

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ  
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА  
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 12.07.2023, № 22

О присуждении Яковлеву Илье Вадимовичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«<sup>59</sup>Со ЯМР спектроскопия во внутреннем поле функциональных материалов на основе наночастиц металлического кобальта»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 10 мая 2023 г., протокол № 13, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, Яковлев Илья Вадимович, 1994 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН). В 2022 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2015 года И. В. Яковлев работает в ИК СО РАН.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических методов исследования ИК СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Лапина Ольга Борисовна**, ведущий научный сотрудник группы твердотельной ЯМР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), г. Новосибирск.

*Официальные оппоненты:*

1. **Пискунов Юрий Владимирович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), г. Екатеринбург;

2. **Марьясов Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск; дали ***положительные отзывы*** на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ), в своём положительном заключении, подписанном профессором кафедры ядерно-физических методов исследования, доктором физико-математических наук Чижиком Владимиром Ивановичем и профессором кафедры ядерно-физических методов исследования, доктором физико-математических наук, Шеляпиной Мариной Германовной, утверждённом проректором по научной работе СПбГУ Микушевым Сергеем Владимировичем, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет

требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Яковлев И.В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

1. Необходимо отметить неудачную формулировку первого положения, выносимого на защиту: оно написано как перечень результатов (отсутствует потенциальная дискуссионность).
2. При описании экспериментов остаются неясными некоторые (иногда важные) вопросы. Например: 1) не ясно, вводились ли в спектрах квадратичные поправки от частоты; 2) не указано, производилась ли калибровка спектров по частоте (например, на рис. 3.3 спектры должны отличаться по частоте, то есть они явно совмещены); 3) каким методом и на каком этапе определялся весовой процент наночастиц кобальта в углеродных нанотрубках; 4) не обсуждается влияние присутствия оксида кобальта на спектр ЯМР  $^{59}\text{Co}$  в исследуемых образцах; 5) не обсуждается возможное влияние скин-эффекта при исследовании проводящих порошков Co и Zr; 6) нет информации о происхождении примесей железа в образцах порошков Co и Zr, а также возможно ли появление таких примесей при механохимической активации смесей (стр. 45) с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы оборудованной стальными барабанами и шарами.
3. Для подтверждения образования химической связи между атомами Co и поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было бы полезно применить метод РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).
4. Диссертация и автореферат написаны чётко, хорошим языком, однако имеются отдельные стилистические и терминологические погрешности.

Прежде всего, отметим, что в названии и в тексте используется термин «<sup>59</sup>Co ЯМР спектроскопия во внутреннем поле». Внутренние поля могут быть магнитного и электрического происхождения. Необходимо было подчеркнуть, что в исследовании рассматриваются эффекты, связанные с «внутренними магнитными полями». При обсуждении явления ЯМР в тексте неоднократно говорится о процессе поглощения радиочастотной энергии системой спинов, что некорректно для процессов свободной прецессии ядерной намагниченности и спинового эха, изучаемых в работе. Жаргонными выглядят термины «сверхтонкое поле» (стр. 21), «частота диполь-дипольного взаимодействия» (стр. 36) и др.

Соискатель имеет 13 научных работ (из них 5 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. 14 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. **Yakovlev I.V.** Stabilizing Effect of the Carbon Shell on Phase Transformation of the Nanocrystalline Alumina Particles / **Yakovlev I.V.**, Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Vedyagin A.A. //Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – № 5. – С. 4801-4806.
2. **Yakovlev I.V.** Effect of Carbon Coating on the Thermal Stability of Nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / **Yakovlev I.V.**, Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Lapina O.B., Bedilo A.F. //Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Т. 240. – С. 122135:1-5.
3. **Yakovlev I.V.** Superparamagnetic Behaviour of Metallic Co Nanoparticles According to Variable Temperature Magnetic Resonance / **Yakovlev I.V.**, Yakushkin S.S., Kazakova M.A., Trukhan S.N., Volkova Z.N., Gerashchenko A.P., Andreev A.S., Ishchenko A.V., Martyanov O.N., Lapina O.B., d’Espinoze de Lacaille J-B. //PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 2723-2730.

4. **Yakovlev I.V.** Formation of Metal-Oxide Nanocomposites with Highly Dispersed Co Particles from a Co-Zr Powder Blend by Mechanical Alloying and Hydrogen Treatment / **Yakovlev I.V.**, Tikhov S.F., Gerasimov E.Y., Kardash T.Y., Valeev K.R., Salanov A.N., Chesalov Y.A., Lapina O.B., Lomovskii O.I., Dudina D.V. //Materials. – 2023. – Т. 16. – С. 1074.
5. **Yakovlev I.V.** Crystal Plane Dependent Dispersion of Cobalt Metal on Metastable Aluminas / **Yakovlev I.V.**, Zaikovskii V.I., Kazakova M.A., Papulovskiy E.S., Lapina O.B., d'Espinose de Lacaillerie J-B. //Journal of Catalysis. – 2023. – Т. 421. – С. 210-220.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, из них 2 содержат замечания. Отзывы поступили от:

кандидата физико-математических наук **Гермова Александра Юрьевича**, старшего научного сотрудника лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН);

кандидата химических наук **Сковпина Ивана Владимировича**, научного сотрудника лаборатории магнитно-резонансной микротомографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН);

кандидата физико-математических наук **Гнездилова Олега Ивановича**, старшего научного сотрудника кафедры физики молекулярных систем Института физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (КФУ);

кандидата химических наук **Слободюка Арсения Борисовича**, заведующего лабораторией химической радиоспектроскопии Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН);

кандидата физико-математических наук **Романенко Константина Витальевича**, научного сотрудника лаборатории структуры и динамики методом магнитного резонанса Института излучения и материи Комиссариата Сакле по атомной и альтернативным видам энергии, Франция (LSDRM IRAMIS CEA Saclay);

В отзывах имеются следующие вопросы и замечания: (1) об уточнении размеров наночастиц кобальта, нанесённых на углеродные нанотрубки, с помощью альтернативных методов (Сковпин И. В.), (2) о варьировании времени обработки водородом механохимически активированных смесей Co и Zr (Сковпин И. В.), (3) о происхождении сигнала на частоте 213.5 МГц в спектрах  $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем магнитном поле (Сковпин И. В.), (4) о постановке задачи по получению оптимальных образцов для исследования переходов суперпарамагнетик-ферромагнетик (Слободюк А. Б.), (5) о выводе по метастабильным фазам оксида алюминия (Слободюк А. Б.), а также ряд замечаний технического и стилистического характера, касающихся некорректных формулировок (Слободюк А. Б.).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

**Пискунов Ю. В.:**

1. В параграфе 2.1 автор совершенно справедливо отмечает, что амплитуда сигнала спинового эха в ферромагнетике усилена в  $\eta$  раз по сравнению с сигналом в диамагнитных соединениях, причём значения этого коэффициента усиления на различных частотах могут значительно различаться. Таким образом, для получения количественной информации из спектра ЯМР необходимо выполнять его коррекцию по коэффициенту усиления, зависящего, вообще говоря, от частоты. Однако из текста диссертации не совсем понятно, как это производилось на практике. По

сути, для коррекции спектра нужно интенсивность спектра на каждой частоте умножить на поправочный коэффициент, который зависит от частоты. Можно ли этот поправочный коэффициент привести в виде формулы в явном виде? И сильно ли он зависит от частоты в тех диапазонах частот, которые использовались в работе?

2. ЯМР-сигнал  $^{59}\text{Co}$  в монокристаллических частицах кобальта, нанесенных на углеродные трубки, наблюдается на частотах 216.5 МГц (в ГЦК фазе) и 222 МГц (в ГПУ фазе) (рис. 3.3). ЯМР-сигнал  $^{59}\text{Co}$  в монокристаллических частицах кобальта, нанесенных на оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается на частотах 221 МГц и 226 МГц в ГЦК и ГПУ фазах соответственно (рис. 4.3). Разница в 4-5 МГц для кобальта, соответствующего одному и тому же типу решетки весьма существенна. Чем она обусловлена? Можно ли объяснить ее только различными размагничивающими полями или здесь имеются дополнительные причины?
3. В параграфе 5.4 обсуждается влияние на образцы  $\text{CoZr}$  их обработки водородом под высоким давлением. Автору удалось разделить вклады в ЯМР-спектр  $^{59}\text{Co}$  от монокристаллических и поликристаллических частиц, используя различие коэффициента усиления в них (см. скорректированный спектр рис. 5.9). Но, к сожалению, не приведены полные спектры  $^{59}\text{Co}$ , записанные при разных РЧ полях  $B_{\text{орт}}$ , оптимальных для монокристаллических и поликристаллических частиц, что являлось бы наиболее наглядной демонстрацией такого разделения.

А также технические замечания, касающиеся оформления диссертации.

**Марьясов А.Г.:**

1. Во введении в первом предложении на стр. 7 сказано «Методом  $^{59}\text{Co}$  во внутреннем поле ....» вместо «Методом  $^{59}\text{Co}$  ЯМР во внутреннем поле ....».
2. На стр. 28 введения во втором абзаце сказано «... анизотропия формы, обусловленная наличием размагничивающего поля», тогда как правильнее

будет «... анизотропия формы, приводящая к появлению размагничивающего поля».

3. В первом абзаце параграфа 2.6. на стр. 45 говорится о применении высокоэнергетической шаровой мельницы со стальными барабанами и шарами для активации смеси порошков металлов. **Вопрос:** возможен ли перенос атомов железа из стальных элементов мельницы на поверхность частиц кобальта в процессе такой активации?
4. На стр. 51 сказано, что интегрирование сигнала эха в частотной области приводит к исчезновению фонового сигнала от датчика. **Вопрос:** почему это происходит?
5. В первом абзаце на странице 64 сказано, что компоненты спектра аппроксимировались псевдо-Фойгтовой формой линии. Эта форма является сверткой гауссовского и лорцевского контуров. **Вопрос:** каковы были вклады этих контуров в итоговую форму линии?
6. На стр. 73 используется аббревиатура ОКР, не расшифрованная ни на месте появления, ни в списке сокращений. **Вопрос:** правильна ли будет расшифровка «область когерентного рассеяния»?
7. В тексте в нескольких местах используется жаргон, так на стр. 61 упоминается «распределение квадрупольных параметров» вместо «распределение параметров ядерного квадрупольного взаимодействия». Есть также некоторое количество опечаток.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Яковлева И. В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Яковлев И. В. заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».



*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области химической физики, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.*

***Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:***

- впервые экспериментально *продемонстрирована* применимость метода  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле для количественного описания распределения металлических частиц по объёму с использованием модели суперпарамагнетизма Нееля.

- *предложена* и проверена полуэмпирическая модель закрепления наночастиц кобальта на поверхности метастабильных модификаций оксида алюминия в зависимости от типа поверхностных гидроксильных групп носителя

- *обнаружено* уменьшение размеров частиц металлического кобальта при обработке механохимически активированной смеси порошков Co и Zr водородом под высоким давлением

***Теоретическая и практическая значимость исследования обоснована тем, что:***

$^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопия во внутреннем магнитном поле образца может быть использована в качестве объёмного (не локального) метода исследования распределения частиц по размеру в различных функциональных материалах, таких как гетерогенные катализаторы или покрытия для выборочного поглощения электромагнитного излучения, в которых размер частиц играет важную роль.

Полученные экспериментальные результаты позволяют более эффективно разрабатывать как нанесённые, так и массивные керамометаллические гетерогенные катализаторы с оптимальными физико-химическими свойствами.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила, что: сделанные выводы и полученные научные результаты основаны на квалифицированном применении современных методов твердотельной ЯМР спектроскопии. Полученные результаты согласованы между собой и литературными данными, а также подкреплены большим количеством данных, полученных с применением различных физико-химических методов исследования. Представленные в работе результаты, были опубликованы в рецензируемых международных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях со специалистами в области твердотельной ЯМР спектроскопии.

**Личный вклад соискателя** состоит в проведении экспериментов классической твердотельной ЯМР спектроскопии и  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле и обработке полученных данных. Соискатель активно участвовал в постановке научных задач, которые решались в данной работе, поиске и анализе литературных данных, анализе и обсуждении полученных результатов. Соискатель подготавливал тексты тезисов конференций и научных публикаций совместно с соавторами работ и научным руководителем, а также выступал с устными и стендовыми докладами на российских и международных конференциях.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 2 «структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях»). Соискатель Яковлев И. В. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания оппонентов и замечания, приведенные в отзыве

ведущей организации и отзывах на автореферат, дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 12 июля 2023 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи по определению размеров наночастиц кобальта и установлению влияния поверхности носителя на их строение методом  $^{59}\text{Co}$  ЯМР спектроскопии во внутреннем магнитном поле образца присудить Яковлеву Илье Вадимовичу учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 11 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 17, против присуждения ученой степени 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,  
д-р хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович.

14.07.2023 г.