

На правах рукописи



Юдина Елена Борисовна

СВОЙСТВА КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Вуль Александр Яковлевич
Официальные оппоненты:	Коробов Михаил Валерьевич , доктор химических наук, профессор, федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор Рожкова Наталья Николаевна , доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук», заведующий лабораторией
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Защита состоится 19 февраля 2025 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://spbti.ru/filecat/503>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@spbti.ru

Автореферат разослан декабря 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Среди углеродных наноструктур, открытых на рубеже XX-XXI вв., таких как фуллерены, нанотрубки, графены, особое место занимают алмазные наночастицы.

Как известно, синтез алмаза из графита при высоких давлениях и температурах (НРНТ синтез) был впервые осуществлен в 50-х гг XX века, и с тех пор алмазные порошки получили широкое применение в промышленности. В основном микрокристаллы НРНТ алмазов использовались для шлифовки и полировки изделий из цветных металлов и для финишной обработки кремниевых пластин в развивающейся полупроводниковой электронике. Очевидная необходимость в уменьшении размеров частиц алмазного порошка и трудность в дроблении и фракционировании его по размерам привело к необходимости разработки технологического способа получения алмазных частиц нанометровых размеров.

Такой способ был предложен в начале 60-х гг. в СССР и состоял в формировании алмазных наночастиц непосредственно в процессе взрыва из атомов углерода взрывчатого вещества. Малое время прохождения взрывной волны (единицы микросекунд) приводят к формированию частиц со средним размером кристаллитов 3 – 5 нм. Этот так называемый детонационный синтез алмаза получил в последующие годы широкое распространение. В настоящее время промышленное производство детонационных наноалмазов (ДНА) осуществляется кроме России, в США, Китае, Японии и в ряде европейских стран.

В последнее десятилетие основное внимание исследователей было сосредоточено на решение проблемы агрегации частиц ДНА. Частицы порошка ДНА промышленного синтеза представляют собой прочные агрегаты размером от единиц до десятков микрон.

Сравнительно недавно было предложено и успешно реализовано несколько способов дезагрегации, которые привели к получению стабильных гидрозолей ДНА со средними размерами частиц 3-5 нм.

Очевидный интерес к алмазным порошкам нанометровых размеров и гидрозолям таких частиц определяется следующими причинами. Во-первых, наноалмазы, благодаря нетоксичности и биосовместимости, перспективны в качестве носителей лекарственных препаратов в тераностике. Во-вторых, исключительные механические свойства алмазных частиц делают их привлекательными для создания высокопрочных металл-алмазных композитов, в т.ч. для гальванических покрытий.

Естественный интерес представляет применение алмазных наночастиц в технологии роста алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD метод).

Необходимость создания светоизлучающих структур на основе алмаза обусловило исследование возможностей введения соединений, содержащих ионы лантаноидов, в CVD алмазные пленки.

Степень разработанности темы исследования. Среди работ, опубликованных за последние несколько лет, отмечается тенденция к изучению механизмов присоединения ионов металла к поверхности алмазных наночастиц. Высказывается гипотеза о возможности модификации поверхности частиц ДНА ионами металла при ионном обмене с протонами карбоксильных групп. Эта гипотеза подтверждается при модификации поверхности частиц ионами двухвалентных металлов. При этом подавляющая часть исследований проводится на агрегатах частиц ДНА. Необходимость изучения процессов модификации поверхности дезагрегированных частиц ДНА обусловлена перспективностью применения таких частиц в современных технологиях.

Цели и задачи. Основной целью исследования являлось изучение физико-химических свойств алмазных наночастиц с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение основных физико-химических параметров дезагрегированных частиц ДНА:

- экспериментальное определение состава ионогенных групп на поверхности частиц ДНА;

- экспериментальное определение зависимости величины отрицательного заряда поверхности от размера алмазных наночастиц ДНА;

2. Определение характера взаимодействия ионогенных групп на поверхности частицы ДНА с лантаноидами;

3. Изучение влияния ионов лантаноидов, связанных с поверхностью частицы ДНА в гидрозоле, на релаксацию протонов воды в эффекте ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

4. Изучение возможности введения ионов лантаноидов в CVD алмазную пленку с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов.

Научное направление работы в представляемом диссертационном исследовании концентрируется на изучении физико-химических свойств стабильных гидрозолей дезагрегированных алмазных наночастиц, модифицированных ионами лантаноидов.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что впервые:

1. Изучены электрические свойства поверхности дисперсных частиц ДНА в диапазоне размеров 3.3 – 4.4 нм.

2. Экспериментально продемонстрирована реакция ионного обмена между протонами карбоксильных групп ДНА и ионами лантаноидов: Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} . Предложен и апробирован метод экспериментального определения количества ионов металла, присоединяемого к дезагрегированной частице ДНА.

3. Показано, что модификация ионами гадолиния поверхности частицы ДНА существенно увеличивает скорости релаксации протонов гидрозоля. Измеренные коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксационной эффективности 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.

4. На примере ионов европия экспериментально показано, что ионы лантаноидов могут быть введены в алмазную пленку в процессе CVD роста при использовании дезагрегированных частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для разработки новых контрастных веществ, применяемых при магнитно-резонансной диагностике. Показано, что частицы ДНА, модифицированные ионами гадолиния, способны значительно уменьшать времена релаксации протонов воды по сравнению с традиционными контрастными веществами.

2. Результаты исследований электрокинетических свойств дисперсных частиц ДНА и ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, могут служить основой для развития теории Дерягина-Ландау-Вервея-Овербека о природе устойчивости гидрозолей наночастиц.

3. Использование частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, в качестве прекурсора при CVD росте алмазных пленок открывает возможность создавать в алмазной пленке центры окраски.

Методология и методы исследования. В работе применяются экспериментальные и расчетные методы исследования.

Методики получения образцов включают: центрифугирование – для тонкого разделения частиц по размерам; метод растворного синтеза – для получения частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов; плазмохимический синтез – для получения алмазных пленок. Исследование образцов осуществлялось методами: пиролитическая масс-спектрометрия; ИК спектроскопия; рентгеновская дифракция; гравиметрический анализ; энергодисперсионный рентгеновский анализ; динамическое рассеяние света; метод доплеровского электрофореза; кислотно-основное потенциометрическое титрование; кондуктометрическое титрование; метод ^1H ядерного магнитного резонанса; фотолюминесцентный анализ; сканирующая электронная микроскопия.

На основе экспериментальных данных проводился численный расчет следующих параметров: размер области когерентного рассеяния, плотность поверхностного заряда, плотность электрокинетического заряда, поверхностный потенциал, электрокинетический потенциал, количество ионов лантаноидов на поверхности частицы ДНА.

Положения, выносимые на защиту.

1. Термообработка алмазных наночастиц в воздушной среде в процессе дезагрегации приводит к образованию на поверхности наночастиц преимущественно карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот.

2. Реакция ионного обмена между протонами карбоксильных групп дезагрегированных частиц ДНА и ионами лантаноидов приводит к химической модификации поверхности частиц ДНА ионами лантаноидов.

3. Модификация поверхности дезагрегированных частиц ДНА ионами гадолиния уменьшает времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов воды в гидрозолях.

4. Использование частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, в качестве центров зародышеобразования при росте CVD алмазных пленок позволяет получить пленки с введенными ионами европия.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность диссертационной работы обеспечивается применением взаимодополняющих методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием литературным данным.

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих научных и научно-практических всероссийских и международных конференциях: XXVII Международный симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» (Россия, Нижний Новгород, 2023); 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (Russia, Saint-Petersburg, 2021); Всероссийский семинар «Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем» (Россия, Москва, 2020); 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (Russia, Saint-Petersburg, 2019); 5th European Inorganic Chemistry Conference

(Russia, Moscow, 2019); 13th New Diamond and Nano Carbon Conference (Taiwan, Hualien, 2019), 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials (Croatia, Dubrovnik, 2018), Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Россия, Санкт-Петербург, 2018); Hasselt Diamond Workshop (Belgium, Hasselt, 2018); 13th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” (Russia, Saint-Petersburg, 2017), научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Россия, Москва, 2016).

По теме научной диссертационной работы опубликованы 7 статей в зарубежных и российских рецензируемых журналах; 11 тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций.

Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается выбор темы исследования, приводятся цели и задачи исследования, излагаются основные результаты, на основе которых сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** «Химия поверхности наноалмазных частиц детонационного синтеза (Обзор литературы)» обобщены результаты и выводы работ, посвященных теме диссертации и опубликованных к моменту постановки данного исследования.

В разделе 1.1 «Гидрозоли дезагрегированного наноалмаза детонационного синтеза: получение, состав и свойства поверхности» приводится описание объекта исследования – гидрозолей детонационных наноалмазов, краткая история метода детонационного синтеза наноалмазов. Следующий раздел 1.2 «Получение наноалмазных структур, легированных соединениями металлов» охватывает известные методы модификации поверхности алмазных наночастиц ионами лантаноидов, также рассматриваются планарные алмазные структуры, выращенные с использованием соединений лантаноидов.

Приведенный в первой главе литературный обзор показывает, что к моменту начала исследований невыясненным оставался целый ряд вопросов, которые позволили сформулировать задачи исследования.

Во **второй главе** «Синтез образцов и методы исследования» представлена информация об используемых исходных материалах и приведено описание примененных методов исследования.

Образцы промышленного ДНА производства СКТБ «Технолог» были очищены и дезагрегированы путем отжига в воздушной среде. При исследовании дезагрегированных ДНА использовались следующие методы: рентгеновская дифракция – для определения фазового состава; динамическое световое рассеяние – для определения гидродинамического диаметра частиц ДНА в гидрозоле; метод доплеровского электрофореза – для измерения электрофоретической подвижности частиц ДНА в гидрозоле; анализ зольности и энергодисперсионный рентгеновский анализ – для установления примесного состава; инфракрасная спектроскопия и время-пролетная масс-спектрометрия – для определения химического состава поверхности частиц ДНА в порошке.

Разделение по размерам дезагрегированных частиц ДНА проводилось путем центрифугирования. Полученные гидрозоли, различающиеся размерами частиц, исследовались методом кислотно-основного потенциометрического титрования для расчета потенциала и удельной плотности заряда поверхности. В качестве фонового электролита использовался раствор KCl.

Модификация поверхности дезагрегированных частиц ДНА ионами лантаноидов осуществлялась в водной среде. Для получения гидрозолей ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов (ДНА- $\{Ln\}$), в гидрозоль ДНА добавлялся раствор соли лантаноида при постоянном перемешивании. Полученная смесь центрифугировалась и декантировалась. Присутствие непрореагировавших ионов лантаноидов в надосадочной жидкости проверялось методом спектрофотометрии с использованием индикатора Арсеназо. Процесс модификации частиц ДНА ионами лантаноидов в растворах исследовался методом кондуктометрического титрования с параллельным определением электрокинетического потенциала поверхности частиц ДНА.

Стабилизации гидрозолей ДНА- $\{Gd\}$ в водно-соляном растворе (9.0 вес.% растворе NaCl) осуществлялась добавлением водного раствора поливинилпирролидона (ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП).

Определение времен магнитной релаксации протонов в гидрозолях ДНА, ДНА- $\{Gd\}$ и ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП выполнялось методом 1H ЯМР.

Нанокристаллическая алмазная пленка была получена методом CVD в плазме СВЧ разряда. CVD алмазная пленка выращивалась на кремниевой подложке, на которую предварительно наносились частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия. Полученная алмазная пленка исследовалась методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесцентного анализа.

Таким образом, достоверность сформулированных выводов подтверждается результатами нескольких взаимодополняющих методов анализа.

В **третьей главе** «Химический состав и электрические свойства поверхности дезагрегированных частиц наноалмаза» излагаются результаты исследования дезагрегированных частиц ДНА в порошках и гидрозолях, которые используются в последующих экспериментах.

В разделе 3.1 «Функциональные группы на поверхности частиц наноалмаза, полученных термообработкой в воздушной среде» приводятся результаты исследования порошков ДНА методом пиролитической масс-спектрометрии [1]. Основным результатом изложенных в этом параграфе экспериментов является вывод о том, что процесс дезагрегации, включающий отжиг частиц ДНА на воздухе, приводит к образованию карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот на поверхности частиц.

Этот вывод основан на анализе термограмм, регистрируемых в масс-спектрометре при ступенчатом возрастании температуры. Как видно на одной из представленных термограмм (Рисунок 1) при 400 °C кривая ионного тока H_2O^+ (m/z 18, где m – масса, z – заряд фрагмента) имеет монотонный характер изменения в отличие от других участков и кривой фона. Наблюдаемый медленный процесс десорбции воды не характерен для физически

адсорбированной воды, и связан, по нашему мнению, с дегидратацией карбоксильных групп.

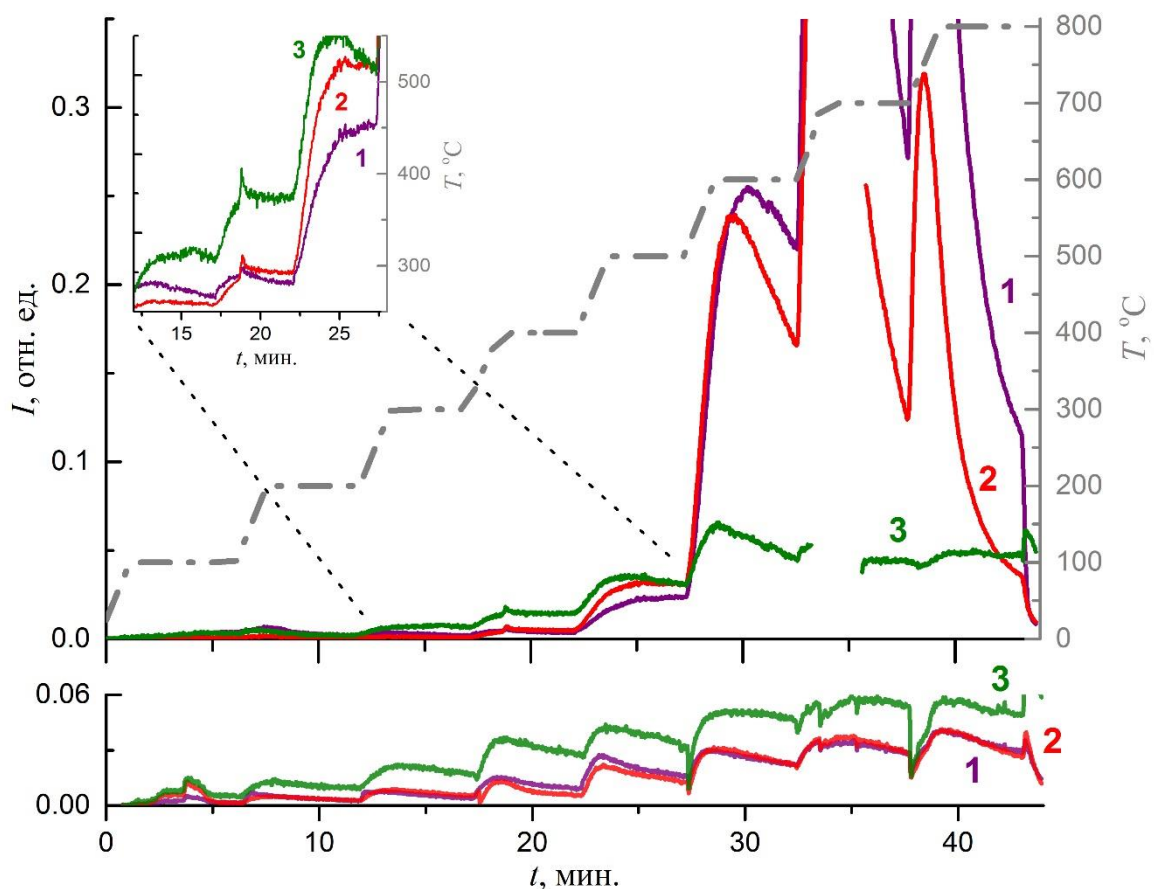


Рисунок 1 – Термограммы кислородсодержащих фрагментов, выделяющихся при пиролизе дезагрегированных частиц ДНА (сверху) и принадлежащие атмосфере проведения пиролиза (фон – снизу): 1 – m/z 28 (CO^+), 2 – m/z 44 (CO_2^+), 3 – m/z 18 (H_2O^+)

По существу, это означает, что при термическом разложении карбоксильной группы происходит дегидратация с образованием воды и кислотных ангидридов, и декарбоксилирование с образованием CO_2 и карбонилированной поверхности. Процесс декарбоксилирования сопровождается увеличением интенсивности ионного тока при m/z 44 (CO_2^+) при 500 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к выделению CO_2 , образуемого в результате деструкции оставшихся ангидридов и лактонов.

Присутствие карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот, обнаруженных методом пиролитической масс-спектрометрии, подтверждаются результатами анализа ИК спектроскопии.

В разделе 3.2 «Электрические свойства поверхности дисперсных частиц наноалмаза» излагаются результаты исследования влияния размеров частиц на потенциал поверхности и плотность отрицательного заряда [2]. Установлено, что с уменьшением размеров частиц плотность электрокинетического заряда и электрокинетический потенциал увеличиваются по абсолютной величине, при этом поверхностный потенциал и плотность поверхностного заряда изменяются не существенно.

Эти результаты основывается на расчетах, полученных из данных кислотно-основного потенциометрического титрования и измерений электрофоретической подвижности в гидрозолях, средние размеры частиц в которых соответствуют 4.4, 3.6 и 3.3 нм. Плотность поверхностного заряда σ_0 рассчитывали по формуле (1).

$$\sigma_0 = F\Gamma_{H^+,OH^-}, \quad (1)$$

где F – число Фарадея, Γ_{H^+,OH^-} – адсорбция ионов H^+ и OH^- – определялась по формуле (2).

$$\Gamma_{H^+,OH^-} = \frac{D\rho c\Delta V}{6m}, \quad (2)$$

где D – диаметр частицы ДНА, ρ – плотность частицы ДНА ($\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$), c – молярная концентрация добавляемого к образцу раствора кислоты/щелочи, ΔV – разность объемов растворов кислоты/щелочи, добавленных к гидрозолю и к раствору KCl для получения необходимого значения pH, m – масса навески порошка ДНА.

Рассчитывались поверхностный потенциал ψ_0 и плотность электрокинетического заряда σ_ζ . Электрокинетический потенциал ζ рассчитывался в приближении монолитных сферических частиц. Результаты вычислений приведены на Рисунке 2.

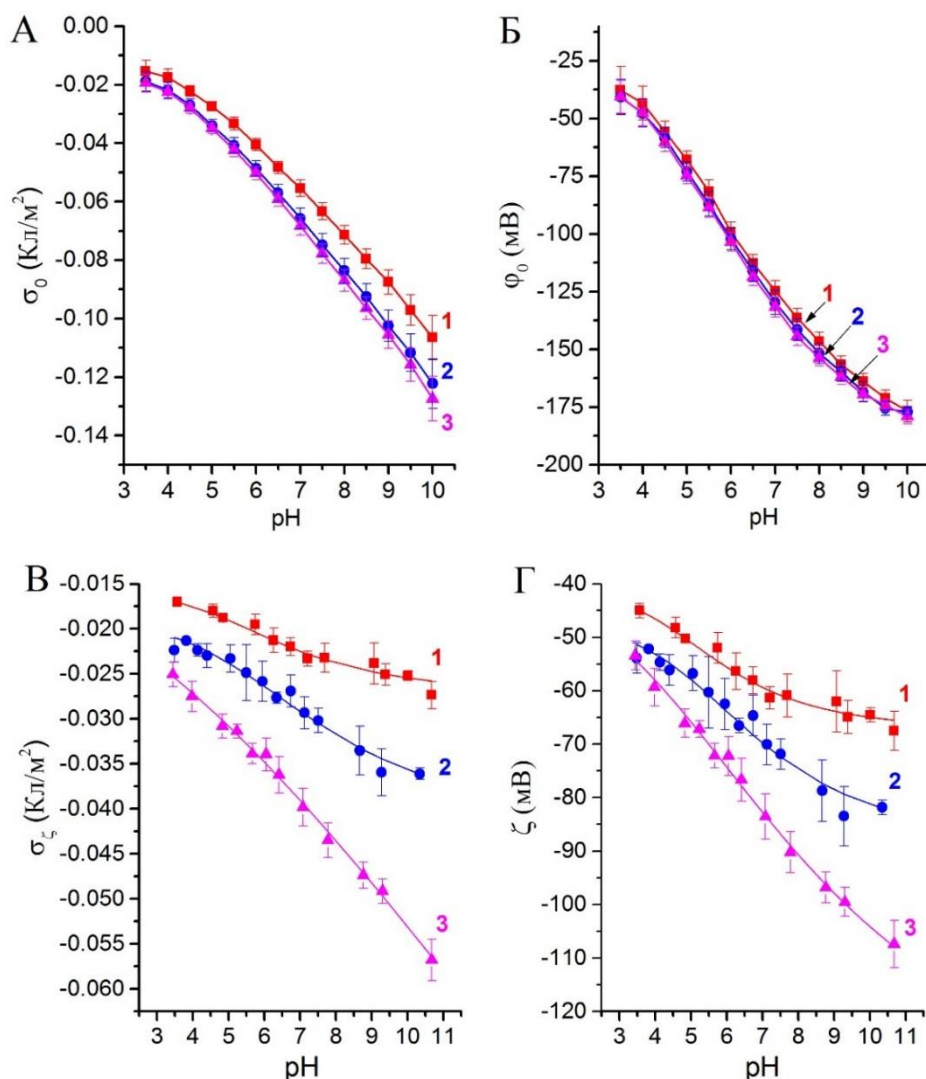


Рисунок 2 – Плотность поверхностного заряда (А), поверхностный потенциал (Б), плотность электрокинетического заряда (В) и электрокинетический потенциал (Г) частиц ДНА 4.4 нм (кривая 1), 3.6 нм (кривая 2) и 3.3 нм (кривая 3) в водных растворах КСl 0.001 М

Как видно на Рисунке 2.А,Б, размеры частиц незначительно сказываются на плотности поверхностного заряда и поверхностном потенциале. Тогда как Рисунок 2.В,Г демонстрирует, что плотность электрокинетического заряда и электрокинетический потенциал значительно возрастают с уменьшением размеров частиц и увеличением рН среды.

Итогом третьей главы явилось экспериментальное подтверждение наличия карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот, терминирующих поверхность дезагрегированных частиц ДНА. Карбоксильные группы обуславливают появление отрицательного заряда на поверхности частиц в гидрозоле. Обнаружено, что электрические свойства поверхности

дезагрегированных частиц в гидрозолях зависят от размеров частиц: с уменьшением размера увеличиваются плотность поверхностного заряда и электрокинетический потенциал.

В четвертой главе «Гидрозоли карбоксилированных наноалмазов с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов: получение и состав» приводится описание методики получения порошков и гидрозолей частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, и результаты исследований полученных образцов [3].

В разделе 4.1 «Влияние прекурсора на содержание ионов лантаноидов, связанных с поверхностью частиц наноалмаза» приводятся описание синтеза и результаты количественного анализа порошков ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов (ДНА- $\{Ln\}$).

Модификация поверхности ДНА осуществлялась добавлением растворов солей лантаноидов в гидрозоли дезагрегированных частиц ДНА, параметры которых приведены в предыдущей главе. Для приготовления водных растворов солей использовались ацетаты $Ln(OOCCCH_3)_3 \cdot 6H_2O$ и нитраты $Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ следующих лантаноидов: $Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho$. Приготовленные водные смеси различались значением pH: в случае использования растворов ацетатов значение pH смеси составляло 5.5, при использовании растворов нитратов – 3.5. Водные смеси промывались и высушивались для получения твердого продукта ДНА- $\{Ln\}$. Содержание металла в ДНА- $\{Ln\}$ определялось методом гравиметрического анализа, результаты которого приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты гравиметрического анализа ДНА- $\{Ln\}$, полученных с использованием ацетатов (1) и нитратов (2), и рассчитанное количество ионов лантаноидов на одну частицу ДНА (N_{Ln})

ДНА- $\{Ln\}$ (1)			ДНА- $\{Ln\}$ (2)		
	Ln, вес. %	N_{Ln}		Ln, вес. %	N_{Ln}
Pr	1.98	14	Pr	1.38	9
Sm	2.19	14	Sm	1.48	9
Eu	2.26	14	Eu	1.49	9
Gd	2.52	15	Gd	1.54	9

ДНА-{Ln} (1)			ДНА-{Ln} (2)		
	Ln, вес. %	N_{Ln}		Ln, вес. %	N_{Ln}
Dy	2.40	14	Dy	1.58	9
Ho	2.41	14	Ho	1.58	9

Результаты гравиметрического анализа подтверждаются методом энергодисперсионного рентгеновского (EDX – energy dispersive x-ray analysis) анализа, выполненного для образцов ДНА, модифицированных ионами европия и гадолиния.

Как видно из таблицы, содержание ионов лантаноидов зависит от аниона используемой соли и не зависит от природы катиона. Подобный эффект может быть связан с различием в рН соответствующих смесей. При повышенном рН, как в случае использования растворов ацетатов, степень диссоциации карбоксильных групп выше, чем при использовании растворов нитратов.

В разделе 4.2 «Взаимодействие дисперсных частиц наноалмаза с ионами лантаноидов» излагаются результаты исследования процесса модификации поверхности ДНА ионами лантаноидов.

Определение количества ионов европия и гадолиния, химически связанных с карбоксильными группами, проводилось титриметрическими методами: измерялись электропроводность дисперсной среды и электрофоретическая подвижность дисперсной фазы в гидрозолях ДНА при добавлении растворов лантаноидов (титрантов). Измерение удельной электропроводности K при добавлении растворов нитратов лантаноидов, или кондуктометрическое титрование, позволило определить точку эквивалентности, в которой наклон линейных участков кривых уменьшается (Рисунок 3). Это уменьшение обусловлено, прежде всего, окончанием ионного обмена между протонами карбоксильных групп и ионами лантаноидов в растворе. Протоны, как известно, обладают наибольшими значениями молярной электропроводности и, соответственно, из-за замещенных протонов происходит резкое увеличение K смеси. Дальнейшее добавление раствора соли (после замещения всех протонов

карбоксильных групп) приводит к замедлению роста K смеси. Точка эквивалентности (Рисунок 3) соответствует 8-9 ионам Eu^{3+} и Gd^{3+} на частицу ДНА. Добавление ацетатов металлов в начале титрования вызывает слабое изменение K , что может быть обусловлено протеканием побочных реакций за счет присутствия анионов слабой кислоты. После добавления определенного количества титранта кривая K приобретает линейный характер изменения. Точка эквивалентности соответствует 14-15 ионам Eu^{3+} и Gd^{3+} на частицу ДНА.

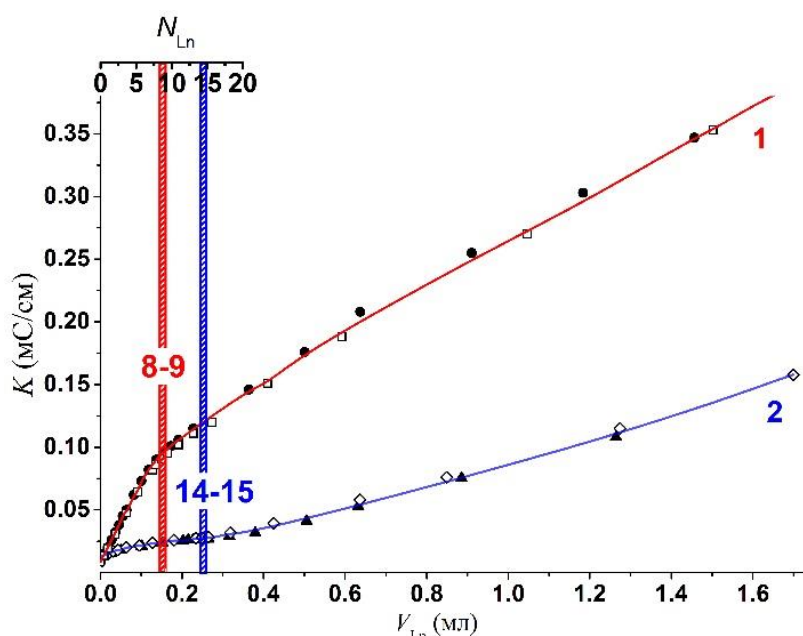


Рисунок 3 – Кондуктометрические кривые, полученные при титровании гидрозоля ДНА водными растворами $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) и $\text{Ln}(\text{OOCCN}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кривая 2), где $\text{Ln} = \text{Eu}$ (●) и Gd (□). На верхней оси отражено рассчитанное количество ионов Ln^{3+} на частицу ДНА (N_{Ln}) в точке эквивалентности

Результаты кондуктометрического титрования подтверждены при определении электрокинетического потенциала (Рисунок 4). Добавление раствора соли лантаноидов ведет к резкому уменьшению модуля электрокинетического потенциала до нулевого значения. Наличие изоэлектрической точки означает, что отрицательный заряд частиц компенсируется положительным зарядом ионов металла. Изоэлектрической точке соответствуют 8-9 ионам Eu^{3+} и Gd^{3+} на частицу ДНА в случае использования нитратов, и 14-15 – в случае использования ацетатов.

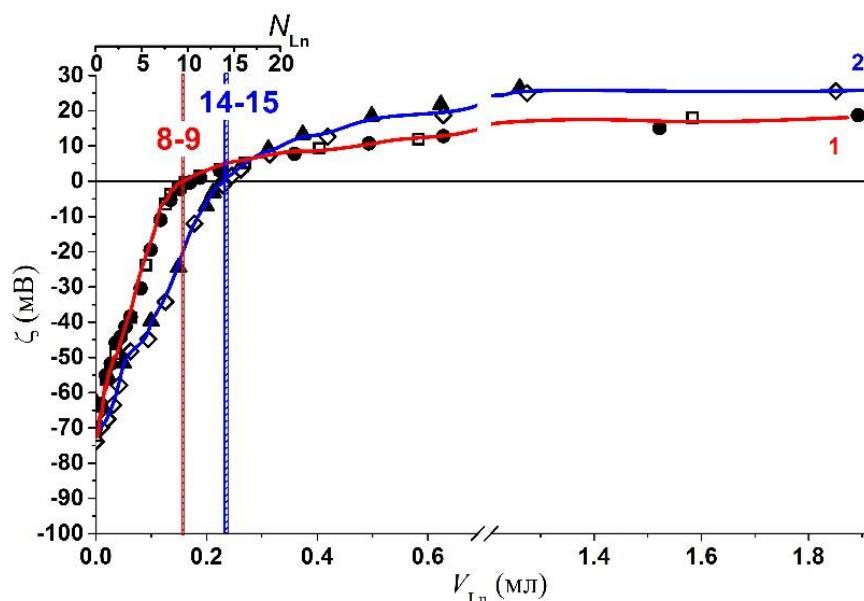


Рисунок 4 – Кривые зависимости ζ -потенциала частиц ДНА от объема добавляемых водных растворов: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) и $\text{Ln}(\text{OOCCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (кривая 2), где $\text{Ln} = \text{Eu} (\bullet)$, $\text{Gd} (\square)$.

На верхней оси отражено рассчитанное количество ионов Ln на частицу ДНА (N_{Ln}) в изoeлектрической точке

Таким образом, результаты гравиметрического и EDX анализов порошков ДНА коррелируют с результатами титриметрических методов анализа гидрозолей – при использовании нитратов лантаноидов предельное количество лантаноидов составляет 8-9 и при использовании ацетатов – 14-15 ионов на частицу ДНА.

В разделе 4.3 «Условия устойчивости гидрозолей наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов» определено предельное содержание ионов Ln^{3+} , при котором гидрозоли ДНА- $\{\text{Ln}\}$ сохраняют устойчивость. Известно, что стабильность гидрозолей определяется электрокинетическим потенциалом, и при значениях больше 30 мВ гидрозоли долгое время сохраняют седиментационную устойчивость. Как видно из приведенных экспериментальных данных, седиментационная устойчивость гидрозолей алмазных наночастиц с поверхностью, модифицированной лантаноидами, должна сохраняться при количестве до 7-8 ионов на частицу. Размер агрегатов частиц в таких устойчивых гидрозолях не превышает 20 нм.

В пятой главе «Частицы наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, для контрастных агентов в МРТ и в CVD технологии алмазных пленок» рассмотрены применения частиц ДНА с поверхностью, модифицированной $\text{Gd}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$.

В разделе 5.1 «Частицы наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} , для контрастирования при МРТ диагностике» приводятся и обсуждаются результаты измерений времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксаций протонов воды в гидрозолях ДНА, ДНА- $\{Gd\}$ [4] и гидрозолях ДНА- $\{Gd\}$, стабилизированных ПВП в водно-солевых средах (ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП) [5,6].

Установлена линейная зависимость между скоростью релаксации протонов и концентрацией гидрозолей ДНА. Такой характер зависимости обусловлен наличием поверхностных и приповерхностных парамагнитных центров, характерных для частиц ДНА. Найденные коэффициенты релаксационной эффективности для гидрозолей ДНА составили $r_1 = 2.1 \pm 0.3 \text{ ммоль}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $r_2 = 15.8 \pm 1.0 \text{ ммоль}^{-1}\text{с}^{-1}$ при температуре 37 °С. Модификация поверхности частиц ДНА парамагнитными ионами Gd^{3+} в присутствии стабилизатора способствовала семикратному увеличению данных показателей: $r_1 = 15.9 \pm 0.8 \text{ с}^{-1}\text{мМ}^{-1}$ и $r_2 = 262 \pm 15 \text{ с}^{-1}\text{мМ}^{-1}$. На Рисунках 5.А-Б представлены зависимости скоростей релаксации ядер ^1H от молярной концентрации ионов Gd^{3+} в гидрозолях ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП.

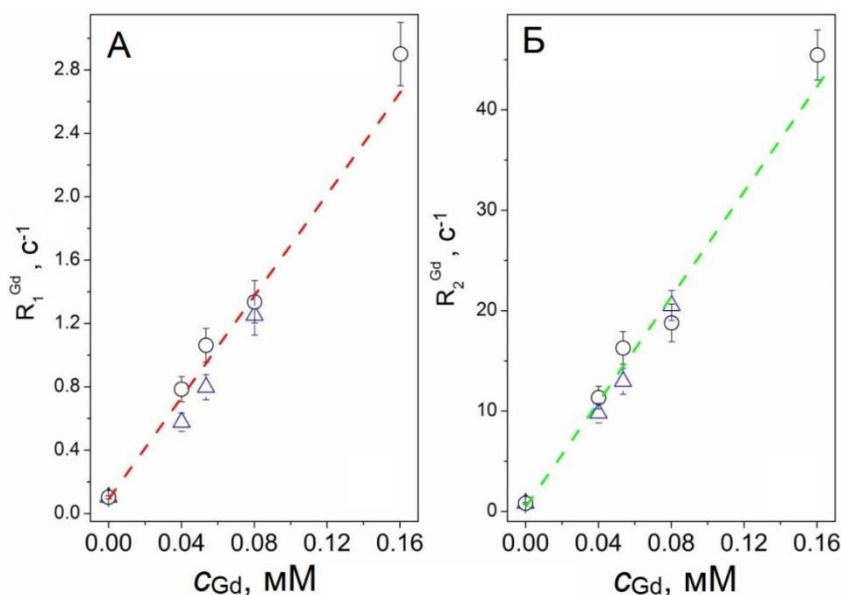


Рисунок 5 – А) Скорости спин-решеточной (R_1) и Б) спин-спиновой релаксаций (R_2) ядер ^1H гидрозолей ДНА- $\{Gd\}$ -ПВП в зависимости от молярной концентрации ионов Gd^{3+}

Для сравнения в тех же условиях проведено исследование одного из линейных Gd -содержащих МРТ контрастных агентов, широко используемых в медицинской практике, гадобеновой кислоты (Gd -БОРТА). В Таблицу 2 сведены

результаты измерений, выполненных при величине индукции магнитного поля $B_0 = 8.0$ Тл и температуре $T = 37^\circ\text{C}$.

Таблица 2 – Коэффициенты релаксационной эффективности протонов воды в растворах Gd-содержащих соединений

Соединение	r_1 , ммоль ⁻¹ с ⁻¹	r_2 , ммоль ⁻¹ с ⁻¹
Gd-БОРТА, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{GdN}_3\text{O}_{11}$	4.8	5.70
ДНА	2.3	16.3
ДНА-{Gd}	25	249
ДНА-{Gd}-ПВП	16	262

Таким образом, при анализе такого ключевого параметра МРТ контрастных веществ, как коэффициент релаксационной эффективности, частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} , существенно отличаются от Gd-содержащих медицинских препаратов. Выдвинуто предположение, что увеличение скоростей релаксации протонов обусловлено повышенным содержанием молекул воды во внутренней координационной сфере ионов гадолиния, связанных с гидратированной поверхностью частиц ДНА, по сравнению с комплексными соединениями Gd^{3+} .

В разделе 5.2 «Структура и люминесценция CVD алмазной пленки, выращенной с использованием частиц наноалмаза с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} » приводятся результаты исследований, нацеленных на формирование люминесцентных центров европия в алмазных пленках [7]. Показано, что создание таких центров может быть достигнуто путем использования частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, в процессе CVD роста в качестве центров зародышеобразования.

Получение европий-содержащей алмазной пленки осуществлялось на субмикрористаллическом алмазном слое, выращенном на кремниевой подложке, в плазме газовой смеси $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$, активированной СВЧ разрядом (2.45 ГГц). Выбранная технология и параметры роста обычно используются для синтеза нанокристаллических алмазных (НКА) пленок с дефектной структурой и пониженным содержанием примесей в виде атомов водорода и неалмазной фазы.

В качестве зародышей алмазного слоя использовались нанесенные из гидрозоля частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} .

В результате исследований определены морфология поверхности, оптические свойства и проведен анализ фаз углерода выращенной НКА пленки. Из микрофотографий поверхности НКА установлено, что первый слой представляет сплошную пленку, состоящую из алмазных кристаллитов размером 100-200 нм. Второй слой представляет отдельные и сросшиеся 20-30 нм кристаллиты, покрывающие первый слой НКА. Отмечается химическая неоднородность поверхности, как следует из спектров комбинационного рассеяния света (КРС), зарегистрированных в различных участках на поверхности НКА пленки. Параметры КРС линии при 1332 см^{-1} , соответствующей колебаниям алмазной решетки, характерны для типичной НКА пленки, выращенной на кремниевой подложке.

Фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия позволила качественно определить присутствие ионов Eu^{3+} в НКА пленке. Вне зависимости от диаметра исследуемой области и ее окраски ФЛ демонстрируют несколько линий, относящихся к электронным переходам иона Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ($\sim 580\text{ нм}$), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 625\text{ нм}$), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ($\sim 690\text{ нм}$). Как видно из Рисунка 6, спектры от различных анализируемых участков поверхности НКА пленки отличаются интенсивностью составляющих линий.

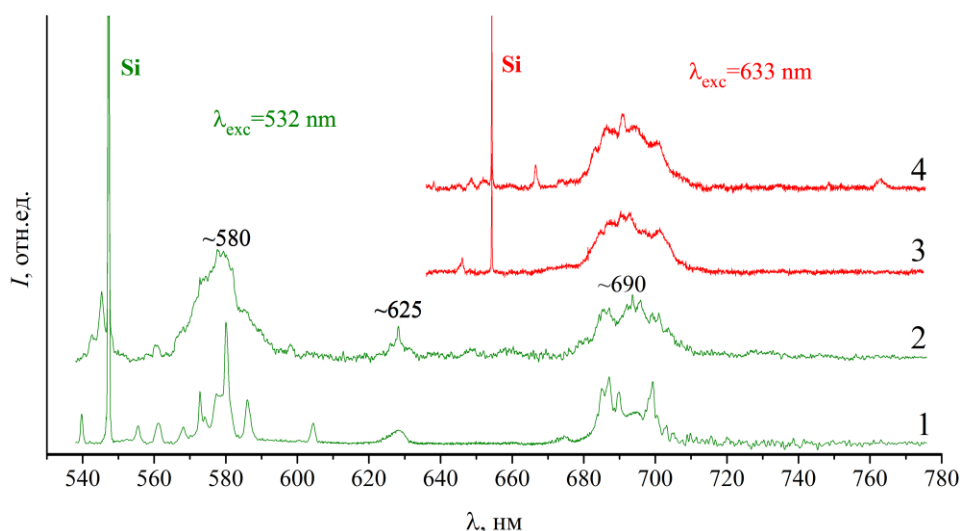


Рисунок 6 – Спектры ФЛ НКА пленки, выращенной с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} . Номерами 1- 4 обозначены различные участки на поверхности НКА пленки

Распределение люминесцентных центров по всей поверхности НКА пленки дает основание предположить, что атомы Eu(III) локализованы в структуре алмазной пленки. Выдвинуто предположение, что ионы Eu^{3+} находятся на границах алмазных зерен.

В итоге, спектры ФЛ служат свидетельством образования центров люминесценции в структуре алмазной пленки, выращенной с использованием частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} .

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Заключение

В результате проведенных исследований дезагрегированных алмазных наночастиц методом пиролитический масс-спектрометрии было экспериментально установлено, что на поверхности алмазных наночастиц, синтезированных методом детонации из углерода энергетических веществ (частиц ДНА), присутствуют карбоксильные группы.

Присутствие карбоксильных групп на поверхности алмазных наночастиц позволяет осуществить модификацию поверхности ионов лантаноидов путем реакции ионного обмена между протонами карбоксильных групп и ионами лантаноидов в водном растворе.

На содержание ионов лантаноидов, связанных с карбоксильными группами, влияет природа аниона используемой соли лантаноида. Метод титриметрии совместно с методом микроанализа позволяют определить количество ионов лантаноидов, прореагировавших с карбоксильными группами ДНА в гидрозоле. При использовании нитратов и ацетатов лантаноидов предельное количество лантаноидов составляет 7-8 и 14-15 ионов на частицу ДНА, соответственно.

При содержании ионов лантаноидов меньше предельного количества гидрозоли, содержащие частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов, являются устойчивыми. Гидрозоли характеризуются

электрокинетическим потенциалом около -30 мВ. Размер агломератов в таких гидрозолях не превышает 20 нм.

В гидрозолях, содержащих частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} , обнаружено уменьшение времен магнитной релаксации протонов воды. Найденные коэффициенты релаксационной эффективности составили $r_1 = 33.4 \pm 0.6$ ммоль $^{-1}$ с $^{-1}$ и $r_2 = 332 \pm 13$ ммоль $^{-1}$ с $^{-1}$. Высокие показатели r_1 и r_2 относительно гадолиний-содержащих медицинских препаратов и возможность стабилизации частиц в водно-солевых средах дают основания применять полученные гидрозоли в МРТ диагностике.

Гидрозоли ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} , могут применяться при CVD росте алмазных пленок. Их использование в качестве центров зародышеобразования позволяет вводить ионы европия в структуру алмазной пленки, как установлено методом фотолюминесцентного анализа.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Yudina, E.B. Pyrolysis mass-spectrometry study of detonation nanodiamonds surface chemistry / E.B. Yudina, P.A. Romanov, A.S. Chizhikova, N.N. Aruev // Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures. – 2023. – V. 31, no. 1. – P. 68-74.
2. Жуков, А.Н. Электроповерхностные свойства гидрозолей детонационного наноалмаза в зависимости от размера дисперсных частиц / А.Н. Жуков, А.В. Швидченко, Е.Б. Юдина // Коллоидный Журнал. – 2020. – Т. 82, № 4. – С. 416-422.
3. Yudina, E.B. Interaction of carboxyl groups with rare metal ions on the surface of detonation nanodiamonds / E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, I.G. Fomina [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 39-40. – P. 4345-4349.
4. Panich, A.M. Gd(III)-grafted detonation nanodiamonds for MRI contrast enhancement / A.M. Panich, M. Salti, S.D. Goren, E.B. Yudina [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2019. – V. 123, no. 4. – P. 2627-2631.
5. Kulvelis, Yu.V. Stabilization of detonation nanodiamonds hydrosol in physiological media with poly(vinylpyrrolidone) / Yu.V. Kulvelis, A.V. Shvidchenko,

A.E. Aleksenskii, E.B. Yudina [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – V. 87. – P.78-89.

6. Shames, A.I. PVP-coated Gd-grafted nanodiamonds as a novel and potentially safer contrast agent for in-vivo MRI / A.I. Shames, A.M. Panich, O. Prager, E. Yudina [et al.] // *Magn. Res. Med.* – 2021. – V. 86. – P. 935-942.
7. Yudina, E.B. CVD Nanocrystalline Diamond Film Doped with Eu / E.B. Yudina, A.E. Aleksenskii, S.A. Bogdanov [et al.] // *Materials.* – 2022. – Vol. 15, no. 16. – P. 5788.