

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации *Волкова Дмитрия Сергеевича* "Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.02 – «Аналитическая химия» и 02.00.04 – «Физическая химия»

Наноалмазы, получаемые в результате детонационного синтеза, так называемые детонационные наноалмазы (ДНА), в настоящее время являются коммерчески доступным материалом и находят широкое применение в различных областях – от химической технологии до медицины. Этот материал производится многими фирмами, как в нашей стране, так и за рубежом. Возможности использования ДНА тесно связаны с их геометрическими и структурными параметрами, а также с химическим составом. Если в области определения геометрических параметров и структурных исследований ДНА достигнут определенный прогресс, то изучение их химического состава находится на начальной стадии. В литературе известны отдельные подходы к определению состава некоторых типов ДНА, однако систематические исследования, выполненные с единых позиций, практически отсутствуют. Это существенно сдерживает использование наноалмазов.

Диссертация Д.С.Волкова посвящена разработке комплексного подхода к характеристике ДНА, включающего как определение размерных параметров, так и химический анализ этих материалов. Особую ценность представляет то, что работа выполнена на широком круге коммерчески доступных ДНА различных производителей.

Учитывая сказанное, считаю тему диссертации **актуальной**.

Практическая значимость рецензируемой работы обусловлена тем, что предложен единый комплексный подход к анализу ДНА, разработаны адекватные условия пробоподготовки, проведено определение примесного состава ДНА различных производителей.

Диссертация изложена на 238 стр. текста, состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, списка литературы и трех приложений.

Во введении (стр. 5-12) дана общая характеристика работы, сформулированы ее цель, научная новизна, практическая значимость, выносимые на защиту положения. Приведена информация об апробации работы и личном вкладе автора, а также список публикаций автора по теме диссертации (стр. 10-12). Глава 1 – литературный обзор, глава 2 посвящена описанию использованных материалов и оборудования, главы 3 – 7 являются оригинальными. В заключении (стр. 197-199) кратко сформулированы основные результаты диссертации, выводы по работе сформулированы отдельно на стр. 200-201. Список литературы (стр. 205-229) содержит 306 источников. В Приложении А (стр. 230-231) представлены характеристики исследованных коммерческих ДНА, в Приложении Б (стр. 232-236) приведены методики приготовления растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, генцианового фиолетового и ферроина, а также сравнение параметров градуировочных функций. В Приложении В (стр. 237-238) кратко изложены принципы работы анализатора дзета-потенциала частиц.

В обзоре литературы (глава 1, стр. 13-38) кратко рассмотрены вопросы синтеза ДНА, традиционные и перспективные области их применения, современные представления о строении алмазной наночастицы, процессы образования коллоидных растворов наноалмазов. Отдельное внимание уделено методам характеристики наноалмазов, в обзоре рассмотрены спектральные методы анализа, включающие атомную, молекулярную и электронную спектроскопию, рентгеновская дифрактометрия, радиочастотная спектроскопия, титриметрия и полярография.

В главе 2 (стр. 39-42) описаны материалы и оборудование, которые были общими для различных экспериментов в данной работе.

Глава 3 (стр. 43-67) посвящена изучению размерных параметров исследованных образцов ДНА. Проведено определение размеров частиц с использованием метода рентгеновской дифракции с использованием уравнения Шеррера и метода Вильямса-Холла, оценка размеров кристаллитов с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии. Проведены эксперименты по выделению фракции с минимальными размерами частиц с использованием центрифуги. Наиболее важный результат, полученный в данной части работы, состоит в том, что измерение

разницы температур плавления характеризует степень полидисперсности наноалмазов. Показано также, что только сочетание нескольких методов измерений размеров позволяет достаточно полно охарактеризовать геометрические параметры наноалмазов, в том числе и при значимой агрегации.

В главе 4 (стр. 68-116) диссертации приведены результаты определения неорганических примесей на поверхности наночастиц ДНА. Основным методом, использованным автором, – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) для обзорного анализа, непламенная пиролитическая атомно-абсорбционная спектроскопия для определения ртути и рентгенофлуоресцентный анализ для определения отдельных элементов (хлора, кремния). В этой главе представлены результаты сравнения различных способов пробоподготовки – прямого ввода суспензий ДПА, озоления и кислотной экстракции. Автором показано, что использование прямого ввода обладает рядом преимуществ. Предложенный набор из трех методов позволяет решить задачу определения примесного состава ДНА.

Глава 5 (стр. 117-153) посвящена разработке способов определения функциональных групп на поверхности наночастиц ДНА. Для этой цели автором применена ИК-спектроскопия однократно нарушенного полного внутреннего отражения. Обнаружены существенные спектральные отличия между исследованными образцами. Для расшифровки спектров (отнесения наблюдаемых полос к той или иной функциональной группе) применена обработка ДНА сильными кислотами, что вызвало определенную модификацию наблюдаемых ИК-спектров. Такого рода направленная химическая модификация позволила интерпретировать наблюдаемые полосы. Результаты этой главы следует рассматривать как начальный этап применения ИК-спектроскопии в анализе ДНА.

В главе 6 (стр. 154-177) приведены результаты разработки способов определения концентрации наноалмазов в водных растворах с применением спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии. Показана правомерность использования основного закона светопоглощения для данного класса объектов.

Глава 7 (стр. 178-196) содержит результаты определения размеров кластеров в растворах ДНА с использованием динамического светорассеяния, малоуглового рассеяния нейтронов и фототермической спектроскопии. Для измерений

дзета-потенциала использован метод доплеровской анемометрии с регистрацией сдвига фаз. Показано, что все использованные методы позволяют получить сопоставимые результаты. Установлены интересные физико-химические особенности в водных дисперсиях ДНА, в частности показано, что седиментационная и агрегативная устойчивости водных дисперсий промышленных ДНА слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.

В заключении (стр.197-199) дан обзор основных результатов и намечены направления дальнейших исследований.

Среди результатов диссертации считаю необходимым **особо выделить следующие:**

1. Результаты систематического исследования микропримесного состава ДНА с использованием ИСП-АЭС и рентгенофлуоресцентного анализа промышленно выпускаемых ДНА.

2. Возможность определения размеров кристаллитов и кластеров ДНА путем совместного использования методов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и динамического рассеяния света.

3. Демонстрация принципиальной возможности визуализации агрегатов и частиц ДНА с размером более 10 нм в водной дисперсии методом термолинзовой микроспектрометрии.

Все представленные автором диссертации научные результаты, защищаемые положения и рекомендации являются **новыми**.

Достоверность научных результатов, выводов и положений диссертации не вызывает сомнений. Достоверность результатов и выводов диссертации подтверждена сопоставлением данных, полученных методами, основанными на различных принципах, в ряде случаев измерением образцов, состав и гранулометрические характеристики которых были известны по процедуре изготовления, сопоставлением полученных результатов с литературными данными.

Автореферат диссертации правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Основные результаты диссертации опубликованы в ведущих научных изданиях Journal of Physical Chemistry C, Nanoscale, Carbon, Diamond and Related

Materials, Журнал аналитической химии. Результаты диссертации неоднократно докладывались на Российских и международных конференциях и хорошо известны специалистам.

В рецензируемой работе имеются некоторые **недостатки**.

1. Во многих случаях автор приводит результаты измерений геометрических параметров и химического анализа с доверительными интервалами (см., например, таблицу 4, стр. 55. таблицу 5, стр. 57, таблицу 6 стр. 61, таблицу 21 стр. 97). При этом совершенно неясно, что автор выбирает в качестве границ погрешности и какая это погрешность, какая доверительная вероятность использована при расчетах. Несмотря на большой объем диссертации, автор нигде не приводит алгоритма оценки погрешностей. В таблице 4, например, есть строка, соответствующая среднему значению размера области когерентного рассеяния, но как можно понять, – это среднее вычисляли по результатам, полученным различными способами, что некорректно. Нигде не приведены сведения о числе параллельных определений. На стр. 95 автор пишет, что ряд результатов был исключен, но критерии этого решения не приведены. На стр. 94 сказано, что относительная погрешность представленных данных в таблице 21 оценивается в 15%, но интервалы в самой таблице этой оценке не соответствуют.

2. На стр.104 диссертации автор справедливо отмечает, что существует проблема ненасыщенного слоя при определении тяжелых элементов в легких матрицах. В то же время во многих случаях можно было использовать линии более мягкого характеристического излучения: L-серии вместо K-серии, M-серии вместо L-серии, что способствовало бы улучшению метрологических характеристик метода.

Отмеченные недостатки носят частный характер, не затрагивают существа выносимых на защиту положений и не могут изменить общей высокой оценки работы.

Диссертация Д.С.Волкова представляет собой целостное научное исследование, которое **содержит решение актуальной задачи** - разработку комплексных подходов к характеристизации наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов.

Считаю, что по своему объему, актуальности, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Д.С. Волкова отвечает всем требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842.

Данная диссертация обосновано представлена по двум специальностям – 02.00.02 – аналитическая химия и 02.00.04 – физическая химия, поскольку часть защищаемых положений относится к первой специальности, а другая часть – ко второй.

Представленные в диссертации результаты относятся к следующим областям исследований, предусмотренных:

Паспортом специальности 02.00.02 – аналитическая химия:

2. методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др);

7. теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии;

и Паспортом специальности 02.00.04 – физическая химия:

4. теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;

11. физико-химические основы процессов химической технологии.

Автор работы – Дмитрий Сергеевич Волков - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по указанным специальностям.

**Официальный оппонент,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
заведующий лабораторией
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук» (ИОНХ РАН)**



М.Н.ФИЛИППОВ

12 мая 2015 г., г. Москва