

ОТЗЫВ

официального оппонента Елецкого Александра Валентиновича
на диссертацию Гончаровой Елены Анатольевны
«Получение железосодержащих порошков фуллеренов и фуллеренолов, их
свойства и применение»
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные мате-
риалы.

Диссертация Гончаровой Е.А. посвящена разработке эффективных спо-
собов экстракции фуллеренов из углеродного конденсата, получаемого при
электродуговом испарении графита, и синтезу их производных.

Объемные углеродные молекулы являются очень интересным объектом
как для исследования, так и для использования в технике, электронике, био-
логии, медицине. Перспективно использование фуллеренов при выращива-
нии алмазных пленок на кремнеземе, синтезе эндоэдральных комплексов с
внедрением посторонних атомов внутрь углеродного каркаса, генерации ло-
вушек для локализации и нейтрализации свободных радикалов. Широкое
применение водорастворимые производные фуллеренов могут найти в био-
логических и медицинских приложениях. Однако использование таких мате-
риалов сдерживаются низкой экономической эффективностью технологий
получения самих фуллеренов и их производных. Актуальность темы диссер-
тации определяется остротой и практической значимостью вопросов синтеза,
экстракции и очистки фуллеренов. В этой связи тема, выбранная автором
диссертации, представляет, как научный, так и практический интерес, и на-
ходится в рамках современных научных представлений.

Основная идея диссертации заключается в разработке способа удаления
большой части углеродного материала конденсатов электродугового испаре-
ния графита за счет окисления кислородом воздуха в присутствии инициато-
ра низкотемпературного горения. При этом температура отжига недостаточна
для разложения фуллеренов.

Новыми научными результатами диссертации следует признать исследо-
вание низкотемпературного окисления фуллеренсодержащих углеродных
конденсатов, что дает возможность разложения аморфного углерода с удале-
нием до 80% исходного материала без потери фуллеренов. Ответственность
за термоокисление высокодисперсного углерода возложена на трис-
ацетилацетонат железа. Далее достаточно простыми методами проводится
гидроксילирование остатка, сконцентрировавшего фуллерены, с отделением

графита. Таким образом, экстракция фуллеренов проводится быстро и без использования ароматической органики.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, заключения, списка условных обозначений и списка литературы, включающего 130 наименований. Работа подвергнута достаточно широкой апробации на Международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах. Представленные материалы достаточно полно опубликованы в реферируемых журналах по списку ВАК (3 статьи). Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов физико-химического анализа и оригинальных взаимодополняющих методик эксперимента.

В главе I представлен обзор литературных источников, посвященных способам получения фуллеренов и металлофуллереновых аддуктов. Самым эффективным и распространенным методом синтеза фуллеренов является электродуговое испарение графитовых электродов. В этом методе наряду с фуллеренами различных масс возможно получение также наночастиц металлов, покрытых углеродной оболочкой. Особое внимание уделено полигидроксилированным фуллеренам – фуллеренолам. 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. Отмечено, что для термического поведения смесей детонационных наноалмазов (ДНА) с ацетилацетонатами металлов характерно беспламенное горение, что может быть использовано для их выделения из смеси с аморфным углеродом.

На основе проведенного анализа реферативных источников поставлена задача разработать методику выделения фуллеренов из углеродных конденсатов путем введения ацетилацетоната железа с последующим низкотемпературным окислением аморфного углерода в потоке воздуха. Гидроксилирование фуллеренов напрямую в концентрированном фуллеренсодержащем углеродном конденсате позволило бы исключить расходы, связанные с выделением фуллеренов и существенно сократить временные затраты.

Во второй главе приведены результаты получения и исследования состава фуллеренсодержащих углеродных конденсатов, образующихся при распылении графитовых электродов в электрической дуге высокочастотного диапазона. Осуществлено выделение C_{60} из смеси методом колоночной хроматографии. Методом жидкофазного окисления C_{60} концентрированной азотной кислотой с последующим гидролизом промежуточного полинитрофуллерена водой получен фуллеренол. Временные затраты на экстракцию фуллеренов из 2 г сажи составили более 12 часов, не менее 18 часов требует-

ся для осуществления реакции гидроксирования фуллерена с выходом конечного продукта 70 %. Был использован значительный объем органических растворителей для экстракции и разделения фуллереновой смеси.

Третьей главой посвящена вопросам взаимодействия фуллеренов с трис-ацетилацетонатом железа в термических реакциях. Наблюдается возгорание смесей при нагревании в воздушной среде при температуре существенно более низкой, чем температура термораспада комплекса. Показано, что в процессе возгорания и тления смесей наблюдается количественная конверсия трис-ацетилацетоната железа в магнетит и не происходит сублимации C_{60} или разрушения фуллеренового каркаса.

В четвертой главе реализовано получение фуллеренолов напрямую из после удаления большей части аморфного углерода в результате низкотемпературного отжига. При использовании углеродного конденсата, модифицированного железом, получены железосодержащие фуллеренолы. Проведены исследования свойств полученных материалов. Выполнены квантово-химические расчеты изомеров железосодержащих фуллеренолов.

В пятой главе представлены экспериментальные результаты медицинских исследования противоопухолевой и антиметастатической активности водорастворимых полигидроксированных фуллеренов. Наибольшее ингибирующее действие оказывают водорастворимые фуллеренолы $C_{60/70}(OH)_x$ (>18), содержащие в своем составе железо.

Гончаровой Е.А. определены условия низкотемпературного отжига углеродного конденсата. Наиболее значимыми результатами диссертации следует признать разработку и апробацию нового подхода к получению порошков фуллеренолов непосредственно из фуллеренсодержащего углеродного конденсата после термоокисления аморфного углерода с использованием трис-ацетилацетоната железа. Исследованы свойства полученных продуктов и предложены механизмы протекающих процессов. Работа хорошо структурирована, каждая глава завершается компактными выводами, достоверность экспериментальных данных не вызывает сомнения, обсуждение аргументировано.

По представленной диссертации имеется ряд замечаний:

1. Формулировка научной новизны диссертационной работы (с.4 автореферата, с.7 диссертации) вызывает большое количество вопросов. Указано, что «термический процесс взаимодействия порошковых смесей фуллеренсодержащего углеродного конденсата с трис-ацетилацетонатом железа протекает в режиме низкотемпературного термоокисления». Какой же компонент

из двух указанных является окислителем? Далее указано, что вышеуказанный процесс «позволяет осуществить газификацию аморфной компоненты углеродного конденсата без потери фуллеренов», т.е. фуллерены не участвуют в окислении, а аморфный углерод не указан среди исходных компонентов «термического процесса взаимодействия».

2. Автор вообще не любит кислород. Многократно упоминается термораспад, газификация, пиролиз, но не окисление. Кислород практически нигде не указан, как важнейший компонент реакции окисления. На с.67 термические реакции объявляются «твердофазными», хотя без кислорода в газовой фазе их протекание просто невозможно. То есть исследуемые реакции явным образом гетерофазные. Как может экзотермический эффект при 180°C соответствовать сублимации (с.68)? Только окисление в данной системе является экзотермическим процессом.

3. Автор говорит о «гомолитическом разрыве связи» в ацетилацетонатном комплексе (с.49 и далее). Но гомолитический разрыв характерен для ковалентной связи, а связь в комплексе с центральным ионом явно донорно-акцепторная, т.е. разрыв гетеролитический. Электронная пара не делится.

4. В методах исследования (с.5 автореферата) указан электронный микроскоп, но ни в автореферате, ни в диссертации не представлено ни одного электронного изображения. Использование ЭДС микроскопа для количественного анализа не вполне корректно, поскольку анализ проводится локально, а не по всему объему материала.

5. Не описана методика приготовления смесей фуллеренов, углеродного конденсата и железосодержащих углеродных конденсатов с триацетилацетонатом железа для термических исследований. Тогда как результат в данном случае существенно зависит от однородности и крупности изучаемого материала.

6. Есть ряд замечаний по оформлению работы. Прежде всего: вынесение на защиту результатов исследования бессмысленно. Результаты исследования есть вещь объективная и не могут быть защищены – они или есть или их нет. Защищаются зависимости, закономерности, методы и т.п., согласно Положению ВАК. Присутствует сбой нумерации рисунков (ссылок), начиная с Рис.4.17. Присутствуют досадные неточности в терминологии. Неправильности в оформлении литературных ссылок.

Отмеченные недостатки не меняют общей положительной оценки работы, не умаляют ее научных достоинств и высокой практической значимости. Гончаровой Е.А. проведена интересная экспериментальная работа. Диссертация

ция соответствует специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы. Представленная диссертация является законченным научным исследованием, в котором содержится решение, позволяющее повысить эффективность получения фуллеренов и их производных, что имеет существенное значение. Автореферат вполне отражает основное содержание диссертации и дает представление о достигнутых результатах.

По формальным признакам, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Гончарова Елена Анатольевна заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Профессор кафедры Общей физики и ядерного синтеза,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ",
доктор физико-математических наук, профессор

Елецкий Александр Валентинович

Подпись проф. А.В. Елецкого заверяю
Подпись _____
удостоверяю
заместитель начальника управления
по работе с персоналом
_____ Е.Ю. Баранова
04.05.2017

Почтовый адрес:

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14

Тел.: +7 495 362-70-01

E-mail: universe@mpei.ac.ru