

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию А.В. Швидченко «Структура и свойства поверхности свободных частиц детонационного наноалмаза», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 - физика конденсированного состояния, 02.00.04 - физическая химия

Детонационный синтез алмазов является сравнительно дешевым способом производства искусственных алмазов. В настоящее время во многих технически развитых странах налажено производство детонационных наноалмазов (ДНА) тоннами в год. ДНА используют в полировочных композициях, как добавка к электролитам для получения упрочненных покрытий на основе алмаз/металлического композита для деталей, работающих в особо тяжелых условиях, в режущих инструментах и пр.

Однако часто отмечают, что до сих пор много потенциальных применений этого наноматериала, включая приложения в биомедицине и структурных композитах, остаются неосвоенными. Одним из главных препятствий к широкому использованию ДНА, как указывают, являются большой разброс характеристик получаемого продукта в партиях, сложный фракционный состав продукта, отсутствие единого стандарта параметров среди разных производителей. По этой причине, выполненные на хорошем научном уровне работы по исследованию структуры ДНА, получению новых форм продуктов на основе ДНА, разработке методик для их скрупулезного количественного описания являются актуальными, поскольку открывают новые пути использования данного наноматериала. Надо сказать, что начиная с 2000-х годов в научной литературе наблюдается всплеск повышенного интереса исследователей к детонационным наноалмазам, как к наиболее доступным из всего семейства алмазов для массового применения.

Целью данной работы являются исследования по технологии получения одной из перспективных форм ДНА в виде гидрозоля ультрадисперсных частиц наноалмаза в узком диапазоне размеров 4-6 нм и характеристика полученных дисперсий по ряду параметров, которые могут представлять интерес в высокотехнологичных приложениях этого продукта. Например, одним из возможных направлений применения гидрозолей наноалмаза может стать их использование для формирования электроизолирующих подложек с высокой теплопроводностью для интегральных схем с целью эффективного отвода тепла.

Задача состояла, как заявляет автор, «в выяснении природы прочных связей между отдельными частицами ДНА в агломератах, изучении влияния состава поверхностных функциональных групп частиц ДНА на их электроповерхностные свойства в гидрозолях и на устойчивость самих гидрозолей.» Таким образом, актуальность настоящей работы не вызывает сомнений.

Проблема получения дисперсий наноалмаза нанометрового размера состоит в том, что в продуктах детонационного синтеза наноалмазы

присутствуют в составе очень прочных агломератов сферической формы размером в сотни нанометров. Автор пишет (стр. 5 Дисс): « Стоит отметить, что такая прочность агломератов не характерна для других дисперсных материалов и не может быть объяснена одним лишь взаимодействием Ван-дер-Вальса.»

Надо сказать, что для углеродных наночастиц образование прочных агломератов в процессе синтеза – это как раз типичная картина. Сажа при пиролизе углеводородов образует кластеры, представляющие собой агрегаты первичных сажевых частиц, размер которых при широком варьировании условий сажеобразования не превышает ~ 20-30 нм. В этих агрегатах углеродные наночастицы прочно «склеены» между собой пироуглеродом в различной степени карбонизации. При некоторых условиях пиролиза эта склеивающая матрица может быть частично удалена, например, промывкой сажи в дихлорметане или другом растворителе. Однако диспергирование таких кластеров до отдельных первичных сажевых частиц практически невозможно даже с использованием ультразвука. **Таким образом, сажевый кластер можно рассматривать как частицу углерод/углеродного нанокompозита.**

Другой пример - однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ), которые при укладке бок-о-бок взаимодействуют с силой Ван-дер-Вальса ~ 0,5 – 0,75 эВ на каждый нанометр касания. За счет этих сил физического характера они уже в процессе синтеза склонны к образованию агрегатов в виде тяжей (пучков). Ван-дер-Ваальсово взаимодействие отдельных нанотрубок в тяжах ОСУНТ настолько сильное, что проблема их дезинтегрирования до отдельных нанотрубок до сих пор не решена. **То есть в этом случае образование агрегатов углеродных нанотрубок обеспечивается исключительно за счет сил физической адсорбции, а тяжи ОСУНТ представляют собой аналог микрокристаллов жесткоцепных полимеров.**

Сравнивая процесс синтеза сажи и ДНА нетрудно понять, что первичные наночастицы алмаза (размером 4-6 нм) в агломератах ДНА (размером 100-300 нм) также химически «склеены» в процессе взрыва и последующей закалки карбонизованными продуктами разложения углеводородов, которые являются источником углерода для синтеза алмаза, то есть они также представляют собой композит, **в данном случае алмаз/углеродный нанокompозит.** В отличие от сажи, из-за значительно более высокого давления и температуры в процессе детонационного синтеза, процесс карбонизации склеивающей матрицы в агломератах ДНА успевает пройти значительно дальше, чем в процессе образования сажи, так что связывающий компонент в таких агломератах уже не растворяется ни в каких растворителях.

Сравнение кластеров ДНА и тяжей ОСУНТ, позволяет также утверждать, что в первом случае Ван-дер-Ваальсовы силы не вносят определяющего вклада в энергию взаимодействия нанокристаллов алмаза между собой в полном согласии с позицией автора. В последних публикациях именно такая структура агрегата ДНА и предполагается (см. Рис.1.2 Дисс., [58]).

Возвращаясь теперь к задаче диспергирования агломератов ДНА, замечу, что аналогичная задача диспергирования агрегатов сажи до первичных сажевых частиц в литературе не встречается. Обычно ультрадисперсную сажу получают быстрой закалкой продуктов сажевого пламени, то есть, модифицируя сам процесс синтеза сажевых частиц.

В случае ДНА возможности варьирования условиями процесса синтеза очень ограничены, поэтому практически единственный путь получить

дисперсии первичных наночастиц алмаза – это научиться дезинтегрировать агломераты в продуктах детонационного синтеза.

Итак, результаты данной работы имеет смысл оценивать с точки зрения продвижения к решению следующей представляющей научный и прикладной интерес задачи: «Разработка технологии получения и методик характеристики новой формы ДНА – гидрозоля первичных наночастиц алмаза». В качестве сырья для этой технологии можно использовать образцы промышленных ДНА, полученных стандартной химической очисткой продуктов детонационного синтеза (алмазной шихты). Такие образцы содержат до 95-97% алмазной фазы. Именно один из образцов такого продукта использован в работе под маркой Z0_{indust}.

Основная задача включает в себя решение целого ряда подзадач:

- (1) Разработка методики дезинтергирования агломератов ДНА до первичных наночастиц алмаза. Выделение ультрадисперсной фракции наночастиц, характеристика целевого продукта по размеру.
- (2) При необходимости, функционализация поверхности наночастиц поверхностными функциональными группами (ПФГ), разработка методик определения степени функционализации поверхности. Выяснение влияния технологии дезинтегрирования агломератов на состав ПФГ.
- (3) Выяснение влияния количества и состава ПФГ на стабильность гидрозоля в электролитах разной кислотности.
- (4) Характеризация гидрозоля по подвижности в электрическом поле, величине ζ -потенциала, проводимости гидрозоля.

Ясно, что в кандидатской диссертации все эти задачи решит невозможно, но удобно именно в таком разрезе оценить полученные результаты.

1. Дезинтегрирование агломератов ДНА до первичных наночастиц алмаза и выделение ультрадисперсной фракции.

Сложность решения этой задачи состоит в следующем. Какую бы методику дезинтегрирования агломератов ни применить, абсолютно все агломераты ДНА не удастся дезинтегрировать до первичных частиц алмаза. То есть в результате этого процесса всегда получаем дисперсную алмазную фазу с широкой функцией распределения по размеру наночастиц от ~ 2-4 нм до ~200 нм и более. Для того чтобы получить целевой продукт необходимо выделить из этой дисперсии ультрадисперсную фракцию с частицами среднего размера 4-6 нм. В настоящее время единственный способ, который удается практически применить для этой цели, - это фракционирование дисперсии продукта методом центрифугирования. Именно этот способ используется в диссертации. Однако задача фракционирования решается методом центрифугирования только в том случае, если частицы лиофильны к дисперсионной среде, в случае гидрозоля - к воде, то есть образуют устойчивый к коагуляции золь.

Это требование к дисперсным частицам обусловлено следующим. За счет Броуновского движения наночастицы, какие бы маленькие они не были, образуют кластеры, которые представляют собой микрочастицы геля. Процесс образования кластеров из наночастиц подчиняется уравнению Смолуховского и проходит очень быстро, за характерное время в секунды. Если поверхность наночастиц не лиофильна к дисперсионной среде или не лиофилизирована каким-либо способом, то есть отсутствует потенциальный барьер для

сближения частиц до контакта между собой, то такие микрочастицы геля быстро теряют жидкую фазу - «стареют», превращаясь в агрегаты наночастиц. Далее агрегаты растут в размере и легко осаждаются под действием силы тяжести или центробежной силы. Таким образом, даже если все агломераты ДНА будут разрушены, но наночастицы при этом превратятся в лиофобные, последующее центрифугирование даст нулевой выход гидрозоля.

Образование двойного электрического слоя или адсорбционно-сольватного слоя ведут к появлению потенциального барьера на пути коагуляции наночастиц, равного работе разрушения сольватной оболочки. В результате этого оба фактора стабилизации золь: электростатический и адсорбционно-сольватный - приводят к образованию минимума потенциальной энергии взаимодействия частиц, отвечающего коагуляции на дальних расстояниях между частицами при взаимодействии их через прослойку жидкости. По отношению к этому минимуму золь можно считать термодинамически устойчивым к коагуляции.

Таким образом, лиофильность наночастиц алмаза абсолютно необходима для выделения ультрадисперсной фракции из дисперсии продукта. Для лиофильности к воде частицы наноалмаза должны либо иметь на своей поверхности поверхностные функциональные группы (ПФГ) необходимого типа и в достаточном количестве, либо необходимо использовать поверхностно-активное вещество (ПАВ). Использование ПАВа лучше исключить, так как это сужает область практического применения гидрозоля ДНА. К счастью, на поверхности первичных наночастиц алмаза в исходном сырье имеется достаточное количество кислотных функциональных групп, которые способны обеспечить стабильность гидрозоля. Но для дезинтегрирования агломератов приходится применять нагрев продукта до 450 – 700 °С и выше, при котором кислородсодержащие ПФГ могут быть полностью удалены и гидрозоль станет неустойчивым. По этой причине необходимо знать, как влияет процесс дезинтегрирования агломератов ДНА на количество и состав ПФГ и через это на стабильность гидрозоля наноалмаза?

Автор выбрал следующую методику дезинтегрирования агломератов ДНА и последующего фракционирования продукта для получения гидрозоля.

- а) Обработка исходного сырья $Z0_{\text{indust}}$ в HCl, HBr и HF для удаления примесей – получен продукт $Z0$.
- б) Окисление $Z0$ на воздухе при $T = 420$ °С, 6 часов - получен продукт $Z-$. В качестве дополнительных вариантов методики для выяснения влияния стадии прогрева на состав и количество ПФГ проводили нагрев продукта $Z0$ в вакууме: при $T = 450$ °С, 3 часа и при $T = 700$ °С, 3 часа.
- в) Ультразвуковое диспергирование продукта $Z-$ в воде с заданным рН в течение времени, необходимого для получения гидрозолем энергии 200 Дж/г.
- г) Центрифугирование гидрозоля с ускорением $1.8 \cdot 10^4$ g в течение 40 минут – в надосадочной жидкости получен гидрозоль – целевой продукт.

1. Вопросы по части работы, связанной с дезинтегрированием агломератов наноалмаза и получением гидрозоля.

1.1. Нет подробного описания характеристик исходного продукта ZO_{indust} . Какая доля алмазной фазы в нем? Какова функция распределения по размеру агрегатов? Какова доля примесей O, H, N, и металлов. Что за инертные примеси в ZO_{indust} ?

1.2. Нет подробного описания характеристик продукта ZO после доочистки ZO_{indust} . Как изменился элементный состав после дополнительной очистки и зачем эта доочистка нужна вообще? При этом мог быть существенно изменен состав ПФГ на частицах ДНА. Имело это место или нет?

1.3. Нет описания методики УЗ-обработки дисперсий продуктов ZO и Z . Неизвестна концентрация дисперсной фазы в воде. Нет данных по мощности УЗ-излучателя на единицу площади излучателя ($\text{Вт}/\text{см}^2$). Этот показатель определяет амплитуду УЗ-колебаний. Необходимую энергию излучения на единицу объема дисперсии можно набрать и в УЗ-ванне. Только при этом никакой дезинтеграции агломератов не будет. Из опыта работы по диспергированию ОСУНТ можно предположить, что мощность УЗ-излучателя должна быть не менее $20 \text{ Вт}/\text{см}^2$, лучше – $50 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Поглощенная УЗ-энергия должна быть на уровне - $\sim 0.1 - 0.3 \text{ кВт} \times \text{час}/\text{л}$.

1.4. Неясно, основываясь на каких аргументах, была выбрана принятая в работе методика дезинтеграции агломератов и получения гидрозоля?

(а) Кажется разумным использовать в качестве целевого критерия выход гидрозоля на единицу массы исходного сырья ZO_{indust} . Однако такая методика не разработана и не применялась.

(б) С целью обоснования выбора методики получения гидрозоля первичных частиц ДНА необходимо было провести УЗ-обработку исходного продукта ZO_{indust} и показать, что в этом случае либо невозможно получить гидрозоль ДНА, либо выход этого продукта будет очень маленьким, либо еще что-то. Иначе неясно, зачем нужна доочистка этого продукта в кислотах, если итак очистка ZO_{indust} проходила в кислоте.

(в) Не показана эффективность применяемой методики отжига для получения гидрозоля ДНА. Что будет при УЗ-обработке исходного продукта ZO_{indust} и последующего центрифугирования?

1.5. Непонятный результат этой части работы получен при измерении удельной поверхности и распределения пор по размеру у трех образцов (Дисс. с. 54, Рис.3.3):

ZO_{indust} - исходный продукт очистки алмазной шихты в концентрированной азотной кислоте,

ZO - получен промывкой ZO_{indust} в кислотах HCl , HF , HBr .

Z - получен окислением на воздухе ZO при $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 часов.

Данные по выходу продуктов ZO и Z на этапах обработки не приведены.

Данные по удельной поверхности для ZO_{indust} также не приведены.

Измерения удельной поверхности по методу ВЕТ дали для ZO – $270 - 280 \text{ м}^2/\text{г}$ и для Z - $300 - 310 \text{ м}^2/\text{г}$, то есть очень близкие величины. Для этих образцов распределение по размеру микропор в области 1-2 нм также очень близки. Объем микропор в обоих случаях составляет $\sim 0.25 \text{ см}^3/\text{г}$. Но оказалось, что у исходного образца ZO_{indust} в этой области размеров микропоры вообще отсутствуют!

Возникает вопрос, каким образом в образце ZO_{indust} могут появиться микропоры после дополнительной обработки в кислотах HCl, HF, HBr, учитывая, что образец прошел очистку в концентрированной азотной кислоте?

1.6. О разрушении «склеивающей» матрицы в агломератах в процессе вакуумного прогрева.

а) Значительное внимание уделено в работе выяснению влияния вакуумного прогрева на две важнейшие характеристики наноматериала: (а) прочность агломератов первичных наночастиц, то есть сохранность «склеивающей» матрицы и (б) структуру поверхностных функциональных групп и их влияние на электрофоретическую подвижность наночастиц.

Хотя по всей совокупности приведенных в работе данных нет сомнений в уменьшении прочности «склеивающей» матрицы после вакуумного прогрева, все-таки надо было убедительно показать этот факт. Приведенное автором доказательство не кажется убедительным. Автор пишет (Дисс. с.59): «С целью проверки влияния температуры отжига на прочность агломератов навески ДНА Z0 после отжига порошка в вакууме при 450°C и 700 °C были диспергированы в деминерализованной воде посредством ультразвукового облучения. Далее с помощью метода центрифугирования (см. п. 2.1) были удалены остаточные агломераты из полученных гидрозолей. На рис. 3.7 представлены результаты измерения размеров частиц в данных гидрозолях, полученные методом ДРС. Размер частиц в обоих случаях соответствует размерам отдельных монокристаллических частиц ДНА (4 - 5 нм). Таким образом, вакуумный отжиг при температуре 450 °C и выше приводит к деагломерации частиц ДНА.»

Можно было бы согласиться с автором, что отжиг приводит к ослаблению связей между первичными частицами ДНА, если бы автор сравнил данные о величине осадка при центрифугировании в условиях одинаковой УЗ-обработки образцов до и после отжига. Уменьшение доли осадка после отжига было бы доказательством утверждения автора. А распределение наночастиц по размеру после центрифугирования в обоих случаях должно быть одинаковым, что и показали измерения.

б) Принимая за доказанный факт ослабление связи первичных наночастиц в агломератах, возникает вопрос, за счет чего это происходит? Автор, анализируя изменение вклада S_{1s} -линий в спектры РФЭС, объясняет это разрушением связей в местах контакта наночастиц за счет фазового перехода sp^3 -углерода в sp^2 -углерод. Он пишет (с. 57): «Совпадение значения температуры $T = 450^\circ\text{C}$ и начала формирования sp^2 -фазы в агломератах частиц ДНА с экспериментально обнаруженной температурой, используемой в методах термической деагломерации, объясняет уменьшение прочности агломератов фазовым переходом sp^3 - sp^2 в областях соприкосновения частиц.»

Этот тезис нельзя считать убедительно доказанным, так как в литературе нет никаких сведений о наблюдении фазового перехода для углерода sp^3 - sp^2 при столь низкой температуре 450°C.

1.7. О методике выделения целевой фракции гидрозоля центрифугированием.

Время формирования осадочного распределения в центрифуге t_{sed} равно:

$$t_{\text{sed}} = \frac{\ln \frac{x_1}{x_0}}{S_{\text{sed}} \omega^2}, S_{\text{sed}} = m_{\text{отн}} / (3\pi\eta d)$$

$m_{\text{отн}}$ - относительная масса наночастицы в растворе с учетом поправки Архимеда:

$m_{\text{отн}} = m_{\text{particle}} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho} \right)$ ρ и ρ_0 , соответственно, плотности коллоидных частиц и растворителя.

Принимая размер частиц $d = 5$ нм, $\rho = 3,5$ г/см³, $\rho_0 = 1,0$ г/см³, вязкость воды $\eta = 1,75 \cdot 10^{-3}$ Па·с, частоту вращения центрифуги $\omega/2\pi = 15000$ об/мин (оценка по приведенной в дисс. величине ускорения), $x_1/x_0 \sim 10$, получим:

$$t_{\text{sed},5} \sim 1 \cdot 10^5 \text{ сек} \sim 1,7 \cdot 10^3 \text{ мин.}$$

Таким образом, выбранное время центрифугирования $t_{\text{centr}} = 40$ мин достаточно только для полного оседания частиц диаметром $> \sim 40-50$ нм. Действительно, функция распределения гидрозоль ДНА на Рис.3.1, полученного центрифугированием продукта Z0 (практически идентичен Z0_{indust}) без предварительной УЗ-обработки расположена в диапазоне диаметров ДНА < 50 нм.

Поскольку отношение $t_{\text{sed},5}/t_{\text{centr}} = 41 \gg 1$, то осаждением в центрифуге первичных частиц нанодиамаза можно пренебречь, если только обеспечена лиофильность наночастиц к дисперсионной фазе.

Автору стоило бы отметить в работе, что выбранные параметры центрифугирования не позволяют отделить фракцию наночастиц диаметром менее 10 нм, но при использовании центрифуги с более высокой скоростью вращения ротора это возможно.

2. Функционализация поверхности наночастиц поверхностными функциональными группами (ПФГ) и разработка методик определения степени функционализации поверхности. Влияние технологии дезинтегрирования на состав ПФГ.

На количество и тип ПФГ могут влиять не только температура, но и газовая атмосфера, в которой проводится нагрев ДНА. В данной работе проверялось влияние только температуры на две характеристики ПФГ: их кислотные или основные свойства и количество. Для этого проводился отжиг продукта Z0 в вакууме при температуре 450 °С и 700 °С.

На основании представленных данных автор делает вывод (сс.57-59), что при вакуумном прогреве образца Z0 поверхностные группы в значительной степени сохраняются. Основной аргумент доказательства – это спектры РФЭС и ИК-спектроскопии. Действительно, на Рис. 3.6 в ИК-спектрах не видно существенного убывания пика поглощения при 1736 см⁻¹, связанного с валентными колебаниями С=О связи в составе карбоксильных групп (–COOH), циклических кетонных групп (>C=O), а также сложных эфиров (–O–C=O). Однако если в случае РФЭС анализируется, в основном, поверхностный слой частиц, то есть, именно ПФГ, то в случае ИК-абсорбционной спектроскопии весь объем наночастиц участвует в поглощении излучения. Поэтому сделать какие-либо выводы о структуре ПФГ на основании ИК-спектров сложно.

Отжиг при 450 °С действительно не существенно влияет на состав ПФГ, что подтверждает измерение электрофоретической подвижности на Рис. 3.8. Однако после отжига при 700 °С по тем же данным на Рис. 3. **меняется заряд**

наночастиц, что указывает на практически полное отсутствие карбоксильных групп на поверхности. То есть в данном случае наблюдается явное противоречие в экспериментальных данных, которое никак не обсуждается.

2. Вопросы по части работы, связанной с влиянием технологии дезинтегрирования на состав ПФГ.

2.1. Важным результатом этой части работы являются факт, что даже после отжига в вакууме при высокой температуре 700 °С и зачистки всех карбоксильных групп на поверхности наночастиц сохраняется высокая электрофоретическая подвижность наночастиц алмаза, а значит, и заряд наночастиц. На этом основании можно было бы сделать вывод о том, что проблема получения устойчивых гидрозолей ДНА связана только с решением задачи дезинтегрирования агломератов первичных частиц ДНА и не требует дополнительной функционализации наночастиц для стабилизации золя. Однако автор диссертации никак не обсуждает этот факт и не объясняет, почему выбран отжиг в атмосфере воздуха, а не вакуумный отжиг для дезинтеграции агломератов наноалмаза и чем лучше кислотные группы на поверхности для стабилизации гидрозоля?

2.2. Автор также почему-то не заметил, что существенное изменение состава ПФГ после вакуумного прогрева при 700 °С практически не связано с изменением ИК-спектра поглощения продукта. Это может означать, что кислородсодержащие группы присутствуют не на поверхности наночастиц, а внутри самих агломератов, и являются очень устойчивыми к термодеструкции.

2.3. На Рис. 3.6 сигнал, который приписывается адсорбированной воде, остается неизменным после прогрева в вакууме при 700 °С. Не дается никаких разъяснений на этот счет.

2.4. Очень интересный вопрос состоит в том, какие поверхностные группы адсорбируют на себя H^+ , что обеспечивает положительный заряд на частице? К сожалению, этот вопрос остается неясным и не обсуждается.

3. Влияние количества и состава ПФГ на стабильность гидрозоля в электролитах разной кислотности.

В работе методом кислотно-основного титрования определено среднее количество ионизированных кислотных групп на поверхности наночастиц гидрозоля. В условиях максимальной ионизации ПФГ можно предполагать, что эта величина близка к общему количеству кислотных ПФГ на одну наночастицу, которое оказалось равным ~ 60-65 шт. Простая оценка показывает, что для частицы 6 нм диаметром такое количество ПФГ соответствует степени функционализации поверхностных С-атомов в ~ 1,5%. Это разумная величина.

Вопросы по этой части работы

3.1. Целью данной работы, как заявлял автор, являлось «изучении влияния состава поверхностных функциональных групп частиц ДНА на их электро-поверхностные свойства в гидрозолях и на устойчивость самих гидрозолей». Однако автор нигде не определяет, что понимается под стабильностью гидрозоля и как количественно эта стабильность характеризуется? Как экспериментально определить, данный гидрозоль стабилен или нет? Можно ли связать стабильность с величиной ζ -потенциала?

4. Характеризация гидрозоля по подвижности в электрическом поле, величине ζ -потенциала и проводимости.

На Рис. 3.18 показано, что электрофоретическая подвижность гидрозоля лежит в пределах $3.5 \cdot 10^{-8} (1 \pm 0.5) \text{ м}^2/\text{В.с}$ во всем диапазоне рН и при варьировании концентрации электролита в 100 раз. Это означает, что Дебаевский радиус меняется от ~ 3 нм до ~ 30 нм, перекрывая весь диапазон размеров частиц. Это означает также, что электрофоретическая подвижность слабо зависит от величины ka . Также слабо должен зависеть от этой величины и ζ -потенциал. По этой причине можно воспользоваться для расчета ζ -потенциала любой формулой, например, формулой Гельмгольца-Смолуховского (1.35). Обратным расчетом, полагая $\zeta = 50$ мВ, получим $u_e = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В.с}$, что близко к измерениям на Рис.3.18.

Подводя итог обзору результатов данной работы, **попробуем обобщить в виде кратких выводов** представленный в работе большой объем экспериментальных данных, характеризующих влияние температуры и атмосферы на прочность “склеивающей” матрицы в агломератах наноалмаза и на поверхностный заряд на самих частицах наноалмаза после разрушения агломератов.

1. В работе использовано три варианта отжига агломератов наноалмаза для разрушения склеивающей матрицы в ней: (1) нагрев 420°C на воздухе, (2) нагрев 450°C в вакууме, (2) нагрев 700°C в вакууме. Во всех случаях наблюдается эффект разрушения склеивающей матрицы. Величина эффекта количественно не измерена.
2. Во всех трех случаях отжига электрофоретическая подвижность гидрозоля оставалась высокой и слабо зависит от условий отжига. Это означает, что ζ -потенциал частиц, а с ним и поверхностная плотность заряда на частицах остается приблизительно одинаковой при всех условиях отжига. Однако в первых двух случаях, то есть при низкотемпературном отжиге $420\text{-}450^\circ\text{C}$ заряд на частицах остается отрицательным и зависит от рН среды, а при высокотемпературном нагреве 700°C он становится положительным и не зависит от рН среды. В первом случае зависимость электрофоретической подвижности частиц от рН среды указывает на диссоциацию поверхностных групп, что позволяет отнести их к группам кислотного типа.
3. ИК спектры поглощения до отжига и после отжига для всех образцов очень слабо меняются. При этом во всех образцах присутствует сильный сигнал от ОН-связи.

4. Добавим к перечисленным экспериментальным наблюдениям из данной работы еще один результат, полученный ранее в работах по функционализации ОСУНТ (А.Кuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates jr., J.Li, R.E. Smalley “Enhancement of adsorption inside of single-walled carbon nanotubes: opening the entry ports”, Chem. Phys. Lett., v.321, 2000, pp. 292-296). Было надежно показано по измерениям ИК-спектров, что при нагреве в вакууме до 700 °С с углеродного остова ОСУНТ удаляются все функциональные группы. Причем процесс разрушения и удаления ПФГ начинается уже при температуре выше 600 °С. Важное отличие ОСУНТ от агломератов ДНА состоит в том, что в этом случае все функциональные группы находятся только на поверхности углеродного остова и ничто не мешает им покинуть поверхность наночастицы при термораспаде.

Перечисленные в пп. 1-4 экспериментальные факты удастся согласовать между собой, если принять, что:

(а) кислородсодержащие группы входят в состав «склеивающей» углеродной матрицы в агломератах ДНА,

(б) при нагреве агломератов наноалмаза кислородсодержащие группы «склеивающей» матрице подвергаются термораспаду до газообразных продуктов с образованием в этом месте матрицы дефекта в виде полости, в котором продукты распада и запечатываются,

(г) при УЗ-обработке продукта в водной среде после отжига агломераты ДНА разрушаются из-за накопления в склеивающей матрице многочисленных дефектов структуры в виде полостей в процессе отжига.

Предлагаемая гипотеза объясняет, почему ИК-спектры образцов до и после прогрева остаются почти неизменными.

Дополнительно к этому, поскольку при нагреве до 700 °С, как показано в цитируемой выше работе, все ПФГ на частицах наноалмаза будут разрушены до газообразных продуктов, то положительный заряд на их поверхности, вероятнее всего, может появиться только за счет адсорбции на поверхностных дефектах структуры алмаза протонов, присутствующих в дисперсионной среде (воде).

Проверить или опровергнуть эту гипотезу достаточно просто.

а) Во-первых, надо измерить выход гидрозоля в зависимости от условий отжига. Выход гидрозоля в % масс. должен зависеть, в основном, от температуры, а не от типа атмосферы.

б) Во-вторых, надо высушить гидрозоль и измерить его ИК-спектры. На этих спектрах должны быть видны только поверхностные группы.

Мелкие замечания по тексту диссертации

1. Название диссертации – «Структура и свойства поверхности свободных частиц детонационного наноалмаза» - не просто понять, так как термин «свободные частицы детонационного алмаза» не является общепринятым в литературе. Под «свободными частицами детонационного алмаза» в диссертации понимаются первичные наночастицы детонационного алмаза, полученные применением описанной в диссертации методики их выделения в виде гидрозоля из продуктов детонационного синтеза алмаза. В литературе по механизму образования сажи, для наночастиц сажи, которые в результате

процесса коагуляции образуют кластеры сажевого аэрозоля, используется устойчивое определение – «первичные сажевые частицы (primary soot particles)». По аналогии с этим можно говорить о первичных частицах детонационного алмаза. В действительности на Рис.1.2 Дисс. именно такой термин и используется в англоязычной литературе (nanodiamond primary particle).

Мне кажется, более подходящим было бы следующее название диссертации: «Структура и свойства поверхности первичных частиц детонационного наноалмаза в гидрозолях». Ясно, что состав поверхностных функциональных групп (ПФГ) и степень функционализации поверхности будут зависеть от способа очистки исходного сырья детонационного синтеза и от способа дезинтеграции агломератов наноалмаза с получением гидрозоля.

Важным достоинством настоящей работы является полученный в ней большой объем экспериментальных данных, характеризующих влияние температуры и атмосферы как на прочность “склеивающей” матрицы в агломератах наноалмаза, так и на поверхностный заряд самих частиц наноалмаза после разрушения агломератов через измерение их электрофоретической подвижности. Эти экспериментальные данные получены применением различных инструментальных методов, таких как динамическое рассеяние света, кондуктометрия, измерение подвижности наночастиц в гидрозолях методом доплеровского электрофореза, потенциометрическое титрование для определения поверхностного заряда частиц, рентгеновская фотоэлектронная и абсорбционная спектроскопия для определения состава поверхностных функциональных групп.

Наличие такой богатой экспериментальной базы позволяет рассматривать в качестве основного результата настоящей работы предоставление совокупности методик обработки ДНА, достаточных для постановки задачи о разработке опытно-промышленной технологии производства гидрозолей ультрадисперсных наночастиц алмаза, а также методик измерения ряда важных характеристик таких гидрозолей, необходимых для их высокотехнологичных применений. Исходным сырьем для этого процесса является промышленный продукт ZO_{indust} , произведенный по достаточно стандартной технологии кислотной очистки алмазной шихты – продукта взрывного синтеза ДНА. В продукте ZO_{indust} наноалмазы находятся в виде агломератов - частиц алмаз/углеродного композита средним размером 100-200 нм.

По результатам диссертационной работы основные этапы технологии производства гидрозоля ДНА представляются следующими:

(1) Предварительная дополнительная очистка продукт ZO_{indust} путем промывки в кислотах HCl и HF. Важность этого этапа неясна и его, возможно, удастся исключить на стадии НИОКР.

(2) Термоокислительная деструкции в вакууме, атмосфере воздуха или водяного пара углеродной матрицы, «склеивающей» наночастицы алмаза в агломерат.

(3) Ультразвуковая обработка водной дисперсии продукта с получением гидрозоля.

(4) Осаждение в сепараторе грубой фракции наночастиц и получение гидрозоля наночастиц размером до 50 нм.

(5) Осаждение в ультрацентрифуге с проточным ротором фракции наночастиц в диапазоне размеров 10 – 50 нм и получение конечного продукта – гидрозоля ультрадисперсных наночастиц диаметром до 10 нм.

При этом конечный продукт и фракции промежуточных размеров могут быть охарактеризованы функцией распределения по размеру, степени функционализации поверхности функциональными группами кислотного типа, электрофоретической подвижности и ζ -потенциалу наночастиц.

Несмотря на сделанные замечания и отмеченные, с моей точки зрения, недостатки работы, в целом работа оставляет впечатление профессионально выполненного исследования важной задачи в области получения и характеристики нанопродуктов.

Автор диссертации показал себя квалифицированным специалистом, способным самостоятельно решать поставленные задачи с применением современных методов исследований в области технологии наноматериалов, таких как динамическое рассеяние света, кондуктометрия, измерение подвижности наночастиц в лиозолях методом доплеровского электрофореза, потенциометрическое титрование для определения поверхностного заряда частиц, Рентгеновская фотоэлектронная и абсорбционная спектроскопия для определения состава поверхностных функциональных групп.

Основные результаты диссертации представлены в публикациях и докладах на научных конференциях, в том числе на международных. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Представленная к защите диссертационная работа соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (ред. от 02.08.2016), а ее автор Швидченко Александр Валерьевич заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 - физика конденсированного состояния, 02.00.04 - физическая химия.

22 марта 2018 г.

Ведущий научный сотрудник
группы Полимерных композиционных
материалов ИПХФ РАН,
доктор физ.-мат. наук

А.В. Крестинин

Крестинин Анатолий Васильевич
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Группы Полимерных композиционных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт Проблем Химической Физики РАН (ИПХФ РАН)
Почтовый адрес: проспект акад. Семенова, 1, г. Черноголовка,
Московская обл. 142432
Тел: 8-(49652) 21319
E-mail: kresti@icp.ac.ru

Подпись А.В. Крестинина удостоверяю.
Ученый секретарь ИПХФ РАН: дхн

Б.Л. Психа