

ФАНО РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физического материаловедения
Сибирского отделения
Российской академии наук
(ИФМ СО РАН)

Сахьяновой ул., д. 6, Улан-Удэ, 670047
Тел./факс: (3012) 43-31-84, 43-32-24,
E-mail: dir@ipms.bscnet.ru
ОКПО 90044739, ОГРН 1110327014203,
ИНН/КПП 0323359566/032301001

от _____ № _____
на вх. _____

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Института физического
материаловедения СО РАН

доктор технических наук, профессор
Семенов Александр Петрович



« 17 » апреля _____ 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гончаровой Елены Анатольевны «Получение железосодержащих порошков фуллеренов и фуллеренолов, их свойства и применение», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы

В настоящее время исследование и применение фуллеренов и фуллеренолов сдерживаются их высокой стоимостью, которая связана с низкой экономической эффективностью технологий получения. Большинство методов синтеза фуллеренолов предполагают предварительную экстракцию фуллеренов из продуктов термического разложения графита – углеродных конденсатов, получаемых при электродуговом испарении графита. Из-за малого содержания фуллеренов в углеродных конденсатах и очень низкой их растворимости стадии экстракции, разделения и очистки фуллеренов являются высоко затратными. Кроме того, используемые растворители образуют с фуллеренами трудно разрушимые сольваты, проявляющие токсические свойства в опытах *in vivo*. Поэтому для последующего использования фуллеренов в качестве объекта биомедицинских исследований важно найти способ их выделения, позволяющий избежать применения органических растворителей.

В настоящей работе предложен синтез фуллеренолов непосредственно из фуллеренсодержащего углеродного конденсата. Вместо стадии экстракции фуллеренов предлагается использовать термоокисление аморфного углерода в фуллеренсодержащем углеродном конденсате, инициируемое трис-ацетилацетонатом железа, с последующим прямым окислением фуллеренов в обогащенном фуллеренами материале без использования щелочи. Данный подход позволяет исключить применение органических растворителей и делает принципиально возможным получение новых водорастворимых порошковых материалов на основе железофуллеренов при использовании в качестве исходного реагента фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, модифицированных железом.

В диссертационной работе Гончаровой Е.А., целью которой являлось получение порошков железосодержащих фуллеренов и фуллеренолов на основе процессов термического и химического окисления фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, найдены ответы на перечисленные вопросы. Поэтому тематика диссертационной работы Е.А.Гончаровой представляется актуальной.

Оценка структуры и содержания работы

Содержание и структура диссертации находится в логическом единстве и соответствует поставленной цели исследования, критерию внутреннего единства.

При выполнении работы в диссертации решен ряд задач, последовательно реализующих поставленную цель:

1. Исследование термического поведения порошковых смесей фуллерена C_{60} с трис-ацетилацетонатом железа методом термического анализа;
 2. Установление состава продуктов термического взаимодействия порошковых смесей фуллеренсодержащего углеродного конденсата и фуллеренсодержащего модифицированного железом углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа;
 3. Синтез железосодержащих фуллеренолов;
 4. Определение состава и физико-химических свойств синтезированных фуллеренолов.
- По всем рассмотренным проблемам в диссертации получены новые и научно-значимые результаты.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения с общим объемом 113 страниц, содержит 55 рисунков и 7 таблиц, 130 наименований цитируемой литературы.

Во введении автором обоснованы актуальность выбранной темы диссертации, цели, указана научная новизна и практическая ценность полученных в работе результатов, представлены научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и содержит подробный анализ литературных данных, касающихся способов получения фуллеренов. Показано, что самым эффективным и распространенным методом синтеза фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов. В этом методе наряду с фуллеренами различных масс возможно получение металлофуллереновых аддуктов, а также наночастиц металлов, покрытых углеродной оболочкой. Такие материалы образуются при распылении графитовых электродов, содержащих требуемый металл, и могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения новых фуллереновых производных. Далее, из продуктов электродугового синтеза (фуллеренсодержащей сажи) фуллерены выделяют растворением в неполярных органических растворителях, после высушивания растворов получают смеси, состоящие в основном из C_{60} , C_{70} и незначительного количества высших фуллеренов. Обсуждаются перспективы применения фуллеренов и их производных. Особое внимание уделено полигидроксилированным фуллеренам как соединениям многообещающим для применения в качестве лекарственных средств и компонентов композиционных биоматериалов, в том числе искусственных мышц. В обзоре показано, что низкая экономическая эффективность технологии производства фуллеренов (и как следствие высокая стоимость фуллеренов и их производных) в наибольшей степени определяется стадиями выделения и разделения фуллеренов, это заставляет производителей искать пути ее совершенствования.

Автором, на основе литературного обзора обоснован выбор методики выделения фуллеренов из углеродных конденсатов путем введения ацетилацетоната железа и последующим термоокислением аморфного углерода в потоке воздуха, поставлены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе соискателем приведены исследования состава фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, образующихся при распылении графитовых электродов в электрической дуге высокочастотного диапазона. Для введения железа в электрическую дугу в электродах проделывали отверстие, которое заполняли порошком железа. При остывании углеродного пара на стенках камеры образуются фуллеренсодержащие углеродные конденсаты. Количество фуллеренов в конденсатах зависит от условий синтеза (давления инертного газа, силы тока, питающей электрическую дугу). В работе были получены конденсаты, состоящие из аморфного ультрадисперсного углерода (80-90 масс. %), фуллеренов (7-10 масс. %), исходного графита (1-2 масс. %). Железофуллереновый углеродный конденсат содержал железо (5-10 масс. %) в виде металлического α -железа, карбидов, оксидов.

По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии определен состав фуллереновых смесей, экстрагированных толуолом из конденсатов, и показано, что он практически одинаков: приблизительно 75 масс.% C_{60} , 20 масс.% C_{70} , оксиды фуллеренов C_{60} и C_{70} и около 3 масс. % высших фуллеренов.

Методом жидкофазного окисления C_{60} концентрированной азотной кислотой с последующим гидролизом промежуточного полинитрофуллерена водой получен фуллеренол состава $C_{60}O_x(OH)_y$, где $x+y=18-20$ (фуллеренол I), охарактеризованный по данным ИК, фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и хроматографического анализа. Показаны значительные временные затраты на экстракцию фуллеренов из 2 г сажи, для осуществления реакции гидроксирования фуллерена с выходом конечного продукта 70 %. При этом, был использован значительный объем органических растворителей для экстракции и разделения фуллереновой смеси.

Сделан вывод о целесообразности проведения гидроксирования фуллеренов напрямую в фуллеренсодержащем углеродном конденсате, для исключения расходов, связанных с выделением фуллеренов, и существенного сокращения временных затрат.

В третьей главе приведены результаты исследования стабильности и превращения фуллеренов и ацетилацетоната железа в термических реакциях, использование реакции фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа для выжигания не связанного в фуллерены аморфного углерода.

Обсуждаются результаты исследования термического твердофазного взаимодействия в смесях трис-ацетилацетоната железа, обладающего летучестью, и фуллерена C_{60} в воздушной среде. Показано, что наблюдаемое возгорание при нагревании в воздушной среде (~160–180°C) и последующее тление смеси $C_{60} + Fe(acac)_3$ при температуре существенно более низкой, чем температура термического распада комплекса $Fe(acac)_3$ (~350°C), являются следствием термоокислительной деструкции комплекса металла, сопровождающейся горением органической части комплекса в присутствии фуллерена. В этих условиях не происходит сублимации C_{60} или разрушения фуллеренового каркаса. Температурное поведение спектров ЭПР продуктов термических реакций порошковых смесей фуллерита с трис-ацетилацетонатом железа, уширенные рефлексы РФА характеризуют материалы, образующиеся в исследуемом процессе, как композиционные на основе порошкового фуллерита, допированного наночастицами магнетита. При нагревании таких материалов в кислых растворах (HCl) при обработке перекисью водорода образуются железосодержащие фуллеренолы с небольшим числом OH-групп (3 – 9), не обладающие растворимостью в воде.

В четвертой главе автором приведены экспериментальные исследования по разработке методики синтеза фуллеренолов с использованием в качестве исходного продукта непосредственно фуллеренсодержащего конденсата.

Рассматривается путь синтеза фуллеренолов, в котором вместо выделения фуллерена C_{60} из конденсата методом экстракции используется низкотемпературный отжиг не фуллереновых фракций, т.е. обогащение продуктов отжига фуллеренами. Для осуществления низкотемпературного отжига в конденсате вводится добавка трис-ацетилацетоната железа $Fe(acac)_3$. В результате удается избежать традиционной экстракции фуллеренов органическими растворителями, что делает предложенный способ получения фуллеренолов экономичным и безопасным для окружающей среды. Полученные продукты не содержат следов токсичных растворителей, что особенно важно для медицинских применений.

Гидролиз поли(гидроксинитро)фуллереновых производных, получаемых в процессе синтеза в данной работе осуществляется в воде без дополнительного введения более сильных нуклеофилов и катализаторов. Показано, что при использовании в качестве исходного продукта фуллеренсодержащего углеродного конденсата, модифицированного железом, могут быть получены водорастворимые железосодержащие фуллеренолы.

В пятой главе автор показал возможные области практического использования. Было установлено, синтезированные в работе фуллеренолы проявляют противоопухолевую и антиметастатическую активность, для фуллеренола содержащего максимальное количество

железа (1,6 %) отмечено достоверное ($p < 0,001$) ингибирующее влияние на рост первичной опухоли. Таким образом, наибольший интерес с точки зрения дальнейшего исследования ингибирующего действия на рост опухоли представляют водорастворимые фуллеренолы $C_{60}/70(OH)_x$ ($x > 18$), содержащие в своем составе железо.

В **заключении** сформулированы основные выводы диссертационной работы. Список литературы (130 источников) содержит обширную и вполне достаточную библиографию по всем вопросам, рассмотренным в диссертации.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

Впервые показано, что термический процесс взаимодействия порошковых смесей фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа протекает в режиме низкотемпературного термоокисления и позволяет осуществить газификацию аморфной компоненты углеродного конденсата безпотери фуллеренов.

Также установлено, что использование продуктов термического взаимодействия углеродных конденсатов с трис-ацетилацетонатом железа в качестве прекурсоров в синтезе фуллеренолов позволяет получить фуллеренолы с высоким числом гидроксильных групп.

Использование продуктов термического взаимодействия железосодержащих углеродных конденсатов с трис-ацетилацетонатом железа в качестве прекурсора позволило впервые синтезировать железосодержащие фуллеренолы

Степень достоверности результатов исследования обеспечиваются систематическим характером исследований, использованием независимых дублирующих экспериментальных методик, сопоставлением результатов экспериментов с результатами других исследователей, практической реализацией научных положений

Теоретическая и практическая значимость результатов, полученных автором диссертации

Диссертационная работа соискателя имеет высокую теоретическую значимость, заключающуюся в следующем:

- предложенный и апробированный новый подход к синтезу фуллеренолов и железосодержащих фуллеренолов на основе использования в качестве исходного материала непосредственно фуллеренсодержащих конденсатов и удаления из них аморфного углерода позволяет исключить использование токсичных органических растворителей при получении фуллеренолов. Предложенная технология экологически более безопасна по сравнению с известными и позволяет значительно сократить временные затраты.

- показано, что железосодержащие фуллеренолы обладают более высокой противоопухолевой активностью по сравнению с фуллеренолами, не содержащими железо.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты, изложенные в диссертационной работе, представляют значительный интерес для теоретических и прикладных аспектов получения, обработки и применения современных порошковых материалов на основе фуллеренов и фуллеренолов и изделий из них.

Диссертация Е.А.Гончаровой выполнена на достаточно высоком научном уровне. Автор владеет методами современной экспериментальной физики и понимает суть физических явлений.

Личный вклад автора, судя по многочисленным выступлениям на научных конференциях, не вызывает сомнений. Диссертационная работа содержит только те результаты, в которых соискателю принадлежит основная роль. Соавторы, принимавшие

участие в выполнении экспериментов и обсуждении результатов работы, приведены в списке основных публикаций по теме диссертации.

Апробация работы и публикации по теме диссертации. Основные научные и практические результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 11 российских и международных научно-практических конференциях, симпозиумах и семинарах.

По результатам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, включая 3 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, 11 докладов в трудах российских и международных конференций.

Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Замечания по диссертационной работе:

1. В работе используется плазмохимический способ получения фуллеренсодержащих конденсатов, для введения железа в их состав в графитовом электроде высверливали отверстие и заполняли порошком железа. Однако не приводится ни предыстория получения этого порошка, ни его химический и гранулометрический составы. На с.36 приведено, что рентгенофлуоресцентным методом в конденсате обнаружены примеси без указания химических элементов и объяснения их появления.

2. Твердофазные термические реакции углеродного конденсата с триацетилацетонатом железа были исследованы методом окислительной термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 449 C в потоке $Ar + 17\% O_2$. В диссертации нет обоснования выбора или оптимизации этих условий эксперимента, хотя делается вывод о процессах окисления аморфного углерода, фуллеренов и графита. В тексте без должного внимания остается вопрос их газификации.

3. «При исследовании термоокисления аморфного углерода в Fe/Ф-УК был получен продукт, содержащий фуллерены, частицы железа, и графит. Содержание железа в этом материале 1,9 % в виде наночастиц среднего размера менее 10 нм». В тексте диссертации отсутствуют сведения о методике определения размеров частиц исходных углеродных конденсатов и продуктов их переработки. Используются термины «мелкодисперсный», «высокодисперсный» (с.33).

4. С целью проверки правильности квантово-химических расчетов молекул железофуллеренолов проводилось сравнение теоретически рассчитанных и экспериментально полученных ИК-спектров. ИК-спектры рассчитаны в программе HyperChem 7. В работе эти данные представлены на рис. 4.31-4-3.34 (с. 88-90) и в таблице 4.3 (с.90). Из текста диссертации не ясно, по каким функциональным группам и связям проведено сопоставление и какова интенсивность пиков. Кроме того, не указаны основные возможности и принципы расчетов в этой программе.

5. По оформлению работы замечания:

- описание рентгенофазового анализа (с.35), а именно, «Cu K α излучения с длиной волны 1,54 Å». «Фазовый анализ проводили с использованием базы порошковых дифрактограмм PDF-II».
- поскольку в тексте диссертации нет отдельного раздела по применяемым методам анализа, то отсутствуют указания на погрешности определения величин, или повторяются перечисления используемого оборудования;
- на с.22 приведены схемы получения фуллеренолов, но их нумерация начинается с 2;
- использование одновременно масс.% и вес.% (с.28). Схема 1 представлена только в автореферате диссертации;

-составы продуктов термической реакции смеси фуллера C60 с триацетилацетонатом железа (с.56) приведены без указания типа процентов, хотя далее в тексте результаты элементного анализа приводятся в ат.%.

Высказанные замечания не снижают общую высокую оценку работы Гончаровой Е.А., которая выполнена на высоком научном уровне, содержит оригинальные и достоверные научные результаты, а также обоснованные и полезные практические рекомендации.

Заключение

Диссертация Гончаровой Елены Анатольевны на соискание ученой степени кандидата технических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи исследования теоретических и прикладных аспектов получения, обработки и применения современных порошковых материалов на основе фуллеренов и фуллеренолов и изделий из них, имеющее существенное значение для соответствующей отрасли знаний, а именно, изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частицы волокон (в том числе и наноразмерных) из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных, органических и других соединений, что соответствует п. 9 «Положения ВАК РФ о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Диссертация, автореферат и настоящий отзыв рассмотрены и одобрены на заседании лаборатории физического материаловедения 12.04.2017 протокол № 2.

Отзыв составлен:

лаборатория физического материаловедения,
главный научный сотрудник,
доктор технических наук, доцент

Смирнягина Наталья Назаровна

Адрес организации: 670047, г. Улан-Удэ, ул.Сахьяновой, д. 6
Рабочий телефон: (301) 243-32-24

Адрес электронной почты: smirnyagina09@mail.ru

Подпись д.т.н., г.н.с. Смирнягиной Н.Н. заверяю
Ученый секретарь ИФМ СО РАН, к.ф.-м.н.



Е.В.Батуева