

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
доктор геолого-минералогических
наук, профессор
Сергей Витальевич АННОНОВ



2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

- федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
на диссертационную работу
БАЙРАМУКОВА Виктора Юрьевича
«СТРУКТУРА ПИРОЛИЗАТОВ ДИФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Поиск эффективных способов инкапсулирования металлов в углеродные оболочки является задачей, актуальной для создания функциональных материалов для широкого ряда применений в энергетике, электронике, биомедицине и других областях науки и техники. В работе В. Ю. Байрамукова для эффективного решения поставленной задачи были использованы молекулярные прекурсоры с атомами металла, координированными органическими лигандами, и последующий пиролиз в инертной атмосфере. Данный подход позволяет получить углеродные матрицы с атомами металла, находящимися в наноразмерных пустотах или интеркалированными между углеродными слоями. Будучи защищенными от взаимодействия с окружающей средой углеродным слоем, инкапсулированные атомы или кластеры металлов сохраняют свои физико-химические свойства. А благодаря широкому выбору способа координации металла и органических лигандов, их состава, размера, данный метод позволяет получать пиролизаты с различными свойствами. Для создания подобных гибридных структур автору необходимо было решить ряд фундаментальных задач, включающих синтез и последующий анализ структуры полученных нанообъектов и исследование их физико-химических свойств.

В качестве прекурсоров в работе были рассмотрены соединения класса порфиринов – моно- и дифталоцианины редкоземельных элементов, актиноидов, а

также железа. Выбор обоснован высокой термической стабильностью данных металлоорганических молекул и многообразием способов координации металла и лигандов, что является востребованным в ядерной энергетике и биомедицине. Кроме того, данные материалы характеризуются высокой радиационной устойчивостью, могут служить гетерогенными катализаторами, прекурсорами для синтеза эндофуллеренов.

Отмеченное выше в совокупности определяет *актуальность* темы диссертации.

Диссертация В. Ю. Барамукова состоит из введения, пяти глав, заключения, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы (130 наименований). Работа изложена на 150 страницах текста, содержит 82 рисунка и 3 таблицы.

Во **введении** обосновывается выбор темы диссертационного исследования, определяется цель и задачи данной работы, формулируется авторское видение степени актуальности, новизны и практической значимости результатов, приводятся сведения об апробации работы на научных конференциях различного уровня, участии автора в научно-исследовательских проектах, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приводится довольно полный обзор литературных данных по строению и свойствам углеродных наноструктур с инкапсулированными металлами, в том числе углеродных структур, полученных пиролизом, описано современное состояние использования дифталоцианинов как прекурсоров для получения металл-углеродных структур с инкапсулированными атомами редкоземельных элементов и актиноидов. Параграф 1.5 подводит читателя к цели и задачам работы, четко сформулированным во Введении. Далее приведены теоретические основы используемых экспериментальных методов: инфракрасной (ИК) спектроскопии, электронной микроскопии (ЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), малоуглового рассеяния нейтронов, мёссбауэровской спектроскопии, обсуждается связь параметров, получаемых в экспериментах, с характеристиками исследуемых систем. Рассматриваются некоторые детали проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных.

Вторая глава названа «Объекты исследований и оборудование». В ней описана методика синтеза пиролизатов дифталоцианинов, приведены характеристики экспериментальных установок, используемых для исследования структуры и физико-химических свойств синтезированных материалов.

В **третьей главе** диссертации В. Ю. Байрамуква представлены результаты исследования пиролизатов моно- и дифталоцианинов металлов методами инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии. В § 3.1 представлены результаты исследования синтезированных структур методами ИК спектроскопии. Данный метод позволяет судить о наличии или отсутствии металла в составе молекул и вторичных углеродных структур. Проведенный автором комплекс исследований подтвердил, что в результате синтеза был получен дифталоцианин иттрия (YrC_2), который был впоследствии изучен методами ЭМ, АСМ и рассеяния нейтронов.

Далее в § 3.2 приведены результаты исследований структуры пиролизатов дифталоцианинов на субатомном уровне, выполненные методом просвечивающей электронной микроскопии. Автором впервые методом ЭМ были исследованы

пиролизаты дифталоцианинов и получена прямая визуализация картины распределения атомов и атомных кластеров внутри углеродной матрицы. Показано, что для синтезированных материалов как углеродная матрица, так и металл, инкорпорированный в нее, имеют два уровня организации, определяемых условиями пиролиза: при низкотемпературном пиролизе наблюдается образование наноразмерных разреженных кластеров металла неравномерно распределенных в аморфной углеродной матрице, тогда как при высокотемпературном пиролизе – металлические кластеры сегрегируют в кристаллиты α -У, а аморфная углеродная матрица переходит в графитоподобную. Автором сделано предположение, что аналогичные процессы структурирования будут наблюдаться и для других металлов-комплексобразователей дифталоцианинов.

В завершении главы 3 приведены результаты исследований пиролизата монофталоцианина железа (FePc). Применение методов ЭС и мёссбауэровской спектроскопии позволило автору показать, что в результате пиролиза FePc образуется целый ряд частиц α -Fe, γ -Fe, Fe₃C и фазы магнетита. На основании сопоставления исследования YPc₂ и FePc автором был сделан вывод, что строение исходной металлоорганической молекулы, а именно, как связан атом металла с лигандом (или лигандами), в существенной степени предопределяет характер структурных превращений при пиролизе.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования пиролизатов дифталоцианинов методом атомно-силовой микроскопии. Исследовалось влияние заданных температурных условий на структурные превращения, которые происходят с кристаллом дифталоцианина при его пиролизе. Автором было показано, что процесс пиролиза для дифталоцианинов, образованных различными металлами-комплексобразователями, протекает одинаково с деструкцией исходного кристалла и образованием аморфной фазы пиролизата.

Далее в работе было выполнено исследование фрактальных свойств структур YC_x и UC_x, полученных в результате пиролиза соответствующих дифталцианинов при разных температурах. Выявлены закономерности строения пиролизатов в диапазоне от десятка нанометров до десятка микрометров. На основе проведенных исследований автором высказано предположение о наличии корреляции между фрактальной размерностью пиролизатов и скоростью диффузии радионуклида сквозь углеродную матрицу.

Пятая глава посвящена исследованию пиролизатов дифталоцианинов методом малоуглового рассеяния нейтронов. Особое внимание было уделено влиянию времени отжига на стабильность структур, сформированных при разных условиях пиролиза. Проведено сопоставление данных малоуглового нейтронного рассеяния и атомно-силовой микроскопии.

Таким образом, по результатам выполненных исследований В. Ю. Байрамуковым были построены структурные модели и выявлены закономерности изменения структуры исследуемых композитных материалов в зависимости от температуры пиролиза. Следует отметить, что такого рода исследования были выполнены впервые, что особенно подчеркивает *новизну* данной работы.

Переходя к оценке диссертационной работы В. Ю. Байрамукова в целом, можно отметить следующее. В. Ю. Байрамуковым выполнено большое, цельное научное исследование в конкретном разделе физики конденсированного состояния, свидетельствующее о разносторонней квалификации автора. Высокий экспериментальный уровень выполнения работы *гарантируют надежность и достоверность* полученных результатов. Для обоснования выводов В. Ю. Байрамуков привлекает различные методы исследования (атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия, мёсбауэровская спектроскопия, малоугловое рассеяние нейтронов). Выбор методик, используемых в работе, является обоснованным и необходимым для решения поставленных задач. Автором получен большой объем *новых экспериментальных данных*. В работе В. Ю. Байрамукова исследован ряд пиролизатов металлов. Обнаружены закономерности влияния условий пиролиза и прекурсора на структуру и морфологию гибридных материалов - металлических кластеров, инкапсулированных в углеродные матрицы. Показано, что высокотемпературный пиролиз создает структуры с надежными барьерами для удержания тяжелых атомов. Последнее является весьма значимым, поскольку позволяет использовать углеродные матрицы в целях инкапсулирования нуклидов (актиноидов) и их длительного хранения. Все это свидетельствует о высокой значимости диссертации для *практических приложений*.

Перечисленное выше позволяет констатировать, что работа выполнена на *актуальную тему*, а полученные соискателем многочисленные результаты имеют *как научное, так практическое значение*.

Текст диссертационной записки составлен грамотным научным языком и производит положительное впечатление. Однако в результате ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) На стр. 128, автор отмечает, что для двух типов пиролизатов, YC_x и UC_x , «значения фрактальной размерности поверхности матрицы, найденные тремя методами, лежат в узком интервале 2.3-2.4». Однако в Таблице 3 значения фрактальной размерности приводятся без погрешности, что не позволяет оценить, насколько существенными являются различия в приведенных значениях.
- 2) Из текста диссертационной записки не вполне ясно, можно ли напрямую сопоставить результаты исследования фрактальных свойств структур пиролизатов, выполненных в Главе 4 и в Главе 5. Существует ли связь между фрактальной размерностью (Таблица 3) и показателями D_L и D_S (формула 47)?
- 3) В работе выполнено подробное исследование с дифталоцианина иттрия (YPC_2) и фталоцианина железа ($FePC$). В первом случае пиролиз приводит к появлению кластеров или кристаллитов иттрия, инкорпорированных в углеродную матрицу, тогда как в результате пиролиза фталоцианина железа было получено многообразие форм, как углерода, так и железосодержащих соединений. При этом автор делает вывод, что основное различие связано с формой прекурсора, которая, в свою очередь, определяется ковалентным радиусом металлического атома. Автор изучал атомы с существенно разным ковалентным радиусом (0.190 и 0.132 нм для Y и Fe, соответственно). С методологической точки зрения было

- бы интересно рассмотреть атом, для которого возможны обе формы, например, Pt, для которого ковалентный радиус равен 0.136 нм, что позволяет формировать как PtPc, так и PtPc₂. Это могло бы помочь в более четком разграничении влияния структуры исходного прекурсора и типа атома на продукты пиролиза.
- 4) В работе большое внимание уделено исследованию морфологии пиролизатов и структуре полученных металлических кластеров или кристаллитов, однако структура углеродных оболочек, формируемых вокруг металлических частиц, практически не исследована. Было бы полезно дополнить исследования экспериментами, выполненными с привлечением методов, позволяющих тестировать электронное состояние углерода, например, метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако данное замечание, как и предыдущее, носит скорее рекомендательный характер, и скорее указывает на возможные пути развития работы.
 - 5) Не вполне удачно сформулировано первое положение, выносимое на защиту: «Низкотемпературный пиролиз дифталоцианинов вызывает деструкцию с удалением легких атомов из молекул и за счет свободных связей углерода – формирование углеродных агрегатов с распределенными в них атомами металла, что превращает кристаллы дифталоцианинов в аморфные углеродные матрицы». Что подразумевается под «легкими» атомами, если в ходе пиролиза удаляются атомы водорода, азота и кислорода, а углерод остаётся?
 - 6) Следует отметить некоторую небрежность в оформлении текста диссертации и автореферата: не везде присутствует расшифровка используемых обозначений, в частности, для Рис. 76 и 77 не расшифровано, что отложено по осям; часто отсутствуют погрешности определения экспериментальных данных, или параметров, определенных из аппроксимации экспериментальных данных; в качестве разделителя между целой и дробной частью используется то точка, то запятая и т.д.

Однако вышеперечисленные замечания не меняют *положительной оценки* выполненной работы. Особенно следует отметить литературный обзор и список публикаций, свидетельствующие о высокой квалификации автора.

Не вызывает сомнения, что *результаты работы могут быть использованы* в научных и учебных организациях, проводящих научные изыскания в области исследования металлов инкапсулированных в углеродные матрицы и связанные с их применением в ядерной энергетике, биомедицине, фармакологии и др., например, в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт», Санкт-Петербургском государственном университете, Институте проблем химической физики РАН, Национальном исследовательском ядерном университете МИФИ, Институте биохимической физики РАН и др.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, апробированы на научных конференциях различного уровня и профиля, опубликованы в авторитетных научных журналах.

Автореферат полно отражает содержание диссертационной работы, а сама диссертация полностью соответствует заявленной специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Таким образом, диссертационная работа «Структура пиролизатов дифталоцианинов металлов» является законченным научным исследованием, полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым диссертациям, представленным на соискание степени кандидата наук, в том числе требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. Автор диссертации, Байрамуков Виктор Юрьевич, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа обсуждалась на научном семинаре кафедры ядерно-физических методов исследований физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета 01 ноября 2018 года (протокол № 10) и получила положительную оценку. Отзыв подготовлен кандидатом физико-математических наук, доцентом кафедры ядерно-физических методов исследований Шеляпиной Мариной Германовной.

Адрес организации:

Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург

Университетская наб., д. 7/9

Тел.: 324-12-58

Эл. почта: s.aplonov@spbu.ru

Веб-сайт: <http://spbu.ru>

Профессор кафедры

ядерно-физических методов исследований СПбГУ,

доктор физико-математических наук, профессор,

заслуженный деятель науки РФ

Тел. 428 46 43

Эл. почта: chizhik@nmr.phys.spbu.ru

В.И. Чижик

Доцент кафедры

ядерно-физических методов исследований СПбГУ,

кандидат физико-математических наук, доцент

Тел. 428-44-69

Эл. почта: marina.shelyapina@spbu.ru

М.Г. Шеляпина