

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Волкова Дмитрия Сергеевича

«Комплексные подходы к характеристике наноалмазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов»,

представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальностям

02.00.02 — аналитическая химия и 02.00.04 — физическая химия

Представленная на отзыв работа Д.С.Волкова посвящена химическому, фазовому и гранулометрическому анализу наноалмазов детонационного синтеза, которые, несомненно, представляют собой актуальный объект исследований фундаментального и прикладного характера в связи с их перспективными применениями в промышленности и в дальнейших исследованиях. В связи с этим необходима разработка подходов к методам их качественной оценке, методам их идентификации, методам оценки их химической, физиологической и экологической безопасности. Важно также определить, какие качества наноалмазов оказывают влияние на возможности их технического применения, например, в качестве компонента моторных масел. Специфика наноалмазов такова, что для решения задачи полной, достоверной и, самое главное, практически значимой оценки их качества требуется применять сочетание различных методов. Поэтому **актуальность** поставленной и решаемой в диссертационной работе Волкова Д.С. задачи не вызывает сомнений.

Отличие работы Волкова от имеющихся в литературе работ заключается в подходе к наноалмазам как к специфическому объекту анализа, который определил *научную новизну* полученных результатов.

Научная новизна проведенного исследования заключалась в следующих пунктах:

Разработаны условия прямого (путем распыления суспензии) ИСП–АЭС определения элементов в наноалмазах детонационного синтеза, а также пиролитического ААС определения Hg и оценке соответствующих метрологических характеристик.

Показано, что условия измерения порошков наноалмазов при помощи ИК-НПВО-спектроскопии обеспечивают воспроизводимые и характеристические спектры, что обеспечивает достоверную идентификацию большинства характеристических полос наноалмазов. Предложен подход к отнесению полос поглощения в спектрах наноалмазов в средней ИК-области, основанный на анализе спектров образцов после направленной химической модификации поверхности наноалмазов. Найдено, что воздействие на разные марки наноалмазов сильных кислот–окислителей в одинаковых условиях не приводит к образованию поверхности с одинаковым качественным и количественным составом функциональных групп.

Показано, что использование метода ДСК совместно с РД, ДСР и ПЭМ позволяет следить за изменением размера кристаллитов в порошках и кластерах в коллоидных растворах наноалмазов и установить корреляцию между размерами кристаллитов и кластеров. При помощи ультрацентрифугирования получены порошки наноалмазов с минимальным размером кристаллитов.

Установлено, что седиментационная и агрегативная устойчивость водных дисперсий промышленно выпускаемых наноалмазов слабо коррелируют с первичным размером кристаллитов.

Предложены условия определения субмикrogramмовых и микрограммовых количеств наноалмазов в водных дисперсиях методами спектрофотометрии и фототермической спектроскопии. Из данных фототермической (термолинзовой и оптоакустической) спектроскопии водных дисперсий наноалмазов в диапазоне 400–700 нм получены спектры поглощения с минимальным влиянием светорассеяния. Оценены возможности термолинзовой спектрометрии по одновременному определению количества наноалмазов (стационарный сигнал) на уровне 0.5 мкг/мл и определению

усредненного размера кластеров наноалмазов в водных дисперсиях (времяразрешенный сигнал).

Практическая значимость проведенного исследования заключалась в том, что на основании проделанной работы проведен многоэлементный анализ выборки промышленно выпускаемых образцов наноалмазов детонационного синтеза из 21 образца. Показано, что все марки наноалмазов характеризуются индивидуальным и разнообразным микроэлементным составом. Кроме того, предложены условия, обеспечивающие минимальное загрязнение наноалмазов за счет сорбции микроэлементов при проведении лабораторных испытаний и пробоподготовки, а также во время их промышленной очистки. Также предложены условия выделения фракции с наименьшим размером кристаллитов с помощью фракционирования на ультрацентрифуге.

Диссертация состоит из 238 страниц текста и включает 70 рисунков, 59 таблиц и список цитированной литературы из 306 наименований. По своей структуре работа состоит из Введения, семи глав, выводов и списка литературы. Первая глава содержит литературный обзор, посвященный различным подходам к химическому и фазовому составу наноалмазов и также отражает некоторые применения наноалмазов. Вторая глава (экспериментальная часть) содержит характеристику исследованных образцов наноалмазов, а также основную часть описания использованных инструментальных методов исследования. Третья глава содержит в основном данные рентгеновской дифракции о фазовом составе наноалмазов, которые обсуждаются в основном в терминах уравнения Шерера и приводит для сравнения данные, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что второй метод может использоваться для оценки размеров кристаллитов. Четвертая глава посвящена микропримесному составу наноалмазов, который определялся в основном методом ИСП-АЭС, РФС и ААС. В результате в наноалмазах обнаружено около 20 микропримесных элементов в концентрации порядка ppm. Отдельный раздел в указанной главе посвящен методам определения ртути. Пятая глава посвящена анализу наноалмазов методом ИК-спектроскопии. Сделаны попытки (иногда

очень удачные) отнесения полос поглощения в средней ИК-области к конкретным функциональным группам. Изучено влияние модификации поверхности наноалмазов действием кислот и окислителей на ИК-спектры. В шестой главе приведены результаты исследования коллоидных растворов наноалмазов в воде в основном методами оптоакустической спектроскопии и термолинзовой спектроскопии. Достоверно установлено, что поглощение света наноалмазами относится не к какой-либо форме светорассеяния, а именно к оптическому поглощению. Седьмая глава посвящена исследованию процессов агрегации наноалмазов в коллоидных растворах, в основном, методом динамического светорассеяния.

В работе для комплексной оценки качественных и количественных параметров наноалмазов использована большая часть арсенала физико-химических методов исследования. Автор работы применяет указанные методы адекватно и квалифицированно обсуждает полученные результаты.

Несмотря на видимые достоинства, работа вызывает ряд замечаний.

1. Поскольку существует задача идентификации партии наноалмазов, то автору следовало бы методами нечеткой логики или с помощью других методов сокращения размерностей разработать метод отнесения партии наноалмазов к продукции той или иной фирмы как по микропримесному составу, так и по ИК-спектрам (а, возможно, разработать смешанный параметр идентификации), как это делается в электронных языках или других многопараметрических анализаторах.
2. При модификации поверхности в данной работе (кстати, так же, как и в процитированной в данной диссертации работе Куликова, посвященной модификации поверхности наноалмазов) ни разу не была сделана попытка восстановить концевые группы (скажем, боргидридом в спирте). Это нетрудоемкая модификация, возможно, позволила бы сразу идентифицировать ряд поверхностных групп.
3. Автор не включил в диссертацию результаты своих опытов по влиянию дейтерирования поверхности наноалмазов на их ИК-спектры.

Между тем, это позволило бы четко различить поверхностные и подповерхностные группы, способные к протонному обмену.

4. В работе ничего не говорится о содержании азота в нанодиамазах, хотя это важнейший параметр. Вообще нет четко сформулированного критерия, как лучше всего идентифицировать факт наличия алмазной фазы.
5. Все исследования устойчивости коллоидных растворах выполнены на водных растворах, в то время как одно из наиболее важных применений – присадки к моторным маслам – требуют критериев устойчивости коллоидных растворов в углеводородах.
6. В работе, несмотря на в целом хороший язык и стиль, имеются отдельные неудачные выражения: «характеризация», «методология».

Высказанные замечания не повлияли на общую высокую оценку диссертационного исследования Волкова Д.С., а носят характер пожеланий.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в российских и зарубежных журналах и 14 тезисов докладов. Таким образом, работа в достаточной степени отражена в научной литературе. Автореферат полностью и правильно отражает содержание диссертации. Диссертационная работа Волкова Д.С. по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертация Волкова Д.С. «Комплексные подходы к характеристике нанодиамазов детонационного синтеза и их коллоидных растворов» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальностей 02.00.02 – Аналитическая химия и 02.00.04 – Физическая химия и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Волков Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям

02.00.02 – Аналитическая химия и 02.00.04 – Физическая химия.

Заместитель заведующего кафедрой аналитической химии

ФГБОУ ВПО “Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова”

(МИТХТ имени М.В. Ломоносова),

д.х.н., профессор кафедры. доцент

Н.К. Зайцев

подпись Н.К. Зайцева заверено
Ученый секретарь МИТХТ проф. Д.
/Ю.А. Зайцева/
13.05.2015

