

УТВЕРЖДАЮ  
Первый проректор  
ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»  
199034 Санкт-Петербург  
Университетская наб., д. 7/9  
Дементьев Илья Александрович

«\_\_\_» апреля 2018 г.

### **ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ**

ведущей организации на диссертационную работу Швидченко Александра Валерьевича «Структура и свойства поверхности свободных частиц детонационного наноалмаза», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – физика конденсированного состояния и 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Швидченко А.В. посвящена исследованию свойств частиц детонационного наноалмаза, особенностей структуры образуемых ими прочных агломератов, механизма их разрушения, приводящего к формированию стабильных гидрозолей свободных монокристаллических алмазных наночастиц и закономерностей, определяющих свойства этих частиц в водной среде.

Детонационный наноалмаз (ДНА) – перспективный наноуглеродный материал, производимый в настоящее время в промышленных масштабах. Его уникальные свойства определяют постоянно расширяющуюся сферу его применений. До последнего времени проблема прочной агломерации частиц детонационного наноалмаза не позволяла в полной мере раскрыть потенциал этого материала. Отсутствие представления о структуре агломератов и механизме их разрушения существенно ограничивало возможности использования ДНА в таких важных областях, как медицина, энергетика и электроника.

Необходимость решения этой проблемы определяет безусловную **актуальность** темы диссертационной работы.

Целью работы является установление строения прочных агломератов ДНА, выяснению природы прочных связей между частицами, определение процессов, приводящих к ослаблению этих связей, определение состава функциональных групп на поверхности отдельных частиц, условий, определяющих его трансформацию, влияние на электрические свойства поверхности и устойчивость золей, формируемых в водной среде.

**Диссертация состоит** из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

**Во введении** обоснованы актуальность и цели исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит обзор опубликованных результатов исследований свойств ДНА и влияния на них особенностей методов синтеза и выделения из продуктов детонации. Рассмотрены существующие модели строения прочных агломератов ДНА, а также технологии его деагломерации. Рассматриваются результаты анализа свойств ДНА с различным составом поверхностных функциональных групп, а также свойства гидрозолей ДНА, получаемых существующими методами. На основании анализа приведенных данных формулируются задачи исследования.

**Во второй главе** приводятся сведения о методике подготовки образцов ДНА, описанию процессов деагломерации и приготовления гидрозолей свободных монокристаллических частиц. Дается подробное описание использованных методов исследования структуры, состава и свойств образцов ДНА в виде порошков и гидрозолей.

**В третьей главе** представлены основные результаты исследования.

В первой части на основании результатов обобщения данных просвечивающей электронной микроскопии, структурно-адсорбционного анализа, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии предлагается модель структуры прочного агломерата ограненных монокристаллических алмазных наночастиц, связанных в точечных областях соприкосновения атомами углерода в состоянии  $sp^3$ , характерными для алмаза.

Анализ температурных зависимостей фотоэлектронных спектров показал, что при нагреве агломератов ДНА до температуры выше  $450^\circ\text{C}$  некоторое количество углерода в них переходит в состояние  $sp^2$  гибридизации. Полученные с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС) результаты анализа распределения частиц по размерам показывают, что ультразвуковое диспергирование в воде агломератов ДНА, нагревавшихся до температуры выше  $450^\circ\text{C}$  позволяет получить устойчивые гидрозолы свободных 4-5 нм частиц ДНА. Это позволяет связать ослабление связей между

частицами внутри агломератов с регибридизацией  $sp^3$  в  $sp^2$  углеродных атомов, находящихся в областях контакта частиц. Устойчивость гидрозолей определяется электростатическим отталкиванием частиц вследствие приобретаемого ими при взаимодействии с водой электрокинетического потенциала. Знак и величина этого потенциала связаны с составом функциональных групп на поверхности частиц. Этот состав зависит от среды (водород, воздух), в которой производится нагрев агломератов. На основе полученных данных предложен новый метод деагломерации ДНА путем отжига частиц в вакууме.

Во второй части главы была тщательно проанализирована достоверность и границы применимости метода ДРС при анализе распределений наночастиц в полидисперсных системах.

Третья часть посвящена исследованию электрических свойств поверхности монокристаллических частиц ДНА, полученных после отжига агломератов на воздухе. Представлена информация о составе поверхностных функциональных групп (ПФГ) таких частиц, приведены кривые изотерм адсорбции потенциалопределяющих ионов, на основе которых произведен расчет зависимости количества ионизированных ПФГ от pH и концентрации фонового электролита в водных растворах. На основе данных, полученных с помощью метода кондуктометрического титрования, проведен расчет электропроводности частицы ДНА в воде. Представлено исследование зависимости электрокинетических свойств частиц ДНА от pH и концентрации фонового электролита в водных растворах.

**В заключении** формулируются основные результаты. Список литературы содержит 121 наименование.

В диссертационной работе можно отметить некоторые недостатки:

1. Первое, что бросается в глаза – это название диссертации «Структура и свойства свободных частиц детонационного наноалмаза». Термин «свободные частицы детонационного наноалмаза» не является общепринятым в мировой литературе. Автору работы следует употреблять более устоявшиеся выражения: «первичные частицы» («primary particles»), или «монокристаллические частицы» («single-crystal particles»). Термин же «свободные частицы» может оказаться непонятен людям, которые заинтересуются данной диссертационной работой.
2. В диссертационной работе (Глава 3, часть 3.1, рис. 3.3) приводится расчет распределения микро- и мезопор в порошках ДНА, прошедших предварительную обработку в различных условиях (обработка кислотами, отжиги на воздухе и в

вакууме). При этом автор не упоминает те модели, которые были применены при расчете данных распределений, что может оказаться критичным в случае расчета распределения микропор.

3. В той же части на рис. 3.6 представлены ИК-спектры поглощения образцов ДНА до и после термообработки в вакууме при различных температурах. При этом на основании полученных спектров автором делается вывод о незначительном изменении состава ПФГ после отжига ДНА в вакууме при 450°C. Как следует из экспериментальной части, образец для анализа методом ИК-спектроскопии представлял смесь порошка ДНА с солью KBr. При этом в работе не указана масса навески порошка ДНА. Вполне может оказаться, что используемой при анализе навески ДНА недостаточно для выявления каких-либо изменений в составе ПФГ после отжига ДНА в вакууме при 450°C.
4. В работе многократно употребляется словосочетание «стабильный золь», которое является некорректным. В научной литературе, в частности в коллоидной химии, существует понятие устойчивости коллоидных систем. При этом стоит разделять два типа устойчивости: агрегативную и седиментационную. Так, агрегативная устойчивость характеризует способность коллоидных частиц противостоять их коагуляции и сохранять первоначальную степень дисперсности системы. Седиментационная устойчивость характеризует устойчивость частиц дисперсной фазы к оседанию под действием сил тяжести. В работе, а именно в главе 3, части 3.3, проводятся исследования электрических свойств частиц ДНА в гидрозолях с разной концентрацией фонового электролита и при разных значениях рН среды. При этом остается открытым вопрос устойчивости исследуемых гидрозолей. Как повышение концентрации фонового электролита влияет на агрегативную устойчивость частиц ДНА в золях? Существуют ли области значений рН, при которых исследуемые золи ДНА становятся агрегативно и седиментационно неустойчивыми?

Приведенные замечания не снижают общий высокий уровень диссертации. Представленные результаты прошли многократную апробацию на российских и международных конференциях. Список публикаций автора содержит статьи в рецензируемых журналах как физического, так и физико-химического профилей. Научные положения и результаты диссертации аргументированы и обоснованы, подходы к решению задач тщательно продуманы.

Полученные в диссертационной работе результаты содержат решение одной из важных задач технологии детонационных наноалмазов и вносят существенный вклад в

понимание процессов формирования гидрозолей свободных частиц ДНА, а также их свойств.

**Полученные результаты целесообразно использовать** в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, НИУ ИТМО, ИОФ РАН, СПбГУ, СПбПУ им. Петра Великого, СПбГТИ(ТУ), МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ РАН, ИХТТ УрО РАН, УрФУ, ИФП СО РАН в рамках проводимых этими организациями исследовательских программ.

**Автореферат полностью отражает содержание диссертации.**

**Диссертационная работа полностью отвечает требованиям** «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (ред. от 02.08.2016), а ее автор, Швидченко Александр Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 - физика конденсированного состояния и 02.00.04 - физическая химия. Диссертация Швидченко Александра Валерьевича «Структура и свойства поверхности свободных частиц детонационного наноалмаза» соответствует паспорту специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния в части 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», в части 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы», в части 3 «Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния» и в части 5 «Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения», а также паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия в части 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», в части 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия», в части 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и в части 8 «Элементарные реакции с участием активных частиц».

Отзыв подготовлен заведующим кафедры Химии твёрдого тела, д.х.н., профессором

Муриным И.В., д.х.н., доцентом кафедры Химии твёрдого тела Семеновым К.Н., к.х.н., доцентом кафедры Химии твёрдого тела Постновым В.Н.

Научное сообщение и отзыв ведущей организации по результатам диссертационной работы Швидченко А.В. были заслушаны и обсуждены на заседании кафедры Химии твердого тела (протокол № 91.08/12-04-2 от 06 апреля 2018 г.)

зав. кафедрой Химии твёрдого тела,

профессор, д.х.н.

Мурин И.В.

д.х.н., доцент

Семенов К.Н.

к.х.н., доцент

Постнов В.Н.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»  
199034, г. Санкт-Петербург,  
Университетская набережная, д. 7/9 Веб-сайт: <http://spbu.ru>  
Тел.: (812) 328-20-00