

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Юдиной Елены Борисовны «Свойства карбоксилированных наноалмазов, модифицированных ионами лантаноидов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:
1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Актуальность диссертационной работы

Развитие нанотехнологий успешно расширяет диапазон применения наноуглеродных материалов, среди них наноалмазы занимают особое место, что связано с их экономически эффективным синтезом и возможностью контролируемых изменений свойств при функционализации. Это напрямую относится к наноалмазам детонационного синтеза, которые находят все более широкое применение в материаловедении, электронике, биомедицине и при решении экологических проблем. Экономические прогнозы свидетельствуют о росте рынка наноалмазов в том числе благодаря их потенциалу в сфере здравоохранения, прежде всего в системах доставки лекарств и технологиях визуализации состояния жидкости в тканях организма. Дальнейшее совершенствование спектральных характеристик, магнитных или оптических свойств наноалмазов связывают с модификацией их поверхности соединениями металлов. В этой связи диссертационная работа Е.Б. Юдиной, посвященная изучению свойств карбоксилированных наноалмазов, модифицированных ионами лантаноидов, является весьма своевременной и актуальной.

Основываясь на гипотезе о возможности модификации поверхности частиц детонационных наноалмазов (ДНА) ионами металла при ионном обмене с протонами карбоксильных групп, автором выделены два направления исследования, связанные с модификацией поверхности дезагрегированных наночастиц ионами лантаноидов и с определением практического использования таких частиц.

Степень обоснованности научных положений

В соответствии с данными направлениями сформулированы научные положения, которые подтверждаются результатами по дезагрегации наночастиц и доказательством преобладания на их поверхности карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот.

Детально описаны модифицирование ДНА путем реакции ионного обмена между протонами карбоксильных групп и ионами лантаноидов в водном растворе и физико-химические свойства ДНА в гидрозолях, а также условия стабилизации наночастиц в водно-солевых растворах.

Изучены магнитно-релаксационные характеристики суспензий частиц ДНА, модифицированных ионами гадолиния Gd^{3+} . Методом ЯМР обнаружено уменьшение

времен магнитной релаксации протонов воды. Полученные высокие значения коэффициентов релаксационной эффективности, позволили автору сделать вывод о возможном их применении в МРТ диагностике.

Частицы ДНА, модифицированные ионами Eu исследованы в качестве центров зародышеобразования при росте алмазных пленок, полученных при химическом осаждении из газовой фазы (CVD), что позволяет создавать люминесцентные области внутри алмазной структуры.

Особо следует отметить комплексные исследования выбранных объектов с использованием большого числа как спектральных, так и оптических методов. При этом приводятся, детальные описания условий проведения экспериментов, методик и анализа результатов. Каждая глава завершается краткими выводами. Основные выводы и результаты работы по изучению физико-химических свойств стабильных гидрозолей дезагрегированных алмазных наночастиц, модифицированных ионами лантаноидов, довольно надежно и всесторонне обоснованы в тексте диссертации. Степень обоснованности научных положений и полученных результатов не вызывает сомнения.

Достоверность результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием взаимодополняющих физико-химических методов анализа, на стандартизованном оборудовании специализированных аналитических центров, воспроизводимостью полученных результатов, а также соответствием полученных экспериментальных и расчетных данных литературным аналогам.

Достоверность и обоснованность научных результатов диссертационной работы подтверждается широкой апробацией на 11 международных и всероссийских конференциях, а также 7 научными работами Е.Б. Юдиной, опубликованными в ведущих рецензируемых научных изданиях.

Научная новизна и значимость

В диссертации Е.Б. Юдиной представлены следующие новые научные результаты, способствующие развитию нанотехнологии и созданию новых наноматериалов для биомедицины:

получены дезагрегированные частицы ДНА и определены функциональные группы на поверхности частиц. В гидрозолях стабилизированных частиц 3.3 – 4.4 нм, определены электрические свойства поверхности и экспериментально подтверждены реакции ионного обмена между карбоксильными группами на поверхности ДНА и ионами лантаноидов. Впервые предложен метод количественного определения числа ионов металла, присоединяемого к отдельной частице ДНА.

Модификация поверхности частиц ДНА ионами Gd значительно увеличивает скорости релаксации протонов гидрозоля. Впервые получены коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксационной эффективности, которые составляют $r_1 = 33.4 \pm 0.6 \text{ ммоль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $r_2 = 332 \pm 13 \text{ ммоль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соответственно.

Дезагрегированные частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, были использованы в качестве прекурсора при CVD получении алмазной пленки. Экспериментально подтверждено образование центров люминесценции в структуре алмазной пленки.

Полученные гидрозоли ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} и Eu^{3+} , определили практическую важность исследований. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для разработки новых контрастных веществ, применяемых при магнитно-резонансной диагностике. Причем частицы ДНА, модифицированные ионами гадолиния, оказываются более эффективными (меньшее значение времен релаксации протонов воды) по сравнению с традиционными контрастными веществами.

Диссертация состоит из «Введения»; 5 глав, «Заключения», «Списка цитируемой литературы» (145 наименований)

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования. Приведены основные положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации приведен обзор современных литературных источников в области химии поверхности наноалмазов детонационного синтеза (ДНА), проводится анализ способа их получения, вариации состава и свойств поверхности ДНА. Особое внимание уделено обсуждению методов дезагрегации частиц ДНА и выбору технологии получения стабильных гидрозолей, состоящих из первичных частиц. Для решения задач биомедицины и технологии новых материалов обсуждаются методы модификации поверхности ДНА соединениями металлов. На основе анализа литературных данных сформулированные задачи диссертационной работы

Во второй главе диссертации рассмотрены методы синтеза и исследования образцов. Охарактеризованы гидрозоли дезагрегированных частиц ДНА, которые использованы для получения гидрозолей частиц ДНА, отличающиеся размерами дисперсной фазы; использованные для последующей модификации их поверхности ионами гадолиния и европия. Описаны методы получения частиц ДНА,

модифицированных ионами Gd^{3+} и стабилизированных с помощью поли-N-винилпирролидона (ПВП) в водно-соляном растворе, и CVD алмазной пленки, легированной ионами Eu^{3+} .

Использованные методы исследования позволили проанализировать элементный состав всех полученных образцов, определить химический состав поверхности частиц ДНА, свойства дисперсных частиц ДНА и частиц ДНА, модифицированных ионами Gd и Eu, и свойства алмазной пленки. В работе использованы несколько взаимодополняющих методов анализа.

В третьей главе приводятся экспериментальные результаты исследования дезагрегированных частиц ДНА в порошках и гидрозолях, которые используются в последующих экспериментах. Наличие карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот на поверхности дезагрегированных частиц ДНА подтверждено методами пиролитической масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Анализ электроповерхностных свойств частиц в гидрозолях в зависимости от размеров частиц показал, что с уменьшением размера увеличиваются плотность поверхностного заряда и электрокинетический потенциал, что свидетельствует об ослаблении интенсивности противоионной конденсации.

В четвертой главе работы приводятся результаты исследований порошков и гидрозолей частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов. Получена корреляция результатов гравиметрического и EDX анализов порошков ДНА с результатами титриметрических методов анализа гидрозолей. Показано, что при использовании нитратов лантаноидов предельное количество лантаноидов составляет 8-9, и при использовании ацетатов – 14-15 ионов на частицу ДНА. Применение методов кондуктометрического титрования и электрофоретической подвижности позволяет определить содержание ионов Ln^{3+} на поверхности частиц ДНА.

В пятой главе рассмотрены возможные применения гидрозолей ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} и Eu^{3+} . Относительно высокие коэффициенты релаксационной эффективности частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} , дают основание для применения их в качестве контрастных веществ в МРТ.

Гидрозоли ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} , могут быть использованы в технологии CVD роста алмазных пленок с введенными ионами Eu^{3+} . разработанная технология может применяться для получения CVD алмазных пленок, в структуру которых введены иные металлы.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы.

Диссертация Е.Б. Юдиной написана хорошим научным языком, грамотно, с минимумом орфографических ошибок и опечаток.

Автореферат отражает все основные положения диссертационной работы и составлен в полном соответствии с содержанием диссертации.

Полученные автором результаты определили практическую важность исследований, способствующих развитию нанотехнологии и созданию новых наноматериалов для биомедицины и оптики.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на общее положительное впечатление от диссертационной работы по тексту диссертации имеются следующие замечания:

1. В качестве общего замечания следует указать на повторяющееся в каждой главе подробное обращение к методической части исследования и анализу литературы, что при наличии такого большого количества методов анализа вносит определенные трудности в осмысленное восприятие результатов при чтении данного материала.

2. Во второй главе (стр.43) приводится детальное описание пробоподготовки для СЭМ и EDX. *Поверхность анализируемого образца должна быть проводящей. Что использовали для напыления?*

3. В третьей главе рассматриваются результаты пиролизической деструкции ДНА. стр.53-54. Не могу согласиться с фразой *...деструкция поверхности ДТА...Каким образом можно отделить поверхность ДТА?*

...Обращает на себя внимание термограмма 18 массы при 300 и 400 °С. При этих температурах вода является основным продуктом и выделяется с постоянной скоростью в течение изотермической выдержки...Не рассматривался ли вопрос о критической температуре воды ~ 375 °С?

4. Отсутствие согласования и ошибки

стр. 17 *...химический состав поверхности, образуемый в результате отжига в воздушной атмосфере*

стр.19. *...на равновесие реакции (1.6) = ошибка в ссылке*

стр.24... *высокие показатели твердости, химической устойчивости* *наноалмаза*

стр.39 *...обусловлено реакцией обмена между ионами, обладающих различными величинами электропроводности*

стр.49. *формула 2.3 - нет расшифровки обозначения F.*

стр.73 *из Рисунка 5.2, гораздо значительное увеличение скоростей релаксации..*

Перечисленные выше вопросы и замечания не оказывают существенного влияния на высокую оценку общего уровня научной и практической значимости диссертационной работы Е.Б. Юдиной.

Общее заключение по диссертационной работе

Полученные в рамках диссертационной работы результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация Елены Борисовны Юдиной представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития физико-химических основ нанотехнологии и синтеза новых материалов. Предложенные автором подходы к синтезу модифицированных лантаноидами дезагрегированных наноалмазов можно рассматривать как научно-обоснованные технологические решения повышения эффективности, надёжности и качества наноматериалов для биомедицины и оптики.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), а ее автор, Елена Борисовна Юдина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Рожкова Наталья Николаевна

Доктор химических наук 02.00.21 Химия твердого тела,

Старший научный сотрудник

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр "Карельский научный центр

Российской академии наук",

Заведующая лабораторией физико-химических исследований
наноматериалов

Адрес: 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, д.11, ИГ КарНЦ РАН

Телефон: +7(911)401-87-02

Адрес электронной почты: rozhkova@krc.karelia.ru

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

ВЕДУЩИЙ ДОКУМЕНТОВЕД

Л. В. ТИТОВА

24 января 2025 г.

