



«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

Н.И. Прокопов

«3» июля 2019 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет»

на диссертационную работу Баскакова Арсения Олеговича

«Структурные, магнитные и электронные свойства нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе оксидов и карбидов железа», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация Баскакова Арсения посвящена исследованию физических свойств нанокompозитов типа «ядро-оболочка» на основе оксидов железа в золотой и углеродной оболочке, а также карбидов железа в углеродной оболочке. Поскольку магнитные и электронные свойства, а также структура таких нанокompозитов в значительной степени зависит от условий синтеза, в диссертационной работе также исследуются механизмы синтеза таких нанокompозитов (в том числе с помощью одностадийного термического пиролиза, а также синтез в условиях высоких давлений и температур). Возможность уточнить особенности механизма синтеза таких нанокompозитов, а также особенности их физико-химических свойств в зависимости от условий синтеза критически важно для получения нанокompозитов с заданными характеристиками. Причем спектр использования нанокompозитов типа «ядро-оболочка» весьма широк: от биомедицинских применений (в адресной доставке лекарств и гипертермии) до химических применений в катализе.

Научная новизна рассматриваемой работы заключается в следующем:

- Впервые обнаружен эффект взаимодействия оболочки и ядра в интерфейсном слое нанокompозитов типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ .
- Установлен механизм формирования нанокompозитов  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  и преобразования оксидов железа в ядре нанокompозитов под воздействием углеродной оболочки в образцах, полученных методом одностадийного термического разложения смеси нонагидрата нитрата железа-III, олеиновой кислоты и олеиламина. Впервые показано,



что с ростом температуры обработки, оксид железа в ядре нанокompозитов восстанавливается под действием углеродной оболочки по схеме  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Получены данные о структурных и магнитных свойствах нанокompозитов  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$ .

- Установлен механизм трансформации кристаллического ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  в нанокompозиты типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$  под воздействием высоких давлений и температур. Впервые показано, что трансформация ферроцена в нанокompозиты  $\text{Fe}_7\text{C}_3@\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$  при высоких давлениях проходит через промежуточную стадию с образованием перенасыщенного углеродом, аморфного карбида железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$ .
- Исследованы структурные свойства гексагональной модификации карбида железа h- $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в составе ядра нанокompозитов типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ , полученных в условиях высоких давлений и температур.
- Экспериментально определена относительная заселенность структурных позиций железа в гексагональной фазе h- $\text{Fe}_7\text{C}_3$  в составе нанокompозитов  $\text{Fe}_x\text{C}_y@\text{C}$ .

Диссертационную работа Баскакова А.О. изложена на 135 страницах и состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка литературы из 135 источников.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, её новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, приводится информация об апробации работы и личном вкладе автора.

В первой главе приведен литературный обзор способов получения нанокompозитов типа «ядро-оболочка», сравнение ядер на основе оксидов и карбидов железа таких нанокompозитов, а также обсуждаются способы характеристики подобных нанокompозитов. Уделено внимание мессбауэровской спектроскопии наночастиц оксидов и карбидов железа, их структурным свойствам. На основании литературного обзора сделаны выводы об актуальности темы исследования и об объектах исследования.

Во второй главе обсуждаются детали экспериментов по исследованию нанокompозитов (такие, как характеристики экспериментальных установок и их режимы работы). Особое внимание уделяется методам мессбауэровской и рамановской спектроскопии: приведены физические принципы, лежащие в основе этих методов, приборная база, а также программное обеспечение для анализа экспериментальных мессбауэровских спектров.

В третьей главе описываются результаты исследования нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ . Данные порошковой рентгеновской дифракции, а также электронной микроскопии и дифракции позволили подтвердить кристаллическую структуру нанокompозитов в том, что касается магнетитового ядра и золотой оболочки. Размер



наноконпозитов оказался около 15-20 нм. Рамановская спектроскопия подтвердила полное покрытие наноконпозитов золотой оболочкой. Особенно интересные результаты были получены с помощью мессбауэровской спектроскопии. Использование функции распределения сверхтонких магнитных полей для подгонки магнитных компонент мессбауэровских спектров позволило, сравнивая результаты для покрытых и непокрытых золотой оболочкой наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сделать выводы о влиянии золотой оболочки на магнитные свойства атомов железа в интерфейсной области наноконпозитов.

Четвертая глава посвящена исследованию превращений наноконпозитов типа «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{C}$  в пределах одностадийного термического пиролиза. Эволюция структурных свойств таких наноконпозитов была охарактеризована посредством порошковой рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, а также просвечивающей электронной микроскопии. Оказалось, что с ростом температуры синтеза, состав ядра наноконпозитов меняется от магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до вюстита  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , а углеродная оболочка аморфна. Размер наноконпозитов составляет 40-60 нм. Данные мессбауэровской спектроскопии позволили разделить фазовый состав железосодержащих ядер наноконпозитов и определить ионы железа в различных состояниях. Оказалось, что в магнетите присутствует компонента трёхвалентных ионов железа, находящихся в октаэдрической подрешетке  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , не участвующих в электронном обмене при температуре в 300 К. Эта компонента, соответствующая ионам железа, находящимся в приповерхностном слое наночастиц магнетита, убывает вместе с ростом количества вюстита в образце. На основе данных, полученных различными методами, автором была предложена модель трансформации наноконпозитов, заключающаяся в восстановлении магнетита до вюстита под действием углеродной оболочки.

В пятой главе обсуждаются особенности преобразования ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  в наноконпозиты типа «ядро-оболочка» на основе карбидов железа в углеродной оболочке. Комплекс таких методов как порошковая рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия позволили определить общую схему трансформации ферроцена: при 8 ГПа и ростом температуры обработки от 500 до 1600 °С в течении 20 секунд наноконпозиты увеличиваются в размерах от 20 до 150 нм, углеродная фаза становится менее дефектной, а карбиды железа преобразуются от  $\text{h-Fe}_7\text{C}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Мессбауэровская спектроскопия позволила идентифицировать различные карбиды железа и сделать выводы о механизме трансформации ферроцена. Оказалось, что при температуре 800 °С



и 8 ГПа ферроцен преобразуется в аморфный, перенасыщенный углеродом карбид железа  $Fe_{1-x}C_x$ , а затем при более высоких температурах обработки образуются нанокompозиты типа «ядро-оболочка» на основе кристаллических карбидов железа в углеродной оболочке, а также много свободного углерода.

В заключении сформулированы основные результаты проведенных исследований и сделаны выводы.

Автореферат корректно отражает содержание работы.

Практическая значимость работы достаточно велика за счет важности полученных исследований для управляемого синтеза нанокompозитов типа «ядро-оболочка» с заданными свойствами. Такие нанокompозиты имеют множество возможных применений как в биомедицинских, так и химико-технологических целях. Результаты диссертационной работы могут использоваться в таких организациях как Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" и Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук.

По диссертации Баскакова А.О. можно сделать следующие замечания:

1. В обзоре литературы (глава 1) слишком сжато изложена информация по известным механизмам синтеза нанокompозитов типа «ядро-оболочка», что затрудняет оценку результатов четвертой главы.
2. Предложенные автором механизмы превращения нанокompозитов могут быть не единственно возможными и про это следовало бы написать.

Отмеченные недостатки не снижают высокой ценности работы, не влияют на общее впечатление о работе и на положительную оценку.

Материал диссертации изложен последовательно, рисунки, графики и таблицы хорошо иллюстрируют содержание текста. Сформулированные выводы к каждой главе помогают целостно воспринимать материал. Диссертация представляет собой цельную научно-исследовательскую работу по актуальной тематике и обладает существенной практической значимостью.

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах. Результаты представлены на 6 различных международных конференциях.

Диссертационная работа Баскакова А.О. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальных задач, имеющих важное значение для

получения нанокomпозитов типа «ядро-оболочка» с заданными магнитными, электронными и структурными свойствами. Работа является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным согласно пунктам 9-14 раздела II Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 "О порядке присуждения ученых степеней", а ее автор, Баскаков Арсений Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доклад и отзыв по диссертационной работе Баскакова А.О. «Структурные, магнитные и электронные свойства нанокomпозитов типа «ядро-оболочка» на основе оксидов и карбидов железа» заслушаны и обсуждены на заседании семинара кафедры нанoeлектроники 01 июля 2019 года (протокол № 8).

Отзыв составил:

ведущий научный сотрудник кафедры нанoeлектроники,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

  
В.С. Покатилов

119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78

E-mail: [pokatilov@mirea.ru](mailto:pokatilov@mirea.ru)

Телефон +7 (499) 215-65-65

Заместитель заведующего кафедрой нанoeлектроники,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

  
А.Н. Юрасов

Ученый секретарь кафедры нанoeлектроники,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент

  
Л.Ю. Фетисов