяющие говорить **о научной новизне и практической значимости** проведенного исследования.

Наибольший интерес, на мой взгляд, представляет продемонстрированная автором возможность прививки на поверхность частиц Fe_3O_4 -ядро/ SiO_2 -оболочка производного 4-метокси-1,8-нафталимида 1, содержащего хлорформильную группу в составе N-алкильного заместителя.

В то же время с практической точки зрения весьма важным является тот факт, что синтезированные структуры действительно могут быть использованы при тонкой дефектоскопии металлических изделий.

По материалам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК, а также ряд статей в других научных журналах и сборниках разного уровня. Полученные результаты были представлены в виде докладов на

международных и всероссийских конференциях. Способ получения частиц магнетита защищен патентом РФ.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обусловлена как их воспроизводимостью, так и использованием при проведении исследований комплекса современных физико-химических методов анализа.

Основные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и не вызывают сомнений.

Автореферат в значительной мере отражает основное содержание диссертации и дает общее представление о научной новизне и практической значимости работы.

Полученные в работе результаты являются существенным вкладом в развитие методологии создания новых функциональных материалов с регулируемой структурой и свойствами.

В то же время хотелось бы, чтобы М.П. Зайцева подошла к написанию диссертации с теми же тщательностью и вдумчивостью, которые были проявлены ею при подготовке автореферата и публикаций по материалам работы.

К сожалению, текст диссертации (как обзора литературы, так и содержательной части) не лучшим образом структурирован и изобилует опечатками и не очень удачными формулировками. В частности, неудачным, на мой взгляд, является часто используемое автором выражение «сшивка наночастиц с красителем». Корректнее говорить «прививка молекул красителя на поверхность наночастицы». Имеются также ошибки в нумерации рисунков: сразу после рис. 3.30 следует рис. 3.40.

Небрежное оформление диссертационной работы обуславливает возникновение достаточно большого количества **вопросов и замечаний**; наиболее существенные из них приведены ниже.

1. Как следует из текста диссертации, основным способом получения частиц магнетита является их осаждение из щелочных водных растворов, содержащих сульфат Fe(II) и нитрат натрия или калия, с последующим старением этой системы при той или иной температуре. Целесообразно было бы привести уравнение соответствующей реакции (или реакций).

2. Непонятно, что именно автор понимает под «избыточной» концентрацией гидроксид-ионов или ионов Fe²⁺. Как определялись эти концентрации и в чем их отличие от стехиометрических? Каким значениям pH среды соответствовали избыточные концентрации гидроксид-ионов?

3. При оценке влияния перемешивания реакционной системы на морфологию и размер получаемых частиц автор сравнивает золь, полученный на воздухе при отсутствии

перемешивания, с золам, полученным в условиях барботирования через реакционную систему азота. При этом барботирование почему-то рассматривается лишь как способ перемешивания системы. В то же время, этот процесс способствует удалению из системы кислорода, что может привести не только к изменению скорости нуклеации частиц (и, как следствие, их размера), но и их фазового состава. Почему этот факт никак не учитывается?

4. Непонятно, чем обусловлен выбор количества тетраэтоксисилана, вводимого в реакционную систему при синтезе SiO_2 -оболочки? Это же замечание касается и количества того или иного красителя.

5. Обсуждая влияние концентрации тетраэтоксисилана и размера магнитных частиц-ядер на толщину формирующейся на них SiO_2 -оболочки, автор не учитывает факта нуклеации и роста новых «побочных» частиц кремнезема (судя по результатам, приведенным в п. 3.6 диссертации, этот процесс протекает весьма интенсивно). На мой взгляд, именно он, в основном, обуславливает характер обеих зависимостей.

6. Непонятно, почему понижение pH среды в процессе формирования оболочки приписывается испарению компонентов реакционной системы (стр. 71 диссертации), а не влиянию кремниевой кислоты, образующейся в процессе гидролиза тетраэтоксисилана. Непонятно также, почему автор полагает, что гидролиз прекурсора протекает на поверхности частиц, и почему с понижением pH этот процесс прекращается.

7. Целесообразно было бы пояснить, в каких условиях были получены частицы, проходящие под буквенным обозначением А1–А5, М0 и др. (табл. 3.4–3.9, 3.11). Без этого сопоставлять представленные данные с остальным экспериментальным материалом крайне сложно.

8. Целесообразно было бы указать, на каких приборах и в каких условиях были записаны спектры поглощения в видимой и ИК областях.

9. Обсуждая данные ИК-спектроскопии на стр. 96 диссертации (рис. 3.42), автор говорит о «вымывании комплекса $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$ » при многократном промывании дистиллированной водой. Очевидно, речь все же должна идти о вымывании красителя. Чем обусловлено такое вымывание, ведь флуоресцеин плохо растворим в воде? Отмечу также, что для сравнения целесообразно было бы привести ИК-спектры образцов до и после их промывки.

10. На мой взгляд, автору следовало уделить большее внимание изучению оптических свойств дисперсий, получаемых в результате прививки на поверхность частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ красителей. При этом целесообразно было, во-первых, использовать менее концентрированные растворы с целью более точного разрешения основных полос, а, во-

вторых, приводить не только спектры надосадочных жидкостей после нескольких промываний, но и спектры полученных дисперсий (или разностный спектр раствора красителя с той же концентрацией, что и в реакционной системе, и первой надосадочной жидкости). Последнее позволило бы оценить степень прививки красителя (хотя бы на качественном уровне).

11. Непонятно, к какому именно образцу относится верхний спектр, приведенный на рис. 3.44. К дисперсии «комплекса», полученного путем смешения частиц с аминосиланом и флуоресцеином (п. 2.3.4 диссертации), или к одной из дисперсий, полученных путем прививки на поверхность аминированных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ этилового эфира О-[2-бромэтил]флуоресцеина (п. 2.3.6) или флуоресцеинизотиоцианата (п. 2.3.7)?

12. Непонятно, в чем разница между рисунками 3.63 и 3.64. И там и там приведены данные дифференциальной сканирующей калориметрии для частиц Fe_3O_4 , а также для «исходных» и аминированных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Непонятно также, с чем связан тепловой эффект вблизи 640°C , характерный для частиц всех типов.

13. Целесообразно было бы уделить большее внимание обсуждению спектров люминесценции полученных систем, пояснив, какие образцы при этом использовались (порошки или дисперсии), а также чем обусловлена форма спектров, приведенных на рис. 3.71 и 3.73 диссертации.

14. Имеются ли какие-либо предположения о причинах наблюдавшегося в работе «размерного эффекта» интенсивности люминесценции $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с привитым на их поверхность этилфлуоресцеином, а также сильного различия в интенсивности флуоресценции частиц с привитыми О-[2-бромэтил]флуоресцеином и 6-(6-метокси-1,3-диоксо-1Н-бензо[де]изохинолин-2(3Н)-ил)-N-(3-триметоксисилил)пропил)гексанамидом?

Высказанные замечания не умаляют достоинств работы, причем часть из них носит рекомендательный характер.

Диссертационная работа Зайцевой М.П. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, так как в ней **решена одна из актуальных задач нанотехнологии, имеющая принципиальное значение с точки зрения создания новых материалов с регулируемой структурой и свойствами**, – разработана методика создания флуоресцентных композитных наночастиц на основе оксидов железа для магнитной дефектоскопии.

Работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно пунктам 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от

24.09.2013. № 842 (ред. от 28.08.17)), а также паспорту специальности 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы». Автор работы – Зайцева Мария Павловна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник

лаборатории поверхностных явлений

в полимерных системах

ФГБУН «Институт физической химии

и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

О.В. Дементьева

Дементьева Ольга Вадимовна, доктор химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

119071, Москва, Ленинский проспект, 31 стр. 4, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

e-mail: dema_ol@mail.ru

тел.: 8(495)9554660, +7(916)1806807

Подпись О.В. Дементьевой удостоверяю

Ученый секретарь

ФГБУН «ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина»

Е.Г. Варшавская