

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 и 02.00.04 - Физическая химия.

Актуальность работы. Детонационный наноалмаз (ДНА) является углеродным наноматериалом, синтезируемым в промышленных масштабах. На данный момент существует несколько направлений промышленного использования ДНА: добавка в различные абразивные композиции; материал для упрочнения металлических покрытий, наносимых электрохимическими методами. Из перспективных применений можно отметить комплексы ДНА с металлами платиновой группы, которые могут стать основой для разработки электродов низкотемпературных топливных элементов и катализаторов окисления CO до CO₂. Также в последние годы в мире проявляется интерес к применению ДНА в различных областях биологии и медицины. Существуют несколько принципиальных способов использования ДНА в медицине: 1. *In vitro* — в качестве меток, внутриклеточных зондов и т.д.; 2. *In vivo* — в качестве средств диагностики, терапевтических агентов, носителей лекарственных веществ и т.д. После преодоления проблемы агрегации ДНА и создания коллоидных систем с первичными наноалмазными частицами со средним размером 5 нм наблюдается всплеск интереса к данному объекту по медицинским и биологическим направлениям. В связи с тем, что **цель данной работы** заключалась «в выяснении природы прочных связей между отдельными частицами ДНА в агрегатах, изучении влияния состава поверхностных функциональных групп частиц ДНА на их электроповерхностные свойства в гидрозолях и на устойчивость самих гидрозолей», актуальность работы не вызывает сомнений. В частности, лекарственные средства часто связывают с несущими частицами путем реакции аминогрупп с кислородсодержащими поверхностными группами, Определение количества и свойств таких групп на поверхности ДНА позволит описывать и предсказывать несущую способность наночастиц, способы высвобождения лекарственных средств и т.п.

Научная новизна. В диссертационной работе получены результаты исследования влияния термообработки в различных условиях (при разных температурах и в разных средах) на структуру агломератов ДНА и состав поверхностных функциональных групп частиц. Исходя из полученных данных был представлен механизм деагломерации ДНА до состояния первичных 5 нм алмазных частиц. В работе также проанализирована проблема корректного использования метода динамического рассеяния света для анализа размеров частиц в случае золь, содержащих частицы, сильно отличающиеся по размерам. При этом меньший размер частиц находится вблизи границы чувствительности метода. Получено выражение, позволяющее оценить пороговое соотношение масс частиц разных размеров, при котором происходит потеря сигнала от частиц меньшего размера. Проведены детальные исследования электроповерхностных свойств частиц ДНА в воде. Показано влияние рН и концентрации фонового электролита растворов на электроповерхностные свойства ДНА: поверхностный потенциал и поверхностный заряд частиц, концентрацию ионизированных функциональных групп, электрокинетический потенциал частиц. Информация о зависимости данных свойств ДНА от значения рН растворов, безусловно, окажется крайне актуальной и полезной при создании и тестировании композитов на основе ДНА в отраслях биомедицины.

Практическая значимость работы. Предложенный в работе метод деагломерации частиц ДНА позволяет получать водные коллоидные растворы с отдельными монокристаллическими частицами, имеющими смешанный состав ионогенных поверхностных функциональных групп. Анализ применимости метода динамического рассеяния света на примере смеси частиц ДНА разных размеров позволит избежать ошибочной интерпретации результатов измерения размеров частиц в золях. Изученные электроповерхностные свойства монокристаллических частиц ДНА в гидрозольях имеют большое практическое значение в биомедицинских исследованиях.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы как в фундаментальных научных исследованиях, так и в прикладных разработках в таких областях, как физика конденсированного состояния, физическая и коллоидная химия, ведущихся в Институте физики твердого тела РАН (Черноголовка Московская обл.), Институте кристаллографии РАН (Москва), Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург), Санкт-Петербургском Государственном

университете, РНЦ «Курчатовский институт» (Москва), Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и в других организациях, ведущих разработки в области углеродных наноматериалов.

Замечания и вопросы по работе:

1. В тексте диссертационной работы часто используется термин «свободные частицы», который не является общепринятым в данной области, вследствие этого не совсем ясно, что под этим термином подразумевал автор.
2. Для более убедительного доказательства деагломерации частиц, изложенной в Главе 3 п. 3.1, автору следовало бы продемонстрировать отдельные 4-5 нм частицы ДНА, к примеру, методами атомно-силовой микроскопии и/или просвечивающей электронной микроскопии.
3. В экспериментальной части, в пункте 2.1 (стр. 39), посвященному объекту исследования, указано, что одним из этапов получения зольей деагломерированных частиц ДНА является центрифугирование, которое используется для разделения частиц ДНА с размерами 4-5 нм от остаточных агломератов, размеры которых достигают нескольких сотен нанометров. Таким образом, возникает вполне резонный вопрос о целевом выходе конечной твердой фазы после центрифугирования. Какова ее массовая доля по отношению к массе наноалмаза в исходном золе (до его центрифугирования)? Зависит ли данная массовая доля от температуры и среды, в которой производят отжиг наноалмаза?
4. Часть работы Швидченко А.В. направлена на выяснение причины возникновения разницы в значениях поверхностного и электрокинетического потенциалов частиц ДНА в гидрозолье. Данная разница, по словам автора, связана с т.н. электростатическим связыванием противоионов с ионизированными поверхностными функциональными группами. Автору работы следовало бы сформулировать соответствующее положение, касающееся данного эффекта.
5. При формулировании практической значимости работы (стр. 6) содержится утверждение о возможности получения стабильных зольей ДНА в иных растворителях, причем этот вывод делается на основе изученных электроповерхностных свойств частиц ДНА в гидрозольях. По мнению оппонента это утверждение нуждается в дополнительном обосновании.

Сделанные выше замечания не умаляют научной и практической значимости диссертации, выполненной на высоком уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и защищаемые положения обоснованы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Результаты прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах с хорошим индексом цитирования, что является подтверждением того, что исследования проведены на мировом уровне.

Заключение. Таким образом, диссертация Швидченко Александра Валерьевича «Структура и свойства поверхности свободных частиц детонационного наноалмаза» полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям 01.04.07 – «физика конденсированного состояния» и 02.00.04 – «физическая химия», а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

03 апреля 2018 г.

Кандидат физ.-мат. наук,

Директор Отделения «Центр перспективных исследований» СПбПУ В. Козырев

Козырев Сергей Васильевич

кандидат физико-математических наук

директор Отделения «Центр перспективных исследований»

Федерального государственного автономного образовательного учреждения

высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Почтовый адрес: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

Тел.: +7 (812) 534-95-13

E-mail: kozyrev@spbcas.ru

Подпись С.В. Козырева удостоверяю.

Начальник Управления персонала ФГАОУ ВО «СПбПУ»

М.В. Пахомова