

В диссертационный совет Д 212.204.05
при Российском химико-
технологическом университете имени
Д.И. Менделеева

Отзыв

официального оппонента Насакиной Елены Олеговны
на диссертационную работу Зайцевой Марии Павловны «Флуоресцентные
композиционные наночастицы на основе оксидов железа для магнитной
дефектоскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и
наноматериалы

Работа Зайцевой М.П. посвящена актуальной теме, важной как с научной, так и практической точек зрения – созданию нового материала функционального назначения, обладающего наилучшими свойствами для неразрушающего контроля дефектов металлических конструкционных материалов, без которых не обходится сейчас ни одна область человеческой жизнедеятельности.

При этом за основу нового материала взяты известные соединения, широко используемые в этой области, исследованы новые вещества и их композиции, использованы проверенные временем методики и проведена значительная их модификация с целью устранения возможных недостатков и повышения функциональности получаемого продукта в сравнении с используемыми сейчас пенетрантами.

Метод магнитопорошковой люминесцентной дефектоскопии, позволяющий выявить дефекты в поверхности металлического образца, занимает среди методов неразрушающего контроля особое место за счет относительной простоты и эффективности. Однако используемые на сегодняшний день для дефектоскопии средства подходят лишь для выявления довольно крупных дефектов, так как минимальный размер магнитных частиц составляет 2 мкм. В связи с этим поставленная диссертантом задача получения флуоресцентных композиционных магнитных наноразмерных частиц, представляется крайне результативной.

На отзыв представлены диссертация общим объемом 141 страница, включающая введение, 3 главы с подразделами, включая общие выводы, библиографический список и содержащая 91 рисунок, 12 таблиц и список использованной литературы из 185 пунктов, и автореферат общим объемом 16 страниц, включая 6 рисунков, основные выводы и список опубликованных работ из 14 наименований (включая 1 патент РФ).

Во введении описываются цель работы, обосновывается ее актуальность, новизна и практическая значимость, апробация и личный вклад автора.

В первой главе приводится обзор литературы, использованной в диссертационной работе. Рассмотрены классификация и методы получения наночастиц оксидов железа с широким диапазоном размеров, а также функциональных композиционных структур различной природы на их основе. Содержание обзора показывает, что автор хорошо разбирается в выбранной сфере исследований и способен правильно поставить цель и задачи работы, сформулированные в заключении главы, и выбрать обоснованные методы их решения.

Во второй главе приводится подробный перечень и описание материалов и методов исследования.

Третья глава посвящена непосредственно созданию композиционных материалов путем модифицированной технологии осаждения из раствора. При этом исследованы зависимости формирования частиц ядра (оксидов железа) и поверхностных слоев (керамических и органических) от различных технологических параметров с использованием нескольких современных методов структурных исследований, выбраны оптимальные условия для создания функциональных композитов, предназначенных для магнитопорошковой люминесцентной дефектоскопии. Поскольку при формировании нанокомпозитов было исследовано поведение новых веществ, а также условия формирования наночастиц и слоев различной природы, в данной главе показана перспективность разработанной методики для создания и других наноразмерных и многослойных композиционных материалов функционального назначения.

Выводы соответствуют поставленным задачам. Диссертация написана доступным языком и аккуратно оформлена. Автореферат диссертации и публикации автора соответствуют представленной работе и достаточно полно ее отражают.

Новизна исследования и полученных результатов заключается, в первую очередь, в разработке ранее не существовавших функциональных многослойных наноструктурированных композиционных материалов, обладающих, согласно проведенным исследованиям, значительно улучшенными в сравнении с существующими материалами для магнитопорошковой люминесцентной дефектоскопии комплексными эксплуатационными характеристиками.

Кроме того интерес представляют проведенные исследования синтеза отдельных компонентов – наноразмерных ядер (в т.ч. предложена модификация метода старения, приводящая к уменьшению наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) до диаметра 20 нм) и поверхностных слоев (установлены закономерности получения оболочки диоксида кремния заданной толщины в результате варьирования технологических параметров на поверхности наночастиц оксидов железа различной дисперсности, а также ее амминирования различными методами для создания возможности связывания с функциональными группами активных веществ). Проведено сравнение между собой нескольких люминесцентных покрытий, в т.ч. ранее не изученных. Проведенные исследования закономерностей формирования

наноразмерных ядер и поверхностных слоев при использованных условиях представляет базу для обширных исследований в этой области.

Интересен выявленный размерный эффект влияния наночастиц оксидов железа на их магнитные свойства, который, с одной стороны, согласуется с литературными данными, вносит свой вклад в подтверждение этой теории, но в то же время вводит новую величину границы перехода от массивного состояния к наноразмерному.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов состоит в разработке комплексной технологии формирования многослойных наноразмерных композитов функционального назначения, имеющих широкие перспективы применения в неразрушающих методах анализа конструкционных материалов, биомедицине и т.д. Установлены оптимальные технологические параметры получения новых композиционных материалов для тонкой дефектоскопии металлических деталей, но также выявлена корреляция между технологическими параметрами и свойствами материалов в достаточно широком диапазоне.

Определенно практическую значимость имеет наблюдение, что после нанесения покрытия SiO_2 толщина дефектного слоя на наноразмерных ядрах оксидов железа заметно уменьшается, что вероятно способствует росту удельной намагниченности наночастиц.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации: данные показатели подтверждаются применением современных методов исследования структуры и свойств материалов, хорошей повторяемостью экспериментальных результатов, систематическим характером проведенных исследований в рамках академических научных школ, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными, основываются на представительном объеме экспериментальных и теоретических данных; результаты работы прошли апробацию на конференциях.

Основные результаты диссертации опубликованы в 16 печатных работах, в том числе 1 статье в рецензируемом отечественном журнале, рекомендованном ВАК Минобрнауки РФ, и 2 статьях в иностранных журналах. Также получен 1 патент РФ.

При этом по содержанию диссертационной работы могут быть сделаны следующие **замечания**:

✓ В выводах присутствует фраза «Выявлен размерный эффект влияния наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) на их люминесцентные свойства». Скорее всего автором допущена опечатка – у самих оксидов нет люминесценции, в фразе что-то не так – либо подразумевались для оксидов магнитные свойства, либо люминесцентные для конечных композитов.

✓ Среди задач работы значилось «Получить композиционные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и функционализировать их поверхность аминогруппами, люминофорами (флуоресцеином и его производными и производными нафталемида) и исследовать структуру и свойства». Все

вышеперечисленные исследования были проведены, однако не все результаты были занесены в текст диссертации.

✓ Диссертантом отмечается, что «при уменьшении продолжительности старения, происходит увеличение расхождения среднего размера частиц по ПЭМ и среднего диаметра кристаллитов, что может быть объяснено наличием поверхностных дефектов у частиц малого размера», в то же время по приведенной таблице, скорее, можно сделать вывод, что наибольшее расхождение наблюдается как раз для частиц наибольшего размера из исследованного диапазона.

✓ В ходе работы установлено, что люминесцентный комплекс $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2^+\text{-O}_5\text{H}_{11}\text{C}_{20}$ «вымывается при снижении pH среды (многократном промывании)» и «Гидродинамический радиус $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-АПТМС-флуоресцеин}$ в этиловом спирте составил 165 ± 17 нм». Очевидно, что автор очень хорошо разбирается в изучаемом вопросе и не хотел перегружать текст диссертации, однако для удобства читателей все же лучше было привести некое заключение-связку, как эти наблюдения повлияли на дальнейшие исследования.

✓ Схожее замечание касается сравнения синтеза наночастиц оксидов железа старением при двух разных температурах термостатирования и продолжительностях синтеза или концентрации исходных реагентов, когда не приводятся «промежуточные» данные с изменением одного параметра при сохранении постоянными других. Из текста понятно, что автор провел все соответствующие эксперименты, но привел лишь свои выводы по ним.

✓ По разработанным материалам был получен официальный акт испытаний, который к сожалению не был вынесен в приложение в тексте диссертации.


✓ Было выявлено, что оболочка SiO_2 отрицательно влияет на проявляемые люминесцентные свойства композиционных НЧ. Поднятые в работе вопросы провоцируют новые – почему в качестве связующей была использована оболочка именно из диоксида кремния, возможна ли ее замена на другие соединения, или можно обойтись совсем без связующего, например, при соответствующем подборе люминофоров, способных к непосредственному связыванию с ядром?

✓ Считаю, что диссертант проявил излишнюю скромность, утверждая, что разрабатываемые материалы прошли испытание эталоном. На мой взгляд материалы проявляют много лучшие эксплуатационные характеристики по сравнению с существующими пенетрантами высшего уровня.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы диссертанта «Флуоресцентные композиционные наночастицы на основе оксидов железа для магнитной дефектоскопии», выполненной на высоком экспериментальном, научном и методическом уровне и являющейся законченной научно-исследовательской работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития социально-экономической сферы страны.

Считаю, что представленная к защите работа по своим экспериментальному, методическому и теоретическому уровню, объему работы, научной новизне, актуальности, теоретической и практической значимости полностью отвечает требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям. По совокупности полученных результатов автор диссертации, Зайцева Мария Павловна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы.

Старший научный сотрудник,
Заместитель заведующего
лабораторией физико-химических
основ металлургии цветных и редких
металлов (№5) Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии
наук,
кандидат технических наук.
Адрес: 119334, г. Москва, Ленинский пр-т,
д.49, Тел. 8-985-966-54-08
E-mail: nacakina@mail.ru



Е.О. Насакина

Подпись Е.О. Насакиной удостоверяю.

Ученый секретарь института
К.т.н.



