

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной
работе ФИЦ ПХФ и МХ РАН
д.х.н. Е.В. Золотухина

«11» января 2025 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
на диссертационную работу Юдиной Елены Борисовны

СВОЙСТВА КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность исследования

Алмазные порошки получили широкое применение в промышленности уже с 50-х годов 20 века. В основном микрокристаллы алмазов, полученных из графита при высоких давлениях и температурах (НРНТ синтез), использовались для полировки изделий из драгоценных металлов и для финишной обработки кремниевых пластин в начинающей бурное развитие полупроводниковой промышленности. Очевидно, что уже тогда возникла острая необходимость в уменьшении размеров частиц, что и привело к необходимости разработки технологического способа получения алмазных частиц нанометровых размеров.

В начале 60-х гг. был разработан так называемый детонационный синтез алмаза, состоящий в формировании алмазных наночастиц непосредственно в процессе взрыва из атомов углерода взрывчатого вещества, что приводило к формированию частиц со средним размером кристаллитов 3 – 5 нм. В настоящее время промышленное производство детонационных наноалмазов (ДНА) осуществляется в России, США, Китае, Японии и в ряде европейских стран.

К основным недостаткам метода относится то, что частицы порошка ДНА промышленного синтеза представляют собой прочные агрегаты размером от единиц до десятков микрон. Сравнительно недавно были предложены и реализованы несколько способов дезагрегации, которые привели к получению стабильных гидрозолей ДНА со средними размерами частиц 3-5 нм (так называемых монокристаллических ДНА). Очевидный интерес к алмазным порошкам нанометровых размеров и гидрозолям таких частиц определяется целым рядом причин. Так, наноалмазы, благодаря нетоксичности и биосовместимости, перспективны в качестве носителей лекарственных препаратов в тераностике.

Исключительные механические свойства алмазных частиц делают их привлекательными для создания высокопрочных металл-алмазных композитов, в т.ч. для гальванических покрытий.

Перспективным является и применение алмазных наночастиц в технологии роста алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD метод). Интерес к этой технологии вызван возможностью создания светоизлучающих структур на основе алмаза в CVD пленках, что привлекает внимание к методам введения ионов металлов, особенно лантаноидов, в алмазные материалы. Среди работ, опубликованных в последние несколько лет, отмечается тенденция к изучению механизмов связывания ионов металлов с поверхностью алмазных наночастиц с целью модификации поверхности частиц ДНА при ионном обмене ионов металлов с протонами карбоксильных групп. Следует отметить, что подавляющая часть исследований в этом направлении проводится на агрегатах частиц ДНА, что резко снижает интенсивность люминесценции. Таким образом, необходимость изучения процессов модификации поверхности дезагрегированных (монокристаллических) частиц ДНА обусловлена перспективностью использования таких частиц в современных технологиях.

Научная новизна

Научная новизна исследования и представленных в диссертационной работе результатов определяется изучением фундаментальных свойств гидрозолей дезагрегированных частиц ДНА как источника монокристаллических наноалмазов и на разработку подходов к созданию новых материалов на их основе, в том числе:

1. Изучены электрические свойства поверхности дисперсных частиц ДНА в диапазоне размеров 3.3 – 4.4 нм. Впервые показано, что электроповерхностные свойства частиц в гидрозолях зависят от их размера.
2. Впервые 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+} . Разработан новый метод экспериментального определения количества ионов металла, присоединяемого к дезагрегированной частице ДНА.
3. Показано, что модификация поверхности частицы ДНА ионами гадолиния 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.

Рецензируемую работу выделяют комплексность методов исследования и систематичность подхода к определению и подтверждению свойств полученных материалов. Данные и выводы, сформулированные в работе Юдиной Е.Б., могут служить основой для дальнейших исследований в области углеродных наноматериалов.

Теоретическая и практическая значимость и рекомендации по использованию результатов и выводов

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. В результате выполнения данной работы установлено, что использование частиц ДНА с поверхностью, модифицированной ионами европия, в качестве прекурсора при CVD росте алмазных пленок открывает возможность создавать в алмазной пленке люминесцентные центры окраски.

Полученные автором результаты в будущем могут быть использованы и внедрены в практику и образовательный процесс. Методики работы с золями углеродных наночастиц могут быть использованы в учебном процессе высших учебных заведений химического, физико-химического и материаловедческого профиля.

Полученные в процессе работы данные и сформулированные Юдиной Е.Б. выводы могут служить основой для дальнейших исследований в данной области сотрудниками научно-исследовательских и образовательных центров, таких как МГУ им. М.В. Ломоносова, МГТУ им. Н.Э. Баумана, МФТИ и других.

Степень достоверности результатов

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

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

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 100 страницах, состоит из введения, обзора литературы, материалов и методов, полученных результатов и их обсуждения, заключения, списка используемой литературы, включающего 144 источника. Работа содержит 24 рисунка и 5 таблиц.

Раздел «Введение» содержит обоснования актуальности выполненного исследования, научная новизны, теоретической и практической значимости полученных результатов описаны методология и методы исследования. В данном разделе обозначены цели и задачи работы и определены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения о степени достоверности полученных результатов и об апробации результатов исследования.

В разделе «Литературный обзор» последовательно изложен материал о химии поверхности нансаалмазных частиц детонационного синтеза, о химическом составе их поверхности, а также представлены современные сведения о технологии дезагрегации наноалмазных частиц. Значительная часть литературного обзора посвящена обсуждению электрических свойств поверхности дисперсных частиц и их стабилизации в средах с высокой ионной силой, а также о легировании наноалмазных структур соединениями металлов со ссылками на публикации последних лет (последние ссылки датированы 2023 г.), что позволяет оценить современное состояние данной научной области и ее актуальность.

В главе «Синтез образцов и методы исследования» представлены реактивы и методы эксперимента, используемые при выполнении работы, а также подробно описаны оригинальные методики получения исследуемых образцов детонационных наноалмазов, включая CVD алмазных пленок. Также описано применяемое оборудование и методы работы с ним, включая методики численного расчета.

В главах 3, 4 и 5 последовательно изложены результаты, полученные в диссертационной работе. Глава 3 посвящена изучению химического состава и электрических свойств поверхности дезагрегированных частиц наноалмаза. В ходе данного исследования было экспериментально подтверждено наличие карбоксильных групп и ангидридов карбоновых кислот на поверхности дезагрегированных частиц ДНА. Доказано, что именно карбоксильные группы обуславливают появление отрицательного заряда на поверхности частиц в гидрозоле. Впервые показано, что электроповерхностные свойства частиц в гидрозолях зависят от их размеров. Так, найдено, что с уменьшением размеров частиц удельный отрицательный заряд поверхности незначительно увеличивается по абсолютной величине, при этом наблюдается существенное увеличение электрокинетического заряда.

Глава 4 посвящена получению и изучению состава и свойств карбоксилированных наноалмазов с поверхностью, модифицированной ионами лантаноидов. В частности, найдено, что предельное количество ионов металла на частицу ДНА может изменяться от 8-9 до 14-15 варьированием аниона в соли лантаноида. Помимо этого найдено, что параллельное применение методов кондуктометрического титрования и электрофоретической подвижности позволяет корректно определить содержание ионов Ln^{3+} на поверхности частиц ДНА.

Глава 5 посвящена получению материалов для решения прикладных задач. В частности, полученные диссертантом результаты дают основание считать, что частицы ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Gd^{3+} , применимы в качестве контрастных веществ при МРТ, а гидрозоли ДНА с поверхностью, модифицированной ионами Eu^{3+} , могут быть использованы в технологии CVD роста алмазных пленок, в структуру которых введены ионы различных металлов.

Общие выводы по разделам, представляющим полученные автором научные данные, помещены в конце каждой главы, что удобно при чтении. В разделе «Заключение» кратко, но емко представлены суммарные результаты выполненного исследования.

Завершает работу Список литературы из 144 наименований, причем, как упоминалось выше, последние по времени выхода цитируемые работы датированы 2023 г.

Рассматриваемая диссертация представляет собой исследование, представляющее интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и как основа для практически важных технологических решений. Работа построена весьма логично, выполнена на высоком экспериментальном уровне. Все эксперименты хорошо продуманы и тщательно проведены. Полученные в работе результаты подробно образом обсуждаются, интерпретация не вызывает сомнения. Достоверность сформулированных выводов подтверждается, как правило, результатами нескольких взаимодополняющих методов анализа. Выводы полностью отражают полученные результаты, новизна результатов не подлежит сомнению. Диссертация написана хорошим языком, легко читается и воспринимается. Полученные результаты вносят весомый вклад в данную область науки.

Замечания по диссертации немногочисленны и не снижают ценности проделанной работы. Так, весьма спорной выглядит схема на рисунке 3.2 (стр. 55), на которой приведена реакция декарбоксилирования и удаления CO_2 с поверхности ДНД, причем карбоксильные и ангидридные группы связаны с sp^3 – атомами углерода (циклогексановые циклы в конформации «кресло»). Вряд ли такое возможно, учитывая то, что поверхность наноалмазных частиц обязательно покрыта слоем sp^2 углерода и, следовательно, эти фрагменты следует представлять в виде плоских ароматических карбоновых кислот. Автор не избежал ряда своего рода вульгаризмов («озвучивание» образца при обработке ультразвуком), а также опечаток, пунктуационных и стилистических ошибок. Все это не носит принципиального характера и не снижает очень положительного впечатления от диссертации. Работа является важным и оригинальным научным исследованием, выполненном на высоком методическом уровне.

Заключение

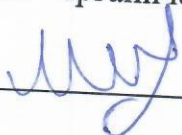
Актуальность и новизна полученных данных, высокий научный уровень работы и практическая значимость полученных результатов позволяют сделать заключение о том, что диссертация Юдиной Елены Борисовны **СВОЙСТВА КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ** является законченным научным исследованием. Диссертационная работа Юдиной Елены Борисовны соответствует всем критериям (в том числе п. 9), установленным Положением о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в текущей редакции), а сам диссертант, несомненно, заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены на семинаре Отдела органической химии и перспективных функциональных материалов Института физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра

проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
протокол № 26 от 15 января 2025 г.

Заместитель директора ИФАВ РАН по научной работе,
заведующий Отделом органической химии и перспективных функциональных
материалов

Д-р хим. наук (специальность 02.00.03 - органическая химия), профессор

 Лермонтов Сергей Андреевич

«Подпись д.х.н. С.А. Лермонтова заверяю»

Ученый секретарь ИФАВ РАН,
канд. биол. наук

 Аникина Лада Владимировна

«17» января 2025 г.

142432, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, 1,
Обособленное структурное подразделение Институт физиологически активных
веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук (ИФАВ РАН),
тел: 8(496)524-25-87, e-mail: lermontov52@yandex.ru