

УТВЕРЖДАЮ

Директор
АО «НИИГрафит»



Голиней А.И.

М.П.

23 апреля 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации, Акционерного общества «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»,
на диссертационную работу Якушевой Анастасии Сергеевны
«Исследование физико-химических и оптических свойств углеродных квантовых точек, полученных с использованием микроволнового синтеза», представленную на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертационного исследования

В настоящее время разработка и внедрение новых углеродных материалов и наноматериалов является одной из первостепенных задач для науки и наукоёмких отраслей промышленности. Углеродные материалы находят широкое применение в атомной энергетике, авиации, металлургии, космической технике, электронике, оптоэлектронике и других отраслях промышленности. В диссертационной работе Якушевой Анастасии Сергеевны представлено исследование нового типа углеродного материала - углеродных квантовых точек и приведены результаты практического применения полученных в процессе выполнения диссертационной работы образцов.

Разработан микроволновый метод получения углеродных наночастиц с флуоресцентными свойствами с характерным временем основной стадии синтеза не более 10 минут, возможностью получения продукта партиями массой до 100 г и сохранением высоких функциональных параметров. В результате получены образцы, сохраняющие эмиссионные свойства при дегидратации, что имеет высокое практическое значение с точки зрения транспортировки, хранения и многократного использования разработанных квантовых точек. Исследовано влияние параметров синтеза, таких как реакционный объем, мощность и время микроволнового излучения, тип

и количество прекурсоров, количество этапов микроволновой обработки, на численные параметры флуоресценции, подтверждена эффективность двухстадийной обработки образцов и использование аминов для их функционализации. Достиженные результаты имеют важное практическое значение для разработки и практической реализации нового функционального углеродного материала, пока ещё не представленного как на мировом, так и на отечественном рынке. Актуальность, важность и своевременность результатов исследования углеродных квантовых точек, представленных в диссертационной работе Якушевой Анастасии Сергеевны, основывается на оценке достижений мировых исследований в области углеродных наночастиц и признании значимости разработки и исследования квантовых точек как одного из важнейших классов материалов для оптоэлектроники; разработки в данной области отмечены, в частности, Нобелевской премией по химии за 2023 г.

Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства

Согласно Указу Президента Российской Федерации от 28 февраля 2024 г. № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» в ближайшее десятилетие приоритетами научно-технологического развития следует считать направления, позволяющие получить значимые научные и научно-технические результаты, создать отечественные наукоёмкие технологии и обеспечивающие переход к передовым технологиям проектирования и создания высокотехнологичной продукции, основанным на применении интеллектуальных производственных решений, роботизированных и высокопроизводительных вычислительных систем, новых материалов и химических соединений. Таким образом, получение новых углеродных материалов согласуется с общей стратегией развития науки и технологий. В свою очередь, АО «НИИГрафит», как ведущий научно-исследовательский институт по изучению и разработке специальных видов углеродных материалов и изделий (разработано более 400 марок углеродных материалов, ведутся активные разработки в области углеродных наноматериалов), отмечает важность научных результатов диссертационного исследования и перспективу практического применения нового углеродного материала в наукоёмких и инновационных секторах экономики, особенно в ключевых экологической безопасности и сохранения окружающей среды, медицины, а также для развития электроники и оптоэлектроники.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В диссертационном исследовании Якушевой Анастасии Сергеевны получены новые результаты в области теоретического и экспериментального исследования углеродных квантовых точек. Особо следует выделить следующие результаты:

- автором разработана методика микроволнового синтеза углеродных квантовых точек сложного элементного и структурного состава с воспроизводимыми параметрами флуоресценции; подтверждён контроль эмиссионных свойств углеродных квантовых точек;
- показано, что использование органических аминокислот на стадии синтеза приводит к батохромному сдвигу максимума флуоресцентного излучения до 518 нм;
- проведена комплексная оценка результатов флуориметрических измерений, выявлены характеристические пики с максимумом адсорбции в области 320–360 нм и эмиссии в области от 430 нм до 518 нм;
- установлено, что преимущественным механизмом флуоресценции образцов является молекулярный;
- на основе концентрационных кривых тушения флуоресценции была создана и проверена модель линейной регрессии для описания поведения поверхности углеродных квантовых точек при связывании катионов металла в ряду Ирвинга-Уильямса;
- впервые сформирована методика поляриметрического экспресс-анализа с применением углеродных квантовых точек, показавшая положительные результаты;
- разработан метод колориметрического анализа на основе RGB-обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под действием УФ-излучения с удовлетворительными значениями разбросов и коэффициента детерминации.

Стоит отметить, что сформулированные по результатам работы выводы и рекомендации логично вытекают из основного содержания работы и имеют научное и практическое значение.

Теоретическая значимость исследования соответствует научной новизне и состоит в разработке нового способа получения углеродных квантовых точек, исследовании механизмов их флуоресценции, исследовании влияния адсорбции металлов на оптические свойства объекта исследования.

Практическая значимость исследования:

1. Разработанный микроволновый метод получения углеродных наночастиц показал не только возможность синтеза материала за время не более 10 минут, но и получение образцов массой до 100 г с сохранением высоких функциональных параметров.
2. При реализации технологии получения наночастиц была опробована двухстадийная методика микроволнового синтеза, показавшая высокую эффективность для стабилизации флуоресценции и контролируемого батохромного смещения эмиссии.
3. В работе были получены образцы, сохраняющие эмиссионные свойства при дегидратации, что имеет решающее значение при транспортировке и хранении образцов.
4. Подтверждена эффективность флуориметрических количественных методик измерения с использованием углеродных квантовых точек в качестве меток.
5. Впервые предложена методика поляриметрического количественного анализа загрязнения ионами Cu^{2+} в пробах воды на основе поляризации флуоресценции углеродных квантовых точек.
6. Разработана методика колориметрического анализа на основе изменения флуоресцентных характеристик углеродных квантовых точек.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Обоснованность научных результатов автора подтверждается использованием в диссертационной работе общепринятых и воспроизводимых методов измерения: абсорбционного спектрального анализа, флуоресцентного спектрального анализа, поляризационного флуоресцентного анализа, измерений размерных характеристик методом динамического рассеяния света, измерений дзета-потенциала, ИК–Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии. Анализ результатов был проведён с использованием теории комплексных соединений, теории органических люминофоров; были использованы правила проведения аналитических измерений и компьютерная обработка графических и численных результатов. Достоверность теоретически и практически значимых результатов работы была подтверждена в ходе апробации основных результатов работы на пяти конференциях и публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Сопоставление полученных результатов с уровнем современной науки

Краткое исследование области науки показало, что начиная с 2004 года было установлено, что для получения флуоресцентных углеродных квантовых точек

со стабильными оптическими характеристиками наиболее эффективным является метод гидротермального синтеза. В дальнейшем внедрение технологии микроволнового синтеза позволило снизить энергетические и экономические затраты на получение флуоресцентных частиц. Использование строго определённых химических реакций и соотношений прекурсоров позволило получать контролируемые и воспроизводимые параметры флуоресценции. Были изучены механизмы формирования флуоресцентных переходов в углеродных квантовых точках. Вместе с тем, в настоящее время в тематической области исследования опубликовано недостаточно результатов, касающихся зависимостей физических эффектов и морфологических особенностей структуры углеродных квантовых точек от химического состава.

Результаты диссертационного исследования внесли заметный вклад в развитие темы углеродных квантовых точек. Автором диссертационной работы предложены новые пути получения и использования углеродных квантовых точек. Немаловажным является результат исследования механизмов флуоресценции квантовых точек и контроля их параметров, как частного решения основной научной проблемы в области углеродных квантовых точек.

Объем и структура диссертационной работы

Текст работы содержит введение, заключение и семь глав. Диссертация изложена на 111 страницах, включает 38 рисунков, 9 таблиц, 26 формул и 184 источника литературы.

В главе «Введение» обоснована актуальность темы, показана степень разработанности научных проблем, связанных с получением и исследованием свойств углеродных квантовых точек, сформулированы цель работы и ее задачи, обоснована научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе содержится обзор литературных данных, посвященных способам получения, физическим, физико-химическим свойствам и областям применения углеродных квантовых точек, сформулированы проблемы и перспективы тематики.

Во второй главе описаны методы получения углеродных квантовых точек, материалы и оборудование, приведен перечень полученных в работе образцов с учетом варьирования параметров синтеза.

В третьей главе описаны методы исследований и измерений, использованных в работе. Подробно описаны механизмы взаимодействия вещества с излучением видимой и ультрафиолетовой области, подробно описаны методики измерения оптических свойств.

В четвертой главе описаны оптические свойства и структура синтезированных углеродных квантовых точек. Показано несоответствие их квантового размерного эффекта

модели Брюса и DLF. Показано, что вероятный механизм флуоресценции – молекулярный. Охарактеризована микроструктура, элементный состав и дзета-потенциалы суспензий углеродных квантовых точек.

В пятой главе приведены численные параметры эмиссионных свойств синтезированных квантовых точек, стабильности интенсивности флуоресценции, влияния взаимодействия поверхности с двухзарядными ионами d- и s-металлов на интенсивность флуоресценции. Установлено влияние модификации поверхности углеродных квантовых точек на вид распределения частиц по размерам, появление полос поглощения в инфракрасном диапазоне и смещение характеристических пиков поглощения.

В шестой главе изучено влияние адсорбции-комплексобразования в суспензиях углеродных квантовых точек на интенсивность и поляризацию флуоресценции в суспензиях. Построена калибровочная кривая в координатах «поляризация флуоресценции-концентрация ионов меди», имеющая практическое значения для развития аналитических методов обнаружения ионов Cu^{2+} .

В седьмой главе разработаны методические основы обнаружения ионов меди на примере морской воды колориметрическим методом с использованием углеродных квантовых точек. Лабораторный вариант реализации методики отличается экспрессностью и высоким качеством анализа в широком диапазоне концентраций.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам работы.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат содержит краткое содержание глав диссертационного исследования, основные выводы и результаты. Отдельными разделами выделены цель и задачи исследования, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, основные положения, выносимые на защиту. Содержание автореферата полностью отражает основные результаты диссертационного исследования.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Высокая теоретическая и практическая значимость результатов диссертационного исследования Якушевой Анастасии Сергеевны позволяет сформулировать следующие рекомендации по внедрению результатов работы.

Образцы углеродного материала, обладающие флуоресцентными свойствами, могут быть использованы в качестве функциональных добавок в композиционные материалы и волокна с целью улучшения их функциональных характеристик и формирования оптических свойств. Материал может быть предложен в качестве более дешёвой замены молекулярных флуорофоров.

Практические результаты работы могут быть использованы в аналитических центрах и лабораториях, использующих спектроскопические методы исследования, например, ООО «Аквафор», ГК «Гейзер», АО «БВТ БАРЬЕР РУС», лабораторных центрах «МГУЛАБ – Испытательный центр», испытательной лаборатории «Лаб24», АО «Мосводоканал».

Результаты теоретических исследований диссертационной работы автору рекомендуются к развитию в коллаборации с ведущими исследовательскими центрами и научными школами России по изучению новых материалов, проявляющих квантовый размерный эффект: НИЦ «Курчатовский институт», МФТИ, МГУ им. М.В. Ломоносова.

Замечания

Несмотря на общее положительное впечатление от работы, при детальном рассмотрении и анализе материалов диссертационного исследования были сформулированы следующие вопросы и замечания:

1. На рисунках 13-15 приведен предполагаемый автором механизм образования углеродных квантовых точек, однако подтверждений данного механизма ни путем анализа литературных источников, ни на основе оригинальных данных в работе не приведено. Интересно было бы услышать мнение автора о возможности влияния параметров процесса микроволнового синтеза на скорости реакций, приводящих к образованию углеродных квантовых точек, смещение относительных уровней энергии переходных состояний.

2. При анализе размерного эффекта в гл. 4.1.2 не приведены источники данных по диэлектрической проницаемости и эффективным массам носителей заряда, принятым в расчетах.

3. Микроструктура синтезированных углеродных квантовых точек надежно не подтверждена. Желательно было бы шире использовать высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию, электронную дифракцию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

4. В методической части при описании спектроскопических и коллоидно-химических (динамическое светорассеяние, измерения дзета-потенциала) не приведены условия подготовки суспензий (в частности, концентрация дисперсной фазы). Не приведено закономерностей между способом модификации поверхности углеродных квантовых точек и величиной дзета-потенциалов.

Сделанные замечания носят частный характер и не ставят под сомнения основные результаты и выводы диссертации, не снижают научной и практической значимости диссертации.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Основные научные положения работы, результаты, выносимые на защиту, и выводы соответствуют паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния по пунктам:

п.2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

п.6. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

п.7. Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел.

Диссертационная работа Якушевой Анастасии Сергеевны является завершённой научно-исследовательской работой, выполненной автором самостоятельно и на высоком уровне.

Изложение результатов диссертационного исследования имеет логичную последовательную структуру. Теоретические и практические результаты диссертационного исследования соответствуют требованиям, предъявляемым к диссертациям, представляемым на соискание ученой степени кандидата наук, отличаются новизной, высокой теоретической и практической значимостью.

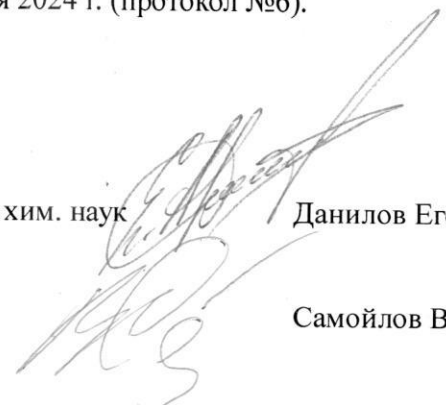
С точки зрения актуальности и степени разработанности темы исследования, научной новизне, теоретической и практической значимости, положениям, выносимым на защиту, личному вкладу соискателя и объёму исследования, диссертационная работа Якушевой Анастасии Сергеевны «Исследование физико-химических и оптических свойств углеродных квантовых точек, полученных с использованием микроволнового синтеза» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2023 года № 842 (ред. от 25.01.2024), частью 2 пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а её автор Якушева Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен по результатам рассмотрения публикаций научного исследования, диссертации и устного доклада диссертационного исследования Якушевой А.С. на заседании научно-технического совета Акционерного общества «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» 12 марта 2024 г. (протокол заседания №4). Отзыв утвержден на заседании НТС АО «НИИГрафит» от 23 апреля 2024 г. (протокол №6).

Отзыв подготовили:

Начальник управления

функциональных материалов, канд. хим. наук

 Данилов Егор Андреевич

Гл. научн. сотр., д-р техн. наук

 Самойлов Владимир Маркович

Заместитель председателя НТС,

Заместитель директора

по науке и инновациям, канд. техн. наук

 Гареев Артур Радикович

Ученый секретарь НТС, канд. техн. наук

 Фирсова Татьяна Данииловна

Контакты ведущей организации

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

Адрес: 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2. стр. 1

Тел. +7 (495) 278-00-08, эл. почта: info_grafit@rosatom.ru, адрес сайта: <https://niigrafit.ru>