

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

**Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Института геохимии и аналитической химии им.**

В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Владимир Пантелеймонович Колотов

12 мая 2015 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации Волкова Дмитрия Сергеевича «Комплексные подходы к характеристике алмазов 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

Развитие комплексных подходов к исследованию и анализу сложных объектов является одной из насущных задач аналитической химии. На сегодняшний день предложено множество методов разделения, исследования и анализа дисперсных материалов, однако ни один из них нельзя назвать универсальным, и только комплексное применение различных методов дает возможность получить ряд характеристик, определяющих свойства материалов, и провести контроль их качества. Наноалмазы детонационного синтеза представляют собой новый ультрадисперсный материал, использование которого весьма перспективно не только для технологических целей; наноалмазы привлекательны также для применения в биохимии и медицине. Совершенствование технологий синтеза и эффективное применение наноалмазов невозможны без надежного определения целого ряда их физико-химических свойств. Диссертационная работа Д.С. Волкова посвящена разработке подходов к оценке группы характеристик наноалмазов (элементного состава, функциональных групп на поверхности, размеров агрегатов и индивидуальных кристаллитов, седиментационной устойчивости водных дисперсий) и, бесспорно, является актуальной.

В литературном обзоре автором систематизированы и обобщены методы исследования и анализа наноалмазов. Показано, что несмотря на многочисленные работы, выполненные в данной области, до сих пор не предложено необходимого сочетания различных методов анализа и исследования, которые должны предоставлять наиболее значимую информацию о качественном и количественном составе наноалмазов.

В экспериментальной части для изучения 21-го промышленно выпускаемого образца наноалмазов Д.С. Волков использовал широкий спектр современных физических и физико-химических методов исследования и анализа: атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофлуоресцентную спектроскопию (РФС), инфракрасную спектроскопию (ИК), УФ-видимую спектроскопию, спектроскопию динамического светорассеяния (ДСР), термолинзовую спектроскопию (ТЛС), оптоакустическую спектроскопию (ОАС), рентгеновскую дифрактометрию (РД), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ).

Научной новизной отличаются следующие результаты.

С использованием нескольких методов элементного анализа (ИСП-АЭС, ААС, РФС) Д.С. Волковым впервые проведено систематическое изучение состава примесей в наноалмазах детонационного синтеза. Предложены условия прямого (путем распыления суспензии) ИСП-АЭС определения 68 элементов. Найдено, что большинство исследованных образцов наноалмазов отличаются довольно высокими содержаниями Fe, Na, Ca, Si; Cu, Al, S и Ti (>100 мкг/г). Также обнаружен ряд нехарактерных для углеродных материалов элементов, таких как Ag, Ce, Y, Hf, Zr и Hg.

Качественный анализ поверхности агрегатов ряда промышленно производимых наноалмазов проведен методом ИК-спектроскопии. Полосы поглощения соотнесены с поверхностными группами образцов при их модификации под действием сильных кислот-окислителей.

При исследовании водных коллоидных растворов наноалмазов показано, что методы ДСР, МУРН, термолинзовая микроспектрометрия (ТЛМ) и времяразрешенная термолинзовая спектрометрия позволяют получить сопоставимые по порядку величины среднего размера частиц. Показана принципиальная возможность визуализации агрегатов и частиц наноалмазов с размером более 10 нм в водной

дисперсии при помощи ТЛМ. Установлена корреляция между размерами частиц в порошках и агрегатами в приготовленных из них водных коллоидных растворов..

Предложенный комплексный подход к оценке широкого спектра характеристик промышленно производимых наноалмазов детонационного синтеза, несомненно, имеет практическую значимость. Кроме этого, диссертационная работа может послужить хорошим заделом для дальнейшего развития исследований в данной области.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

К работе имеется ряд замечаний.

1. Огромный объем экспериментального материала является как несомненным достоинством, так и недостатком работы – просто невозможно подробно обсудить и интерпретировать существенную часть полученных результатов в рамках кандидатской диссертации.
2. В литературном обзоре следовало бы упомянуть о проточном фракционировании в поперечном силовом поле и гибридных методах на его основе, которые являются весьма перспективными для характеристики различных коллоидных и твердых частиц, в том числе и наноалмазов.
3. Автор часто говорит о «растворении» наноалмазов при ультразвуковом воздействии. Что следует в данном случае подразумевать под «растворением», а что под «диспергированием»? Нет четкой грани между используемыми терминами.
4. При обсуждении представленных в таблице 6 результатов расчетов размеров кристаллитов надосадочных фракций наноалмазов RUDDM сделан вывод об уменьшении размеров кристаллитов при увеличении времени центрифугирования. Вывод неоднозначен, если сравнивать величины 3.6 ± 0.3 и 3.2 ± 0.3 нм.
5. В таблицах 6 и 7 приведены несколько отличающиеся величины размеров кристаллитов для одного и того же исходного образца наноалмазов RUDDM (3.7 ± 0.3 и 3.9 ± 0.3 нм). В чем причина?
6. Судя по микрофотографиям, представленным на рисунках 12a и 12b, различие в размерах наноструктур фракций образца RUDDM неочевидно.

7. Но очень понятно, как в спектрах динамического светорассеяния (ДСР) фракций наноалмазов RUDDM (рисунок 65) появились пики, соответствующие размерам 3 и 7 нм, которых на спектре исходного образца нет. Вывод о том, что «данные ДСР полностью коррелируют с ранее полученными: фракционирование агрегатов приводит к выделению частиц с меньшим размером кристаллитов» необоснован, поскольку по данным ДСР можно судить о размерах агрегатов, а не образующих их кристаллитов.

Высказанные замечания имеют частный характер и не снижают достоинств работы, которая по актуальности, новизне и достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ему искомой ученой степени по специальностям 02.00.02 – аналитическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН (протокол № 2 от 29 апреля 2015 г).

Зав. лабораторией концентрирования
профессор, член-корр. РАН

Борис Яковлевич Спиваков

Ведущий научный сотрудник
доктор химических наук

Петр Сергеевич Федотов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина 19

Телефон: 8 (499) 137-86-08; эл. почта: fedotov_ps@mail.ru; kolotov@geokh.ru

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РАН